

平成21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22年7月 8日	岡山
平成22年7月14日	東京
平成22年7月21日	大阪
平成22年7月26日	仙台
平成22年8月 3日	福岡

調査対象

基本精度管理調査

・模擬排水試料・・・共通試料1

C O D

全窒素(T-N)

硝酸性窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)

・廃棄物(ばいじん)試料・・・共通試料2

溶出試験 鉛(Pb)

銅(Cu)

カルシウム(Ca)

調査対象

高等精度管理調査

・廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類分析用)

……共通試料3

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(毒性等価係数)を乗じて算出

TEFはWHO/IPCS(2006)による

・模擬大気試料(揮発性有機化合物) ……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

追跡調査

高等精度管理調査：原則として、2か年の調査
前年度の結果を考慮して調査する

(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 鉛(Pb)

銅(Cu)

カルシウム(Ca)

(高等精度管理調査)

・廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類分析用)

……共通試料3

PCDDs及びPCDFs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)

試料

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)

ラクトースー水和物、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。

試料

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

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。

試料

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

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)
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(19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。

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)・・・共通試料4

・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

試料ガス中での安定性等を考慮し、添加しない

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原則として、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

測定回数は1～5回

複数回測定では、すべての結果を報告

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

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	6 3	6 2	9 8 . 4
	市	5 3	5 3	1 0 0 . 0
民間機関		4 0 6	3 9 9	9 8 . 3
合計		5 2 2	5 1 4	9 8 . 5

参加機関数と回答機関数

区分		共通試料 1 排水試料 (C O D 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	5 9	5 9 (6)	3 7	3 6 (2)
	市	5 0	5 0 (4)	3 5	3 4 (3)
民間機関		3 7 0	3 6 4 (1 7)	3 5 1	3 3 8 (1 3)
合計		4 7 9	4 7 3 (2 7)	4 2 3	4 0 8 (1 8)

(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

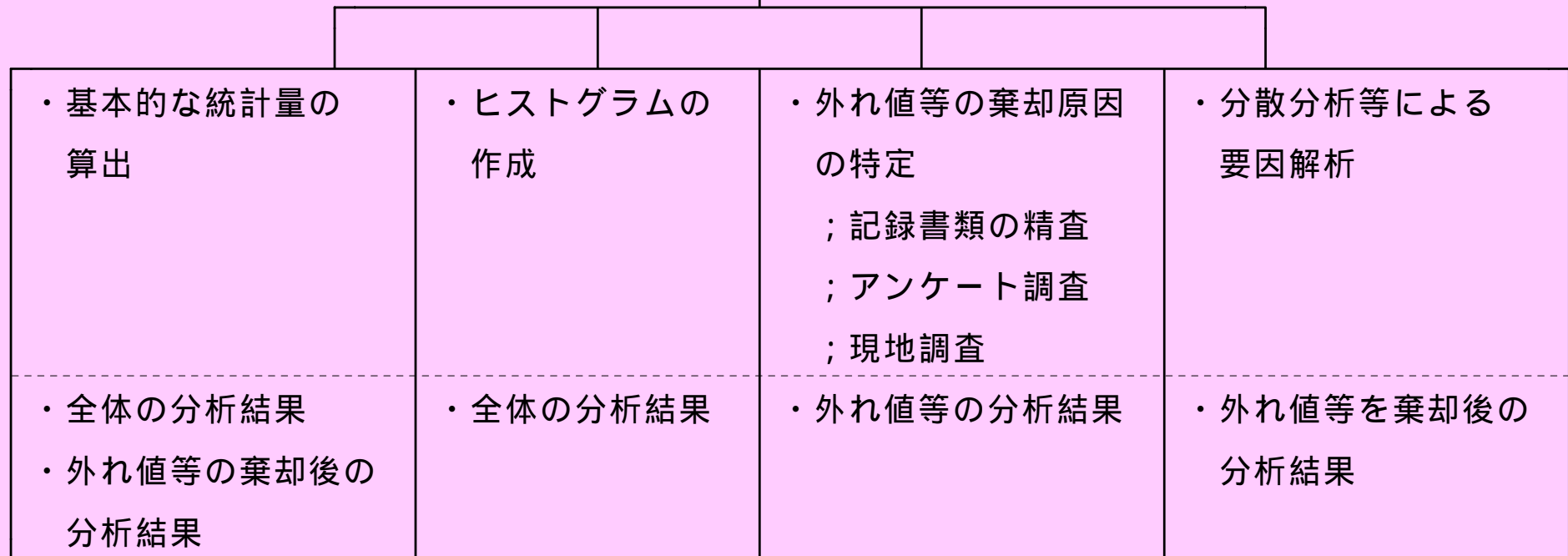
区分		共通試料 3 廃棄物(ばいじん)試料 (ダイオキシン類)		共通試料 4 大気試料 (揮発性有機化合物)	
		参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	1 9	1 7 (0)	3 5	3 3 (1)
	市	3	3 (0)	1 5	1 3 (1)
民間機関		1 0 7	1 0 4 (2)	3 7	3 5 (1)
合計		1 2 9	1 2 4 (2)	8 7	8 1 (3)

(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

分析結果の解析方法

(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)
分析結果(複数回分析している場合には平均値)に関する外れ値

分析結果の解析方法

(参考として) 室内測定精度からの外れ値について
基本精度管理調査で、3回の併行測定の結果が報告されている。

- ・「Cochranの方法」は、3個の分析結果の分散(ばらつき)の大きい場合に外れ値としている。
- ・現状では、3個の分析結果の分散(ばらつき)が大きくても、外れ値等としていない。
- ・H20における検討結果では(報告書に掲載)、Cochranの方法を適用しない(Cochranの方法は問題点が多い)。新たな検定方法などを検討する。
- ・H21においても検討
(検討結果を最後に概説)

分析結果の解析方法

(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

(4) 極端な分析結果(外れ値等)の棄却原因の解析

専門家による

記録書類(分析条件、クロマトグラム、検量線等)の精査

参加機関による

アンケート調査

参加機関と専門家による

(原因不明の場合希望により現地調査)

H21の現地調査 希望なし

H20の現地調査 5機関7項目

: 廃棄物(下水汚泥)中のほう素が4機関と多かった

分析結果の解析方法

(5) 要因別の解析・評価結果

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等による要因解析
(平均値の差の検定及び室間精度の違いの検定)

解析において取り上げる要因例

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 等

分析者の経験に関すること

昨年度分析の試料数、経験年数 等

室内測定に関すること

室内測定精度、室内測定回数 等

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 等

解析結果の評価等

解析結果

(1) 極端な分析結果(外れ値等)

本編第2章の1(2)に記載

(2) 基本的な統計量の算出

本編第2章の1(3)に記載

(3) ヒストグラムの作成

本編第2章の1(4)に記載

(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)

本編第2章の2

資料編第1部第1章～第4章の(4)及び(5)に記載

(5) 要因別の解析結果

本編第2章の2

資料編第1部第1章～第4章の(1)～(3)に記載

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

調査結果

模擬排水試料(COD等)

項目	回答機関数 A	外れ値 B	外れ値を除く		濃度 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 %			
COD	459	5	133 mg/L	5.5 %	- mg/L	0.011	-
全窒素	401	11	44.6 mg/L	4.9 %	45 mg/L	0.027	0.99
硝酸性窒素	400	12	24.3 mg/L	3.9 %	25 mg/L	0.030	0.97

平均値は設定値に近く、室間精度CVは5 %前後と良好である。

調査結果

廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験による重金属類)

項目	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 %			
鉛	389	15	10.4 mg/L	14.3 %	-	0.039	-
銅	329	16	0.0506 mg/L	37.8 %	-	0.049	-
カルシウム	334	10	6780 mg/L	6.5 %	-	0.030	-

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

調査結果

廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類:TEQ)

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

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。

調査結果

模擬大気試料(揮発性有機化合物)

(詳細項目)

項目	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 %			
ベンゼン	77	3	1.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	12.7 %	1.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.039	1.03
1,3-ブタジエン	76	2	0.241 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	14.0 %	0.248 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.026	0.97
トリメチルベンゼン類	42	2	1.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	34.3 %	1.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.048	0.98
CFC12	51	2	2.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	13.8 %	2.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.039	1.00

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、CV 10 % 台と良好である。

外れ値等の特定

これまでの外れ値等

- ・分析結果が、「ND等」で示されている。
- ・分析結果が、「Grubbsの方法(検定)」により両側確率5%で棄却される。
(複数回分析している場合には平均値を用いて検定)

検討事項

- ・基本精度管理調査で、3回の併行測定の結果が報告されていることから、
3個の分析結果のばらつきが大きい場合には外れ値とする
その方法を検討する

外れ値等の特定

H20における検討結果

今後の対応

H20より、Cochran検定を適用しない
新たな検定方法などを検討する
(室内精度に関する検定の実施の有無も含めて)

外れ値等の特定

H21における検討結果

Cochran検定に代わる新たな検定方法の検討

- ・ M検定
- ・ 予測尤度(よそくゆうど)による方法
- ・ その他

いずれの方法も、Cochran検定と同様に、3回の併行測定の結果のばらつきによる外れ値は、多数となる(室内精度CV%が小さい値でも外れ値となる)。

新たな方法の検討が必要

外れ値等の特定

H21における検討

公定法等における室内精度(室内繰り返し精度CV%)

JISに規定されている室内精度の例

分析項目	方法	繰り返し精度 CV%	備考
ふっ素 水銀 カドミウム	吸光光度法	3 ~ 10	JIS K 0102
	還元気化原子吸光法	4 ~ 20	
	フレイム原子吸光法	2 ~ 10	
	ICP発光分光分析法	2 ~ 10	
揮発性有機化合物 (ベンゼン等)	パージ & トラップ - GC/MS	10 ~ 20	JIS K 0125
	ヘッドスペース - GC/MS	10 ~ 20	
農薬 (チオベンカルブ等)	溶媒抽出 - GC/MS	10 ~ 20	JIS K 0128
	固相抽出 - GC/MS	10 ~ 20	
PCB	GC/ECD GC/MS	20	JIS K 0093

外れ値等の特定

H 2 1 における検討

公定法等における室内精度と
過去の調査における室内併行精度、室間精度)

JIS、過去の調査による精度の例

分析項目	試料等	精度 (CV%)	備考
ふっ素	JIS K 0102(排水)	室内繰り返し精度 (3 ~ 10)	JISの規定
	H19模擬排ガス吸収 液試料	室内併行精度 (4.3)	Cochranの限界相当値
		室間精度 (9.8)	外れ値棄却後の値
水銀	JIS K 0102(排水)	室内繰り返し精度 (4 ~ 20)	JISの規定
	H18土壌試料	室内併行精度 (11.2)	Cochranの限界相当値
		室間精度 (20.2)	外れ値棄却後の値

外れ値等の特定

H21における検討

外れ値の回答数例

- ・公定法等における室内精度を超える回答
- ・Cochran検定(分散を室内併行精度相当値に換算)による外れ値
- ・室内併行精度が室間精度を超える回答

室内精度の外れ値の回答数の例

方法	CV%の値 (外れ値の回答数)	
	ふっ素	水銀
JISの規定：室内精度を超える	CV10% (3)	CV20% (2)
Cochran：室内精度相当を超える	CV 4.3% (26)	CV11.2% (17)
Grubbsによる外れ値棄却後の室間精度を超える	CV 9.8% (3)	CV20.2% (2)

外れ値等の特定

H21における検討結果

基本精度管理調査で、3回の併行測定の結果が報告されていることから、3個の分析結果のばらつきが大きい場合には外れ値とする。

- ・JIS等の室内精度の規定(室内精度がCV10%又は20%等)を超える結果を外れ値とする。

- 項目、試料により JIS等の室内精度の規定がないこともあり、その都度、室内精度CV%の設定が必要である。本調査での項目・試料の多様性から設定が難しいことも想定される。

- ・Grubbsによる外れ値棄却後の室間精度を超える結果を外れ値とする
 - Grubbs検定による外れ値棄却後の室間精度の使用であり、その値は調査結果から算出でき、適用上の難しさはないと考えられる。

H22は、この方法を適用する予定である。