

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. 概要	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	3
2. 解析結果等	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	12
3. 総括評価・今後の課題	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	35
4. 質問と回答	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	43

1. 概要

調査対象 (本編3～7頁)

- 共通試料3: 模擬水質試料 (本編3、4頁)

揮発性有機化合物の所定量をミネラルウォーターに溶かし、100 mLガラス製瓶に約121 mLを入れ、配布用の模擬水質試料とした。

区分		分析対象項目等	添加濃度	備考
共通試料3	模擬水質試料	ジクロロメタン テトラクロロエチレン ベンゼン シス-1,2-ジクロロエチレン 1,4-ジオキサン	含まれている濃度	詳細項目
		トリクロロエチレン トランス-1,2-ジクロロエチレン 1,2-ジクロロエタン 四塩化炭素		参照項目

- 高等精度管理調査 (本編7頁): 1回以上5回以内の測定

- 分析対象項目 (詳細項目) (本編3頁)

- (1) ジクロロメタン
- (2) テトラクロロエチレン
- (3) ベンゼン
- (4) シス-1,2-ジクロロエチレン
- (5) 1,4-ジオキサン

分析方法(本編6頁)

分析方法(詳細項目)	ジクロロメタン シス-1,2-ジクロロエチレン ベンゼン	テトラクロロ エチレン	1,4-ジオキサン
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ 質量分析法	○1,2	○1,2	○1,2
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ 質量分析法	○1,2	○1,2	○1,2
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ (電子捕獲検出器)法		○1,2	
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ (水素炎イオン化検出器)法	○1,2		
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ (電子捕獲検出器)法		○1,2	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ (電子捕獲検出器)法		○1,2	

(注) 今回の調査では、キャリアーガスとして水素、窒素の使用も可とした。

○1: 環境庁告示第10号に規定する方法

○2: 環境庁告示第59号に規定する方法

- 今回の調査で採用された分析方法は、パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法及びヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法のみであった。

外れ値等により棄却した回答数等(本編11頁)

分析項目	回答数*1	棄却数*1			棄却率 %*2
		ND等	Grubbs	計	
ジクロロメタン	317	0	14	14	4.4
テトラクロロエチレン	324	1	11	12	3.7
ベンゼン	324	0	11	11	3.4
シス-1,2-ジクロロエチレン	322	0	14	14	4.4
1,4-ジオキサン	287	1	16	17	5.9
トリクロロエチレン	311	0	11	11	3.5
トランス-1,2-ジクロロエチレン	300	0	17	17	5.7
1,2-ジクロロエタン	306	1	11	12	3.9
四塩化炭素	302	2	8	10	3.3

*1: 回答数及び棄却数には解析対象外としたND等を含む。

*2: 棄却率=(棄却数÷回答数)×100

・1,4-ジオキサンの回答数が比較的少なかった

- 他項目とは別に標準液を調製する必要があると判断し、一斉分析を見送った可能性あり。

棄却限界値と棄却後の平均値 (本編11頁)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	外れ値等棄却後の 平均値(mg/L)
ジクロロメタン	0.00273	0.0107	0.00670
テトラクロロエチレン	0.000431	0.00272	0.00158
ベンゼン	0.000858	0.00407	0.00247
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.00511	0.0216	0.0133
1,4-ジオキサン	0.0114	0.0267	0.0190
トリクロロエチレン	0.000898	0.00381	0.00236
トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.00416	0.0183	0.0112
1,2-ジクロロエタン	0.000773	0.00241	0.00159
四塩化炭素	0.000151	0.00177	0.000958

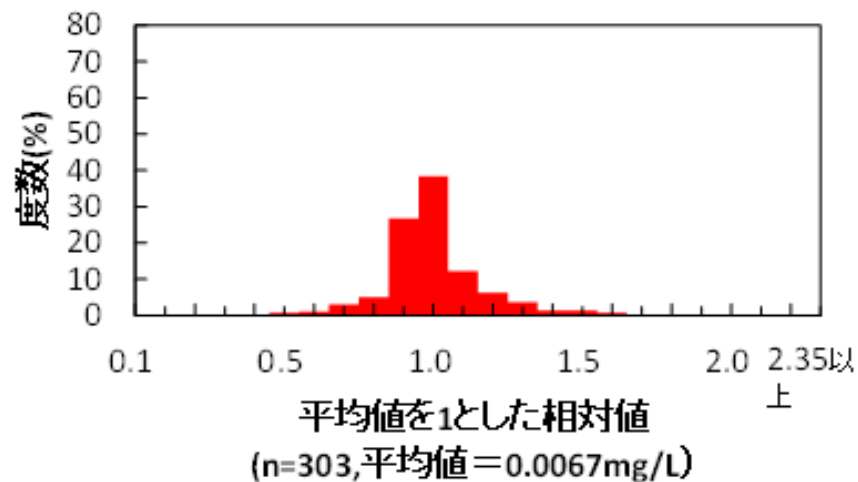
空間精度等 (本編13頁)

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	空間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	基準値等 (mg/L)
			SD (mg/L)	CV%				
ジクロロメタン	303	0.00670	0.00107	15.9	0.00315	0.0106	0.00658	0.02
テトラクロロエチレン	312	0.00158	0.000307	19.5	0.000745	0.00272	0.00155	0.01
ベンゼン	313	0.00247	0.000431	17.5	0.00118	0.00394	0.00245	0.01
シス-1,2-ジクロロエチレン	308	0.0133	0.00221	16.6	0.00651	0.0215	0.0131	0.04
1,4-ジオキサン	270	0.0190	0.00206	10.8	0.0134	0.0265	0.0191	0.05
トリクロロエチレン	300	0.00236	0.000392	16.6	0.00108	0.00376	0.00235	0.01
トランス-1,2-ジクロロエチレン	283	0.0112	0.00190	17.0	0.00490	0.0181	0.0109	0.04
1,2-ジクロロエタン	294	0.00159	0.000220	13.8	0.000823	0.00228	0.00158	0.004
四塩化炭素	292	0.000958	0.000217	22.7	0.000211	0.00174	0.000946	0.002

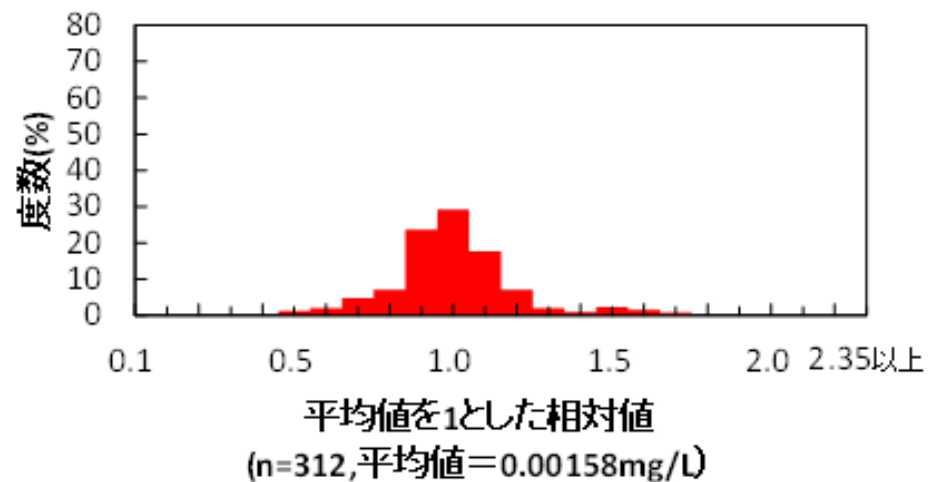
* :Grubbsの検定による棄却後のもの。分析結果が「ND等」であるものは含まない。

ヒストグラム (本編15頁)

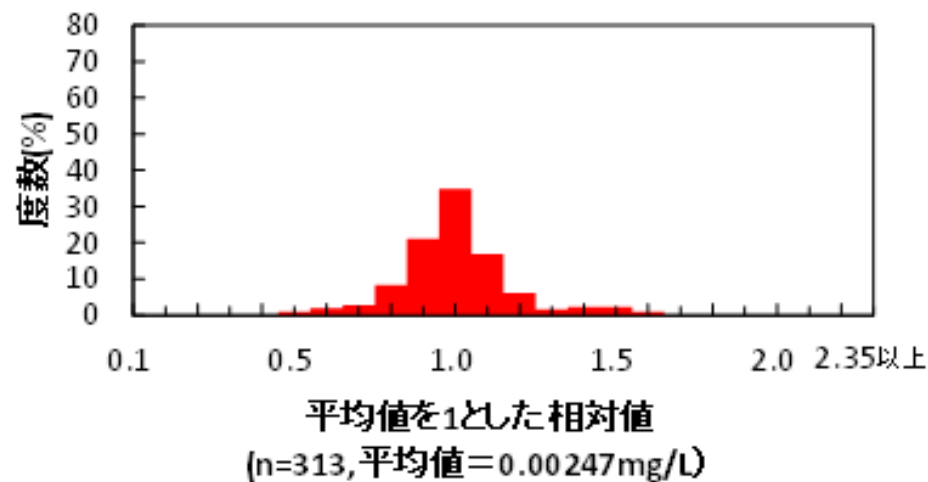
ジクロロメタン



テトラクロロエチレン

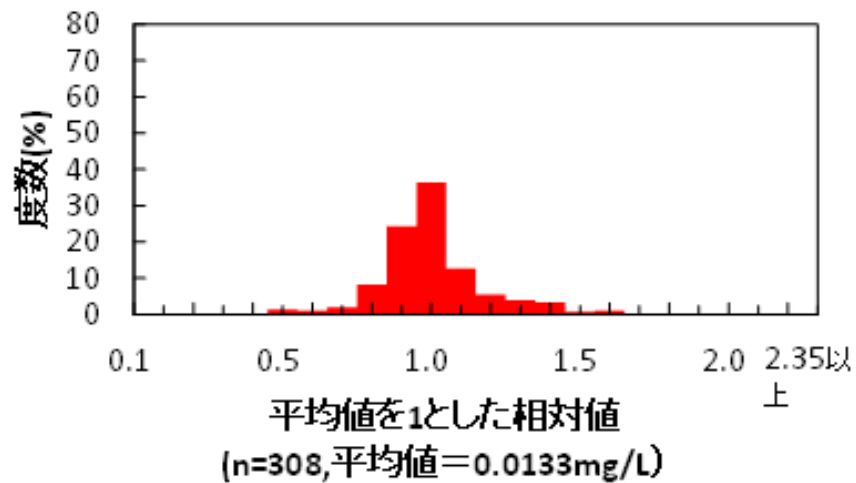


ベンゼン

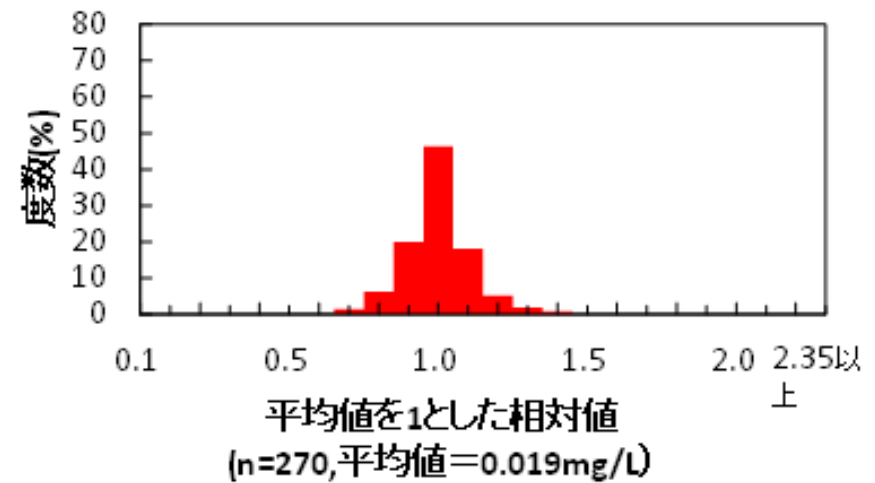


ヒストグラム (本編15頁)

シス-1,2-ジクロロエチレン

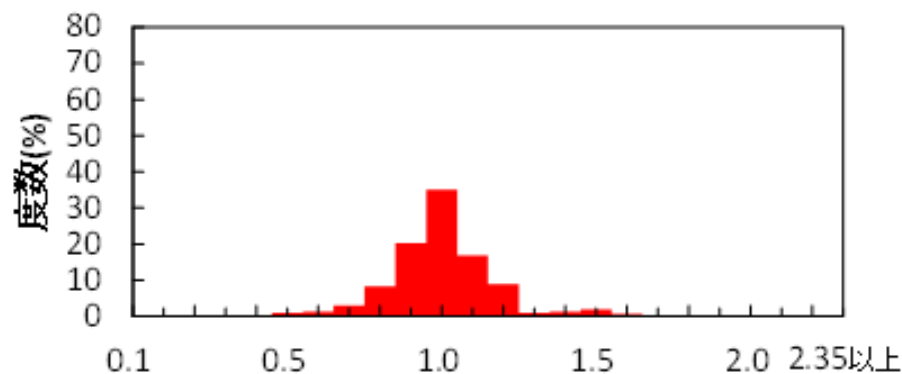


1,4-ジオキサン



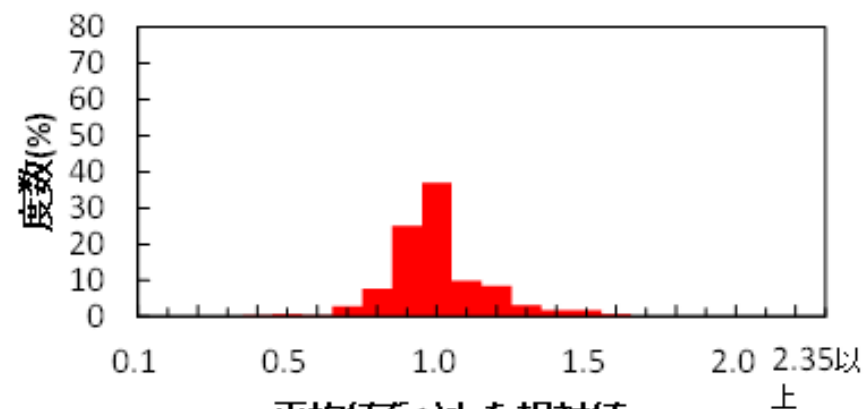
ヒストグラム (本編15頁)

トリクロロエチレン



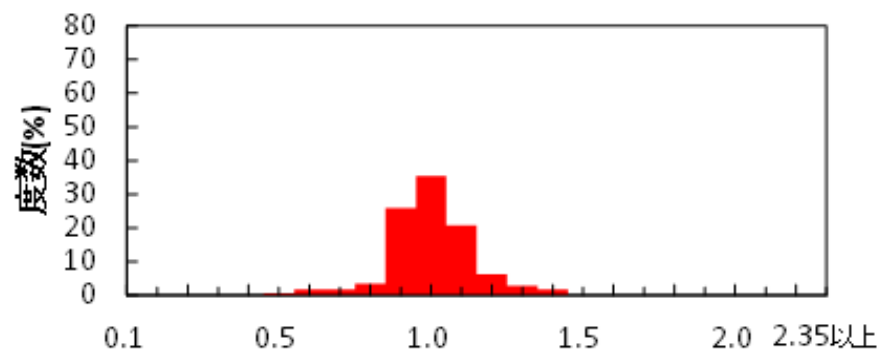
平均値を1とした相対値
(n=300, 平均値=0.00236mg/L)

トランス-1,2-ジクロロエチレン



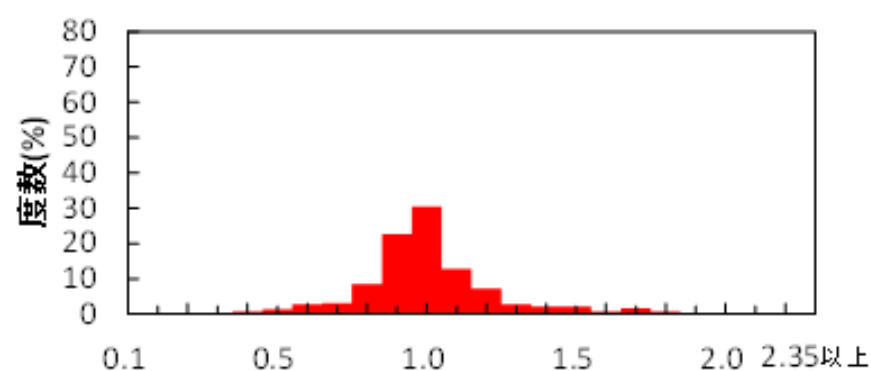
平均値を1とした相対値
(n=283, 平均値=0.0112mg/L)

1,2-ジクロロエタン



平均値を1とした相対値
(n=294, 平均値=0.00159mg/L)

四塩化炭素



平均値を1とした相対値
(n=292, 平均値=0.000958mg/L)

2. 解析結果等

外れ値の原因(ジクロロメタン) (本編71~73頁)

○外れ値等:14回答

- Grubbsで大きい値:14回答

○想定される原因

- 報告単位の誤り:7回答
 - mg/Lで回答するところμg/Lで回答したことが、Grubbsで大きい値となった原因と考えられる。
- 不適切な検量線:5回答
 - 「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」などがGrubbsで大きい値となった原因と考えられる。

外れ値の原因(テトラクロロエチレン) (本編80、81頁)

○外れ値:12回答

- ND等:1回答
- Grubbsで大きい値:11回答

○想定される原因

- 下限値の設定:1回答
 - テトラクロロエチレンの環境基準である0.01 mg/Lを検出下限に設定しており、報告値濃度はそれを下回ったためNDとして報告した。
- 報告単位の誤り:7回答
 - mg/Lで回答するところμg/Lで回答したことが、Grubbsで大きい値となった原因と考えられる。
- 検量線用標準液の揮発:3回答
 - 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が、Grubbsで大きい値となった原因と考えられる。

外れ値の原因(ベンゼン)(本編85、86頁)

○外れ値等:11回答

- Grubbsで大きい値:11回答

○想定される原因

- 報告単位の誤り:6回答
- mg/Lで回答するところμg/Lで回答したことが、Grubbsで大きい値となった原因と考えられる。

外れ値の原因(シス-1,2-ジクロロエチレン)

(本編90、91頁)

○外れ値等:14回答

- Grubbsで小さい値:2回答
- Grubbsで大きい値:12回答

○想定される原因

- 記入ミス:2回答
 - 報告欄の間違い、桁間違いによりGrubbsで小さい値となった。
- 報告単位の誤り:6回答
 - mg/Lで回答するところμg/Lで回答したことが、Grubbsで大きい値となった原因と考えられる。
- 不適切な検量線:5回答
 - 「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」「ある1点を外して作成した検量線」などがGrubbsで大きい値となった原因と考えられる。

外れ値の原因(1,4-ジオキサン)(本編93、94頁)

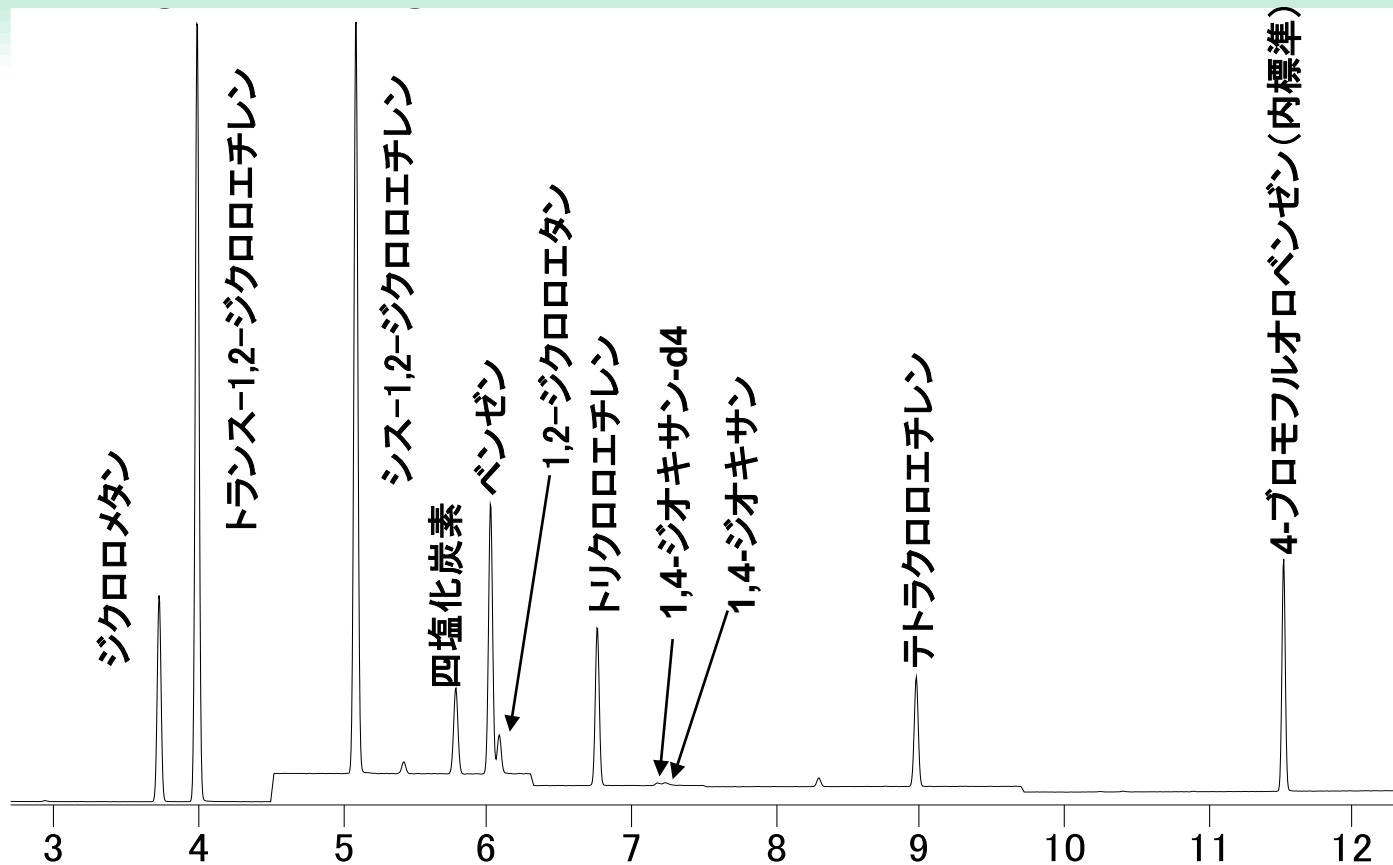
○外れ値等:17回答

- ND等:1回答
- Grubbsで小さい値:9回答
- Grubbsで大きい値:7回答

○想定される原因

- 下限値の設定:1回答
 - 1,4-ジオキサンの環境基準である0.05 mg/Lを検出下限に設定しており、報告値濃度はそれを下回ったためNDとして報告した。
- 報告単位の誤り:4回答
 - mg/Lで回答するところμg/Lで回答したことが、Grubbsで大きい値となった原因と考えられる。
- 不適切な検量線:5回答
 - 「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」検量線の範囲外での定量」などがGrubbsで小さい値やGrubbsで大きい値となった原因と考えられる。

クロマトグラム等の例



GC測定条件

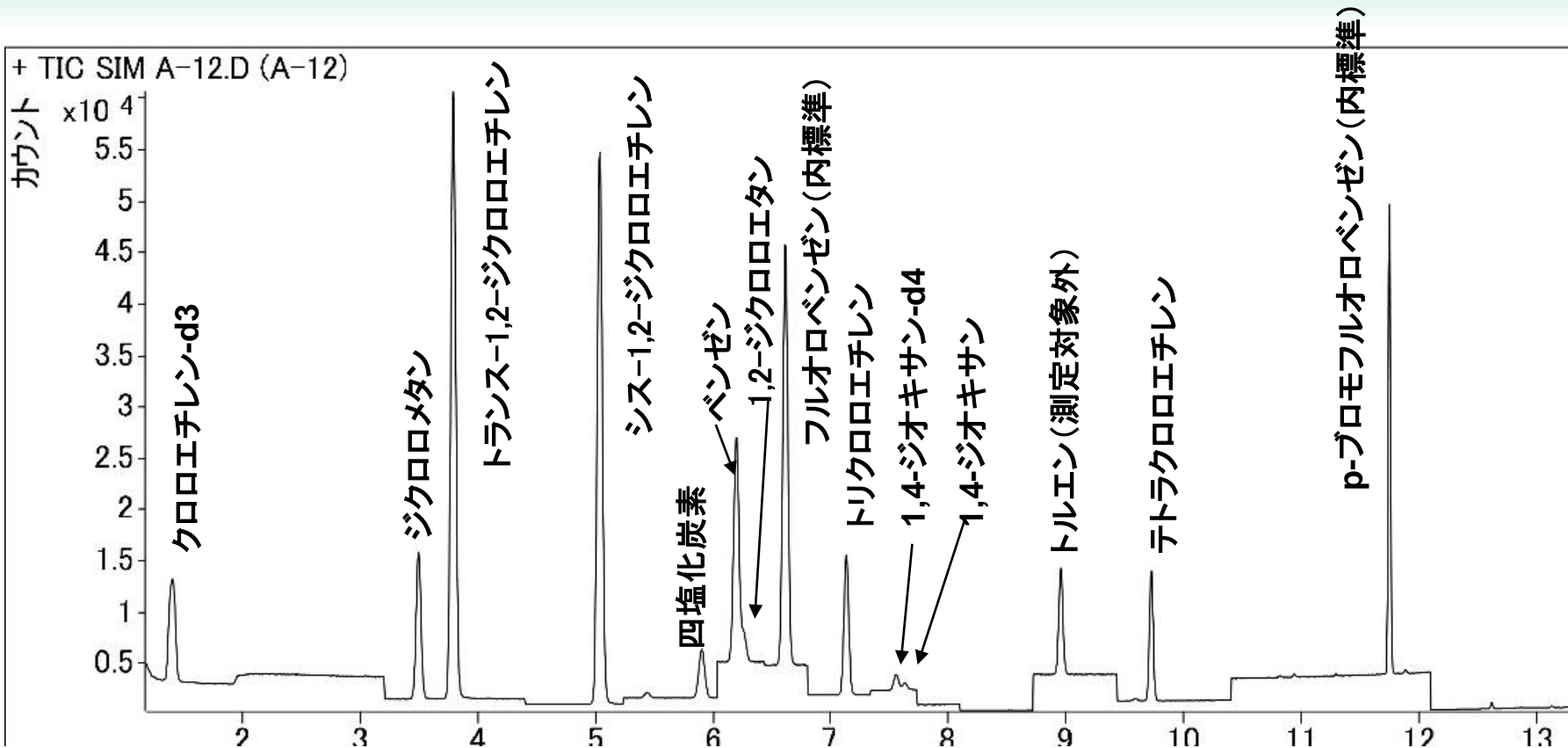
キャリアーガス: **ヘリウム**

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

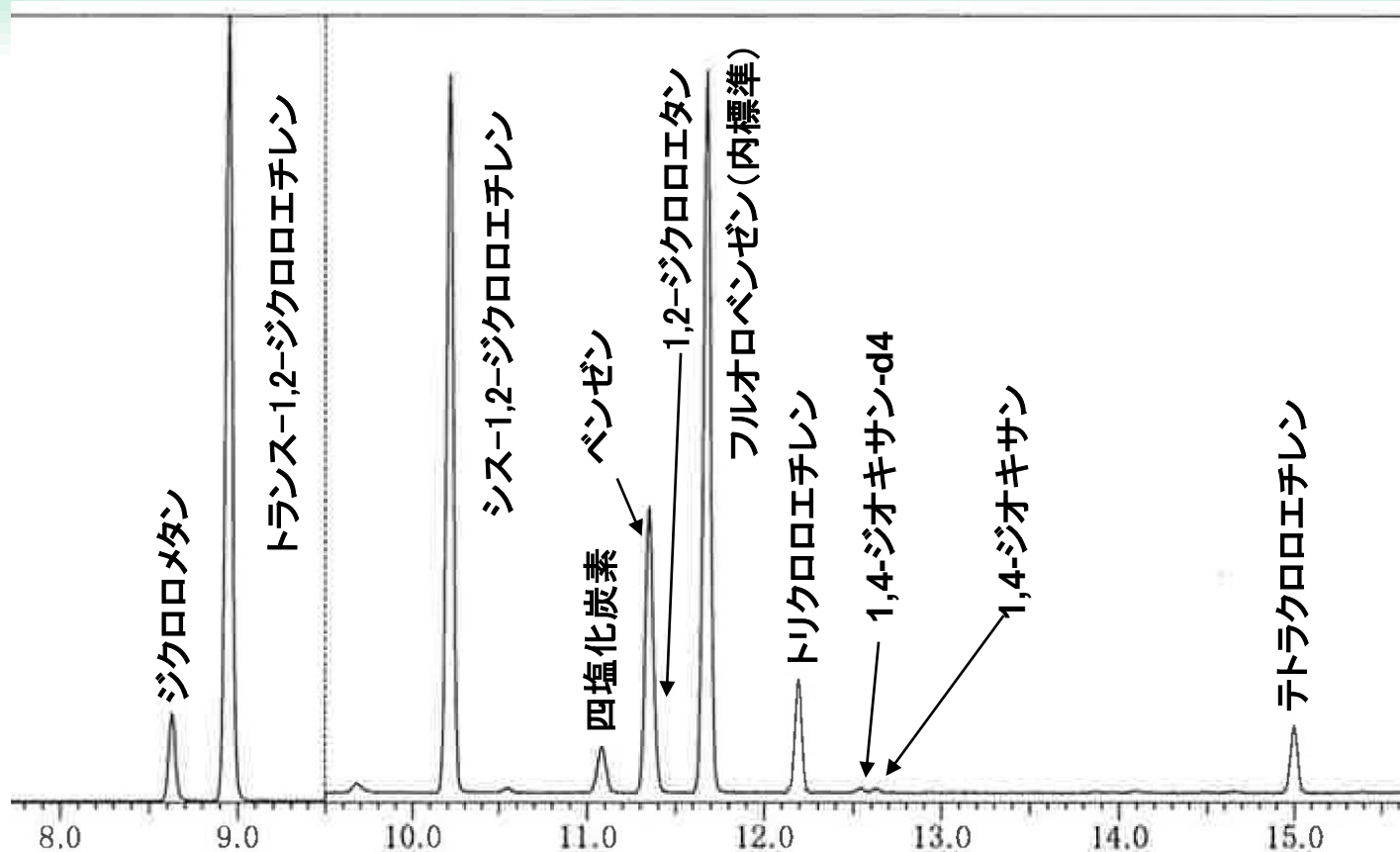
キャリアーガス: **水素**

カラム: CP7410(0.20 mm × 25 m, 1.12 μm)

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**

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 (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CVI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

○国際的な認証等の取得-1. ISO 9001～9003

- ・ 室間精度CV: 全ての項目について「有り」の水準で室間精度が小さい。

(例:ジクロロメタン)

国際的な認証等の取得-1. ISO 9001～9003	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 有り	126	0.00667	0.000868	13.0
2. 無し	173	0.00671	0.00120	17.9

(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

○国際的な認証等の取得-2. ISO 9001～9003

- ・ 室間精度CV: ジクロロメタンを除く4項目について「有り」の水準で室間精度が小さい。

(例:テトラクロロエチレン)

国際的な認証等の取得-2. ISO/IEC 17025(ガイド25)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 有り	82	0.00157	0.000217	13.8
2. 無し	224	0.00157	0.000323	20.5

(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

○分析(主)担当者以外の分析結果の確認

- 室間精度CV: ジクロロメタンを除く4項目について「有り」の水準で室間精度が小さい。
- 分析(主)担当者以外の分析結果の確認が実施されることが望ましい。

(例:ベンゼン)

分析(主)担当者以外の分析結果の確認	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 有り	262	0.00246	0.000408	16.6
2. 無し	48	0.00249	0.000517	20.8

(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

○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。今回の結果ではミネラルウォーターが最も室間精度CVが小さい結果となった。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: 1,4-ジオキサンを除く4項目について5 mL以上の水準で大きい。

(例:ベンゼン)

ヘッドスペース条件-ループ方式-ループ体積(mL)	回答数	平均値(mg/L)	室間精度SD(mg/L)	室間精度CV%
1. 1未満	2	0.00275	-	-
2. 1以上2未満	118	0.00243	0.000398	16.3
3. 2以上5未満	17	0.00241	0.000469	19.5
4. 5以上	5	0.00235	0.000842	35.9

(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:2と4

要因別の解析

○GCカラム内径

- 室間精度CV: テトラクロロエチレン及び1,4-ジオキサンを除く3項目について0.32 mmの水準で大きい。
- 内径が細かいカラム: ピーク分離能が向上する。
内径が太いカラム: 試料負荷量を多くできる。
- 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。

(例: ジクロロメタン)

GC条件-カラム-内径(mm)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.18	15	0.00652	0.000831	12.8
2. 0.2	63	0.00652	0.000904	13.9
3. 0.25	92	0.00663	0.000820	12.4
4. 0.32	129	0.00683	0.00125	18.3

(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: 2と4、3と4

要因別の解析

○GCカラム膜厚

- 室間精度CV: テトラクロロエチレンを除く4項目について1.8 μm の水準で大きい。
- 膜厚が薄いカラム: ピーク分離能が向上する。
膜厚が厚いカラム: 試料負荷量を多くできる。低沸点化合物はピーク分離能が向上する。

(例: ベンゼン)

GC条件-カラム-膜厚(μm)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.25	3	0.00282	0.000525	18.6
2. 1及び1.12	134	0.00242	0.000348	14.4
3. 1.4及び1.5	56	0.00246	0.000350	14.2
4. 1.8	108	0.00249	0.000518	20.8
5. 3	4	0.00270	0.000644	23.8

(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: 2と4、3と4

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

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(ジクロロメタン) (本編78頁)

○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、H.28、H.29の結果を比較：
濃度レベルは異なるが、室間精度CVがほぼ同じ値。
- 分析精度に大きな違いはないと考えられる。

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD	CV%
H06年度	模擬河川水	299	0.0105	0.00309	29.4
H07年度	模擬排水	372	0.112	0.0325	29
H28年度	模擬水質	303	0.0121	0.0019	15.7
H29年度	模擬水質	352	0.00195	0.000297	15.2
R05年度	模擬水質	303	0.00670	0.00107	15.9

過去の結果との比較(テトラクロロエチレン)(本編83頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 今回の調査結果はH.29に実施した調査結果とほぼ同じ平均値。
- 室間精度CVは、H.29の調査結果と比べるとやや大きな値。
- これ以前に実施した模擬排水試料と比べると、今回の方が低濃度であるにもかかわらず室間精度CVは同等。

➤ 分析精度には大きな違いはないと考えられる。

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD	CV%
H02年度	模擬排水	283	0.147	0.0248	16.9
H06年度	模擬河川水	369	0.00490	0.00169	34.5
H07年度	模擬排水	412	0.0351	0.00899	25.6
H29年度	模擬水質	281	0.00156	0.000237	15.2
R05年度	模擬水質	312	0.00158	0.000307	19.5

過去の結果との比較(ベンゼン) (本編89頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 室間精度CV: 今回の結果は、H.29に実施した模擬水質試料の結果よりもやや大きな値。

➤ 精度はほぼ同等であると考えられる。

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD	CV%
H29年度	模擬水質	288	0.00173	0.000233	13.5
R05年度	模擬水質	313	0.00247	0.000431	17.5

過去の結果との比較(シス-1,2-ジクロロエチレン)

(本編92頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 今回の調査の方が約3倍高濃度であったが、空間精度CVは若干大きくなった。
- 試料中のVOCはパーティック・トラップ法・ヘッドスペース法は自動化が進んでおり、人の差が出にくい測定と考えられる。
- 当該項目は、日常的に測定している項目の1つであると考えられ、多くの分析機関では問題なく測定されていたと考えられる。

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	空間精度	
				SD	CV%
H29年度	模擬水質	338	0.00449	0.000626	13.9
R05年度	模擬水質	308	0.0133	0.00221	16.6

過去の結果との比較(1,4-ジオキサン) (本編95頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 過去2回と比べると、濃度もほぼ同レベル。
- マトリックスも複雑ではなかったことから、室間精度CVもほぼ同レベルであった。

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

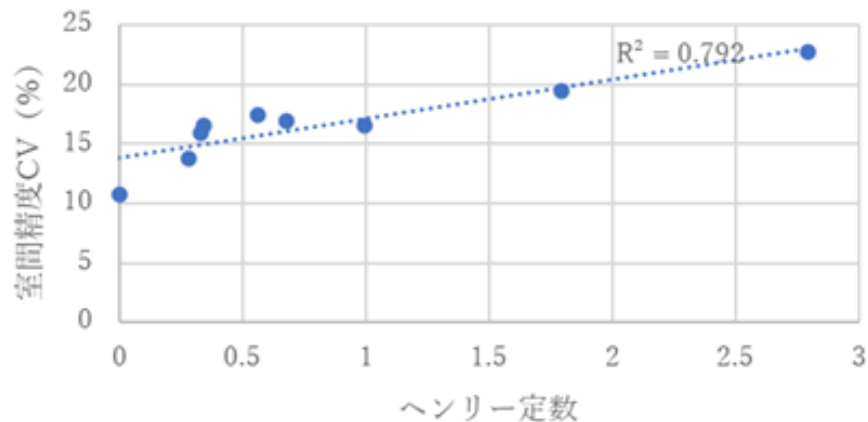
物質	分子量	水溶解度 (mg/L)	蒸気圧 (kPa)	ヘンリー定数 (kPa・m ³ /mol)	ヘンリー定数/ 分子量 ^{0.5}	室間精度 CV(%)
ジクロロメタン	84.93	13000	58.0	0.329	0.0357	15.9
テトラクロロエチレン	165.83	206	2.47	1.79	0.139	19.5
ベンゼン	78.12	1790	12.6	0.562	0.0636	17.5
シス-1,2-ジクロロエチレン	96.94	3500	28.7	0.341	0.0347	16.6
1,4-ジオキサン	88.11	1000000	5.08	0.000486	0.0000518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

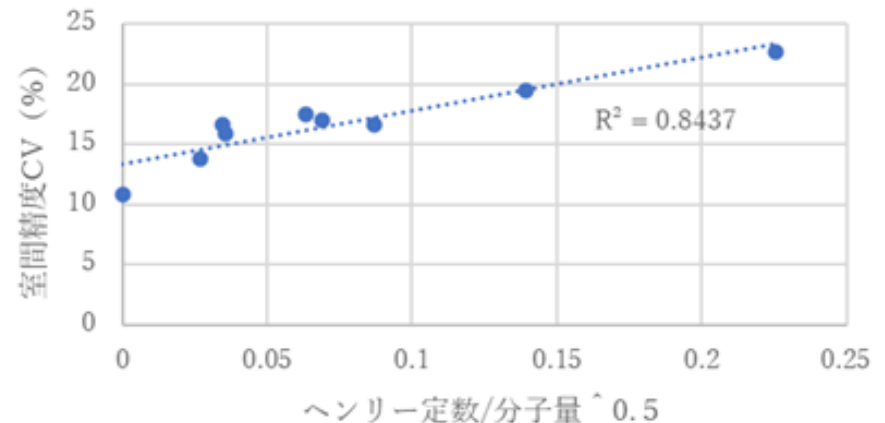
○測定項目の物理化学的特性と空間精度CV

- 空間精度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。
- 空間精度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。

ヘンリー一定数と空間精度CVの関係



ヘンリー一定数^{0.5}と空間精度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無いか確認するため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。

4. 質問と回答

質問と回答(揮発性有機化合物)

Q1

- ・ 今回の精度管理調査の目的の一つに、VOC成分一斉分析に使用するキャリアーガスとして、ヘリウム以外の代替ガスを使用した際の分析精度の確認も含まれていると記載がありました。集計結果から、公定法（JIS K0125、環境省告示第59号付表8、環境省告示第10号付表）での代替ガスを使用可とする内容変更の予定はあるのでしょうか？

質問と回答(揮発性有機化合物)

A1-1

・令和6年4月3日付けで以下の事務連絡を自治体向けに発出し、民間分析機関向けには日本環境測定分析協会のWEBサイトへの掲載を通じて周知をしました。

「…令和5年7月20日のJIS K 0125「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法」の追補改正（水素キャリアーガスの追加）では、「…ヘリウムを用いた場合と同等の定量範囲及び分離度…が得られれば」という条件付きで水素キャリアーガスの使用が追加されました。これを受け、令和5年度環境測定分析統一精度管理調査において、適用性や分析条件の確認を行いました。その結果、今回の模擬水質試料・揮発性有機化合物の分析において、キャリアーガスに水素等を用いた方法であっても、ヘリウムを用いた場合と遜色のない結果（真度・精度・必要な定量下限）が得られていることを確認しました。

質問と回答(揮発性有機化合物)

A1-2 (1-1つづき)

- ・なお、当該調査において、水中の揮発性有機化合物の分析に水素等の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であることも示されており、令和6年度水質分析法検討調査事業の中でも、引き続き適正な分析条件について検討を進めていくこととしています。…」

(掲載URL) <https://www.jemca.or.jp/2024/04/30718/>

なお、環境省告示第59号付表8(1,4-ジオキサン)、環境省告示第10号付表(クロロエチレン)を含めたすべてのVOC成分の、代替ガスによる一斉分析については、現在検討を進めています。(環境省回答)

質問と回答(揮発性有機化合物)

Q2

- ・ 共通試料3のすべての項目で中央値より分析値が高く出ていました。分析は島津製の装置で行いました。後日確認として、アジレント製の装置を使って行いましたが、同様の結果となりました。確認のために、第三者に新たに標準原液のサンプルを使用して、中央値に近い値に濃度を設定した試料を一から調製してもらいました。こちらを分析したところ、中央値にほぼ近い値でした。このような結果となった原因は何が考えられるのでしょうか。

質問と回答(揮発性有機化合物)

A2

- ・ 標準溶液の測定において正常時に比べピーク強度が小さい、あるいは内標準物質のピークが大きい場合に強度比が小さくなり、試料の分析値が高くなります。一方、試料の測定において内標準物質が小さい場合にも試料分析値が高くなります。第三者に試料を調製してもらったときと標準溶液や内標準物質は共通試料3を測定した時と同じものでしょうか。標準や内標準が異なると計算上、分析値が大きくなる可能性があります。また、参考ですが、今回の調査でも装置の差は出ていません。

質問と回答(揮発性有機化合物)

Q3

- ・ヘリウムガスの使用量削減のため、窒素ガスを使用した分析方法を公定法に入れていただきたいと要望しています。今回の調査は、ヘリウムガス以外の代替ガスの使用を可とし、代替ガスの一斉分析における感度確認等も調査目的とするとのことでしたが、窒素ガスについてはどのような結果であったか教えてください。

質問と回答(揮発性有機化合物)

A3

- ・ 今回の調査では下表にあるとおり、窒素をキャリアーガスに使用した場合でもMDLは十分に小さい値となりました。(本編22頁) ただし、データ数が少ないため、今後はより多くのデータの蓄積が望まれます。公定法の変更についてはA1をご覧ください。

キャリアーガス	ジクロロメタン	テトラクロロエチレン	ベンゼン	シス-1,2-ジクロロエチレン	1,4-ジオキサン
1. ヘリウム	0.00028	0.00017	0.00022	0.00035	0.0022
2. 水素	0.00064	0.00026	0.00028	0.00066	0.0023
3. 窒素	0.00026	0.00017	0.00021	0.00021	0.0058
基準値	0.02	0.01	0.01	0.04	0.05

質問と回答(揮発性有機化合物)

Q4

- ・ 揮発性有機化合物の項目にかかわらず、分析開始日の違いによって分析値は変わってくるのでしょうか。また、分析値が下がりやすい（上がりやすい）項目などはあるのでしょうか。試料採取後何日以内に分析すべきなのでしょうか。

質問と回答(揮発性有機化合物)

A4

- 分析開始日により、ベンゼンにおいて平均値に有意差が見られました(資料編144頁)。一般的には揮発性が高い物質ほど分析値は下がりやすいと考えられます。なお、JIS K 0125(用水・廃水中の揮発性有機化合物試験方法)では「試験は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、4℃以下の暗所で凍結させないで保存し、できるだけ早く試験する。」となっています。

ベンゼン

分析開始日	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 8/22から8/27まで	133	0.00257	0.000402	15.6
2. 8/28から9/3まで	100	0.00241	0.000431	17.9
3. 9/4から9/10まで	34	0.00235	0.000424	18.1
4. 9/11から9/17まで	21	0.00244	0.000397	16.3
5. 9/18以降	21	0.00229	0.000460	20.1

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差:1と2、1と3、1と5、

質問と回答(揮発性有機化合物)

Q5

- ・ 今回の調査結果では、VOCのうち1,4-ジオキサン以外の項目について添加濃度に対し調査結果の平均値や中央値が低い値となりました。各項目の回収率とヘンリー一定数に相関が見られることから対象成分の揮発による損失が主要因と考えていますが、これは各機関での分析過程で起こったのか、あるいはそれ以前の過程で起こったのかどのようにお考えでしょうか。なお、H29年度のVOCに関する調査結果ではこのような著しい回収率の低下は見られていません。

質問と回答(揮発性有機化合物)

A5

- ・ 事務局が実施した共通試料の均質性試験及び安定性試験の結果では、分析値は中央値に近い値となっており、1ヶ月程度はほぼ損失は見られませんでした。共通試料の配布から参加機関の分析開始までの大きな損失は無かったと思われます。このため成分の揮発は調製時に起こったと考えられます。前回調製時との比較で言えば、今回は猛暑日が続いた期間に試料作製を行ったことが試料濃度に影響したものと考えられます。

質問と回答(揮発性有機化合物)

Q6

- ・ 標準液の調製時に揮発が生じ、全体的に検量線が低くなり、検体の測定値が高めに算定されることがあります。標準液の調製操作に問題がないことを確認する方法は何かないでしょうか。

A6

- ・ 相対強度の確認：VOCの測定ではGC/MSを用いることが多く、内標準物質を添加して測定していると思います。Native, 測定対象成分とIS, 内標準物質の比が通常と同じ程度であるか確認してください。そのためには日常的に比（相対感度係数）を記録すると良いと思います。

質問と回答(ジクロロメタン)

Q1

- ・揮発性有機化合物のうちジクロロメタン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレンが、平均値に対して明らかに低い結果となりました。考えられる要因は何があるでしょうか。

質問と回答(ジクロロメタン)

A1-1

- ・結果が低くなる原因としては、検量線が不適切であるか、試料中から対象成分が揮散したかのどちらかと考えられます。

VOCs分析では混合標準を使用するのが一般的であるため、3成分以外が問題のない結果であったのであれば、標準溶液に問題がある可能性は低いと思います。問題となった物質の検量線の濃度範囲が適切であるか、各点の設定濃度と実測濃度に乖離がないかなど、3成分の検量線について確認を行ってください。また、ジクロロメタンについては環境中からの汚染により検量線の切片が大きくなるケースもありますので合わせて確認してください。

質問と回答(ジクロロメタン)

A1-2 (1-1続き)

- ・ ジクロロメタン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレンはVOCsの中でも沸点が低く、非常に揮発しやすい物質です。試料をバイアルビンに移す際に勢いよく吐出したり、内標添加に手間取ってバイアルの解放時間が長くなる場合、揮散して結果が低くなる可能性があります。

質問と回答(ベンゼン)

Q1

- ・当機関では、詳細項目・参照項目の9物質の内、ベンゼンだけが発表された中央値と比べ低いという結果になりました。機器メーカーからは検量線作成に使用する希釈水の影響ではないかといわれております。一斉分析で1物質だけの値が低くなるような原因として、こういったことが考えられるでしょうか。ご教示お願い致します。また、試料調製に希釈水としてどのような水を使用されたか教えていただけたらと思っております。宜しくお願い致します。

質問と回答(ベンゼン)

A1

- ・ 特定の成分（今回はベンゼン）の汚染などの可能性が考えられます。周辺環境でベンゼンの汚染があり、標準液の測定でベンゼンの強度が高くなった場合、試料は低めの値になると考えられます。
- ・ また、パージ・トラップあるいはヘッドスペースからGCに導入される水分の影響がなくなる境界（バルブが切り替わる時間に依存します）付近でレスポンスの変動が大きくなることが考えられます。
- ・ 試料調製にはエビアンを使用いたしました。

質問と回答(シス-1,2-ジクロロエチレン)

Q1

- ・ シス-1,2-ジクロロエチレンとトランス-1,2-ジクロロエチレンではマススペクトルが似ているため、ピーク定性が困難でした。この2種類に限らず、揮発性有機化合物の同時分析の際、ピークが対象物質であることの判定はどのように行えば良いでしょうか。検量線用標準は混合されたものを使用しています。

A1

- ・ 原則は個別の標準を測定し、溶出順番を確認します。その他の方法としては、カラムのアプリケーションデータの順番を参考にします。

質問と回答(1,4-ジオキサン)

Q1

- ・ 標準液、空試験と試料間にて内部標準物質のレスポンスの差が生じるため、内部標準法ではなく絶対検量線法で解析を行いました。レスポンスの差が発生するのは機器、標準試料、空試験に使用しているミネラルウォーター（エビアン）の何れの問題かをご教示ください。

A1

- ・ 標準液、空試験、試料で内標準物質のレスポンスが異なる理由は共存成分の違いです。試料中には様々な未知成分が混在しているため、塩析を行っても合わせきれない場合があります。