

平成28年度環境測定分析統一精度管理調査結果に基づく 環境測定分析方法等に関する提言等について

「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」（平成28年5月23日）の「4. 重点的な取組（2）調査結果の積極的な活用」において、「（略）精度管理調査の結果を踏まえ、公定法の改定等へ向けた「提言」を行う等により、調査結果を積極的に活用する。」と定めている。

平成28年度の調査結果の積極的な活用に関する検討結果は下記のとおりである。

記

平成28年度における環境測定分析統一精度管理調査の結果を踏まえ、その積極的な活用について検討を行った結果としては、今後の環境測定分析において、留意するとともに、改善していくべき事項（「留意・改善事項」）が見受けられた。以下にそれらを示し、平成28年度の本調査事業における「結果説明会」及び「ブロック会議」の場等において、それらの周知徹底を推し進めていくことにより、環境測定分析に関する精度の向上及び信頼性の確保に資するよう取り組むこととする。

① 留意・改善事項

●廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類）

○溶出操作

溶出操作時の容器の置き方（横置き、縦置き）（溶出試験による鉛の結果）、試料と溶媒の混合から溶出開始までの時間など各操作間の放置時間について（溶出試験による鉛、銅、亜鉛の結果）など、分析結果に大きな影響を与える可能性のある要因が明確となった。廃棄物（ばいじん）試料の溶出操作においては、規定された事項を遵守し、できるだけ速やかに次の操作に移ることが重要である。

○分析操作

今回の調査において、共存物質を多量に含む試料の場合に、共存物質の測定への影響を軽減、補正しないと精度が悪くなった（特に溶出試験による亜鉛の結果）。共存物質を多量に含む試料の場合には、それを除去するための準備操作の実施（希釈、分離を伴う濃縮等）、または測定影響を軽減、補正すること（内標準法、標準添加法の使用）が重要である。

●模擬水質試料（揮発性有機化合物）

検量線の中央付近で定量を行うために、常用する検量線に応じて試料を適切に希釈すること（ジクロロメタン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン）、また、各々の物質の性状に近い内標準物質の選択を行うこと（ジクロロメタン、トリクロロエチレン）が重要で

ある。

●底質試料（ダイオキシン類）

なし

②追跡調査事項

●廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：六価クロム）

全体的には精度、正確さ（真度）とも十分な結果ではなかった。六価クロムのばらつきは、共存物質を高濃度に含んでいたことと六価クロム自体の濃度が低いことが原因である可能性もあるため、今後、六価クロム濃度が高い試料（基準値程度等）の精度確認が望まれる。

●模擬水質試料（揮発性有機化合物）

本年度と同項目の再度の調査（追跡調査）は必要ないと考えられるが、水質試料中の多くの揮発性有機化合物で一斉分析が普及してきていることから、他の揮発性有機化合物についても、本年度の調査結果及び過去の調査実績を踏まえて、今後精度の確認を行うことが望まれる。

「平成 28 年度環境測定分析統一精度管理調査結果に基づく
環境測定分析方法等に関する提言等について」の作成にあたって

●廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類）

○溶出操作

（留意・改善事項）

溶出操作時の容器の置き方（横置き、縦置き）（溶出試験による鉛の結果）、試料と溶媒の混合から溶出開始までの時間など各操作間の放置時間について（溶出試験による鉛、銅、亜鉛の結果）など、分析結果に大きな影響を与える可能性のある要因が明確となった。廃棄物（ばいじん）試料の溶出操作においては、規定された事項を遵守し、できるだけ速やかに次の操作に移ることが重要である。

（参考）

鉛における溶出操作時の容器の置き方についての解析結果を、表1に示す。

平成25年に振とう方向が水平振りと公定法に定められたため、ほぼ水平振りで行われたが、水平振りの容器の置き方で、横置きと縦置きで平均値に若干の違いが見られた。

メンブランフィルターを使った回答のヒストグラム（図1）では、横置き、縦置きで最大ピークの位置は変わらないが、横置きの場合9. n mg/L程度の所にもピークがあり、このことが平均値を小さくしているものと思われる。原因は不明だが、横置きの場合に溶出不足になっている可能性が考えられ、今後注意が必要である。

表1 溶出操作（容器の置き方/振とう方法）に関する解析（廃棄物（ばいじん）試料：鉛）

容器の置き方/振とう方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 横置き／水平	137	11.5	1.96	16.9
2. 縦置き／水平	191	12.1	1.73	14.3
3. その他（垂直）	3	12.5	2.77	22.1
4. その他（斜め）	2	11.6	-	-
5. その他（不明）	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

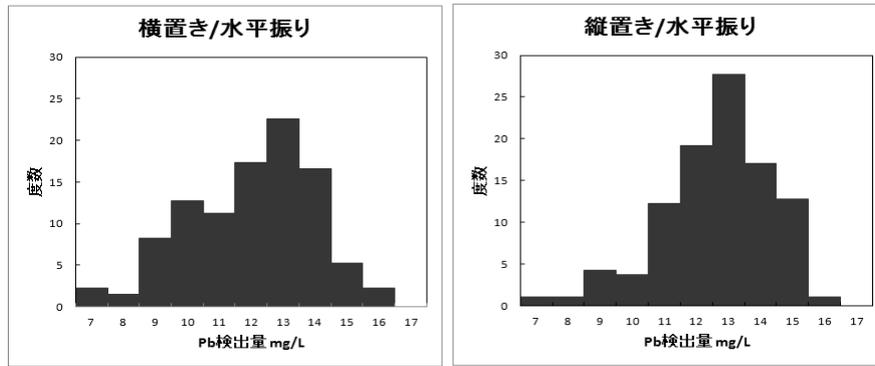


図1 溶出操作（振とう）時の容器の置き方別のヒストグラム（溶出試験：鉛）
（メンブランフィルター使用の回答に限る）

また、外れ値棄却後の分析結果を対象として、例えば、鉛における試料液調製後振とう開始までの放置時間に関する解析結果及び亜鉛における振とう後の放置時間に関する解析結果を、表2及び表3に示す。

試料液調製後振とう開始までの時間(表2)、また振とう終了からろ過までの時間(表3)について、長時間の放置により平均値が低値となり、室間精度が悪くなった。公定法の中で明確に定められていないが、各溶出操作間における溶出液の長時間放置が、分析結果に大きな影響を与えることが明確となった。長時間の放置は溶出不足を招いたり、再吸着等の影響を受けたりする恐れがあるため、できるだけ速やかに次の操作に移る事が望ましい。

表2 試料液調製後振とう開始までの放置時間に関する解析（廃棄物（ばいじん）試料：鉛）

試料液調製後の放置時間（時間）	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0（直ちに振とう）	261	12.2	1.67	13.7
2. 0 以上 6 未満	35	10.9	2.16	19.9
3. 6 以上 12 未満	36	10.5	1.78	16.9
4. 12 以上（最大16）	2	10.0	-	-

(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

表3 振とう後の放置時間に関する解析（廃棄物（ばいじん）試料：亜鉛）

振とう後の放置時間（時間）	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0（直ちにろ過等）	150	3.88	0.809	20.8
2. 0 以上 6 未満	147	3.72	0.940	25.3
3. 6 以上 12 未満	21	2.64	0.872	33.0
4. 12 以上（最大40）	7	2.35	1.56	66.3

(注)偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）
平均値：1と3、1と4、2と3、2と4
精度：1と4

○分析操作

(留意・改善事項)

今回の調査において、共存物質を多量に含む試料の場合に、共存物質の測定への影響を軽減、補正しない精度が悪くなった（特に溶出試験による亜鉛の結果）。共存物質を多量に含む試料の場合には、それを除去するための準備操作の実施（希釈、分離を伴う濃縮等）、または測定影響を軽減、補正すること（内標準法、標準添加法の使用）が重要である。

(参考)

外れ値棄却後の分析結果を対象として、例えば、鉛のフレイム原子吸光法における準備操作（溶媒抽出等）の実施に関する解析を、表4に示す。また、亜鉛のICP発光分光分析法における定量方法に関する解析結果を、表5に示す。

フレイム原子吸光法では、準備操作を行った場合、行わなかった場合と比較して、明らかに平均値が大きく、室間精度は小さくなり、共存物質から分離する効果が認められた。また、亜鉛については、ICP発光分光分析法の絶対検量線による平均値は明らかに低値であり、ばいじん溶出液のような高塩濃度試料をICP発光分光分析法で分析する場合には、内標準法か標準添加法を使用すべきである。

表4 フレイム原子吸光法における準備操作（溶媒抽出等）の実施に関する解析
（廃棄物（ばいじん）試料：鉛）

準備操作（溶媒抽出等）の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 溶媒抽出	27	12.3	1.65	13.5
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	4	13.6	0.775	5.7
3. 実施しない	26	11.0	2.13	19.2

(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：2と3

表5 ICP発光分光分析法における定量方法に関する解析（廃棄物（ばいじん）試料：亜鉛）

定量方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 絶対検量線	45	3.09	1.01	32.6
2. 標準添加	12	3.97	0.450	11.4
3. 内標準	97	3.90	1.01	25.8

(注)偏り（平均値の差）及び精度の違い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
精度：1と2、2と3

●模擬水質試料（揮発性有機化合物）

（留意・改善事項）

検量線の中央付近で定量を行うために、常用する検量線に応じて試料を適切に希釈すること（ジクロロメタン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン）、また、各々の物質の性状に近い内標準物質の選択を行うこと（ジクロロメタン、トリクロロエチレン）が重要である。

（参考）

外れ値棄却後の分析結果を対象として、例えば、トリクロロエチレンにおける分析方法別の試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析を、表 6 に示す。また、ジクロロメタンにおける分析方法別の内標準物質の使用及び添加物質に関する解析結果を、表 7 に示す。

トリクロロエチレンにおいて、いずれの分析法においても、検量線の間濃度以上の範囲で定量を行うことで室間精度が改善されることが示唆された。試料を適切に希釈することで、常用する検量線の中央付近で定量を行うことで望ましい。

ジクロロメタンにおいて、フルオロベンゼンを内標準物質として使用した場合、4-ブロモフルオロベンゼンを使用した場合と比較して平均値が高値を示し、室間精度も良くなかった。内標準物質はジクロロメタンにより性状の近い物質を選択する必要があることが分かった。

表6 分析方法別の試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析
（模擬水質試料：トリクロロエチレン）

指示値の比 （試料／標準液の最高濃度）	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
パージ・トラップ-ガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS)				
1. 0.25 未満	16	0.00559	0.000784	14.0
2. 0.25以上0.50未満	22	0.00615	0.00104	16.8
3. 0.50以上0.75未満	15	0.00655	0.000671	10.3
4. 0.75以上1.0 未満	2	0.00642	-	-
5. 1.0 以上1.25未満	0	-	-	-
6. 1.25 以上	0	-	-	-
ヘッドスペース-ガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS)				
1. 0.25 未満	99	0.00595	0.000939	15.8
2. 0.25以上0.50未満	95	0.00602	0.000974	16.2
3. 0.50以上0.75未満	51	0.00596	0.000570	9.6
4. 0.75以上1.0 未満	5	0.00741	0.00134	18.1
5. 1.0 以上1.25未満	1	0.00465	-	-
6. 1.25 以上	2	0.00666	-	-

（注1）偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：パージ・トラップ-ガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS) の1と3、

ヘッドスペース-ガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS) の1と4、2と4、3と4

精度：ヘッドスペース-ガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS) の1と3、2と3、3と4

（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。

表7 分析方法別の内標準物質の使用及び添加物質に関する解析（模擬水質試料：ジクロロメタン）

内標準物質	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)				
1.1 使用する	52	0.0120	0.00181	15.1
1.2 使用しない	2	0.0110	-	-

添加物質について				
2.1 フルオロベンゼン	24	0.0116	0.00114	9.8
2.2 4-ブロモフルオロベンゼン	26	0.0124	0.00225	18.1
3.3 その他 (トルエン-d ₈)	2	0.0107	-	-

ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)				
1.1 使用する	222	0.0122	0.00199	16.3
1.2 使用しない	25	0.0118	0.00136	11.5

添加物質について				
2.1 フルオロベンゼン	128	0.0119	0.00177	14.9
2.2 4-ブロモフルオロベンゼン	94	0.0126	0.00221	17.6
3.3 その他 (フルオロベンゼン-d ₈)	1	0.0118	-	-

(注1) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）。
 平均値：ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) の添加物質の2.1と2.2
 精度：パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法の添加物質の2.1と2.2、
 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) の添加物質の2.1と2.2
 (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。

●廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：六価クロム）

（追跡調査事項）

全体的には精度、正確さ（真度）とも十分な結果ではなかった。六価クロムのばらつきは、共存物質を高濃度に含んでいたことと六価クロム自体の濃度が低いことが原因である可能性もあるため、今後、六価クロム濃度が高い試料（基準値程度等）の精度確認が望まれる。

（参考）

六価クロムに関する分析方法別の回答数を表8に示す。

全体的には精度、正確さ（真度）とも十分な結果ではなかった。廃棄物（ばいじん）では共存物質の影響等があり、今回のばいじんの濃度（平均値0.183 mg/L）では大きくばらついた。ばらつきは濃度依存性もあり、高濃度での精度確認が望まれる。

表8 分析方法に関する解析（廃棄物（ばいじん）試料：六価クロム）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1.ジフェニルカルバジド吸光度法	42	0.189	0.0884	46.7
2.フレイム原子吸光法	7	0.136	0.0624	45.8
3.電気加熱原子吸光法	10	0.170	0.117	68.6
4.ICP発光分光分析法	63	0.183	0.0888	48.6
5.ICP質量分析法	50	0.189	0.100	53.2
6.流れ分析法	0	-	-	-
7.その他	0	-	-	-

●模擬水質試料（揮発性有機化合物）

（追跡調査事項）

本年度と同項目の再度の調査（追跡調査）は必要ないと考えられるが、水質試料中の多くの揮発性有機化合物で一斉分析が普及してきていることから、他の揮発性有機化合物についても、本年度の調査結果及び過去の調査実績を踏まえて、今後精度の確認を行うことが望まれる。

（参考）

本年度対象とした有機化合物の過去の結果を、表9に示す。水質の環境基準・排水基準がある揮発性有機化合物についての本調査での実施実績を、表10に示す。

本年度調査対象とした2項目（ジクロロメタン、トリクロロエチレン）については、過去と比較して回答数が大きく変わらなかったものの、精度は向上していた。1,4-ジオキサンについては、本年度初めて調査対象としたが、他2項目と比較して回答数は若干少なかったものの、精度は良かった。したがって、同項目での再度の調査（追跡調査）は必要ないと考えられる。しかしながら、水質の環境基準・排水基準があるものの本調査での実施例がない揮発性有機化合物の項目も多く、また水質試料中の多くの揮発性有機化合物で一斉分析が普及してきていることから、今後、本年度調査で対象とした項目以外の揮発性有機化合物について精度の確認を行うことが望まれる。

表9 本年度実施した揮発性有機化合物の過去の結果

項目	年度	全回答数	外れ値等棄却後		
			回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV (%)
ジクロロメタン	6	322	299	0.0105	29.4
	7		372	0.112	29.0
	28		303	0.0121	15.7
トリクロロエチレン	2	329	283	0.745	15.8
	6		365	0.0132	28.9
	28		313	0.00602	15.3
1,4-ジオキサン	28	274	263	0.0251	11.5

表10 水質の環境基準・排水基準がある揮発性有機化合物についての本調査での実施実績

項目	環境基準の有無		排水基準の有無		過去の 実施例
	公共用水域	地下水	海域以外に排出	海域に排出	
ジクロロメタン	○	○	○	○	有(注2)
四塩化炭素	○	○	○	○	無
クロロエチレン（別名：塩化ビニル又は塩化ビニルモノマー）	-	○	-	-	有
1,2-ジクロロエタン	○	○	○	○	有
1,1-ジクロロエチレン	○	○	○	○	無
1,2-ジクロロエチレン(注1)	○	○	○	○	無
1,1,1-トリクロロエタン	○	○	○	○	無
1,1,2-トリクロロエタン	○	○	○	○	無
トリクロロエチレン	○	○	○	○	有(注2)
テトラクロロエチレン	○	○	○	○	有
1,3-ジクロロプロペン	○	○	○	○	無
1,4-ジオキサン	○	○	○	○	有(注2)
ベンゼン	○	○	○	○	無

(注1) 地下水はシス体+トランス体、それ以外はシス体。

(注2) 本年度実施した項目である。