

平成29年度環境測定分析
統一精度管理調査結果

(本編)

平成30年2月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室

目 次

第1章 調査の概要.....	1
1. 調査の目的等.....	1
2. 調査方法の概要.....	1
(1) 方法.....	1
(2) 調査の経過.....	2
(3) 手順.....	2
3. 分析の概要.....	2
(1) 分析対象項目.....	2
(2) 対象試料.....	3
(3) 分析方法.....	5
(4) 測定回数.....	8
(5) 分析結果等の回答方法.....	8
4. 参加機関数と回答機関数.....	9
5. 外れ値等に関する調査.....	11
6. その他.....	11
第2章 調査結果の概要.....	12
1. 統計結果.....	12
(1) はじめに.....	12
(2) 外れ値等の棄却.....	14
(3) 統計量.....	18
(4) ヒストグラム.....	21
(5) 分析方法別の回答数と解析結果.....	25
2. 分析項目毎の結果.....	40
2. 1 模擬排水試料.....	40
(1) COD.....	40

(2) BOD.....	47
(3) ふっ素.....	55
(4) ほう素.....	62
(5) TOC.....	69
2. 2 模擬排ガス試料.....	75
(1) 窒素酸化物 (NO _x)	75
(2) 硫黄酸化物 (SO _x)	84
2. 3 模擬水質試料.....	93
(1) 1,1-ジクロロエチレン.....	93
(2) ジクロロメタン.....	98
(3) トランス-1,2-ジクロロエチレン.....	110
(4) シス-1,2-ジクロロエチレン.....	120
(5) 1,2-ジクロロエタン.....	128
(6) 参照項目 (7項目)	137

本編

第1章 調査の概要

1. 調査の目的等

本調査は、環境測定分析統一精度管理調査実施要領に基づき、全国の環境測定分析機関に対して参加を募り、応募のあった環境測定分析機関（以下、「参加機関」という。）に対し、均質に調製した環境試料を配布する。参加機関が推奨された分析方法等によって分析した結果に関して、前処理条件、測定機器の使用条件等との関係、その他分析実施上の具体的な問題点等について検討・解析することをもって、①全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握し、②参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、③各分析法についての得失等の検討により分析手法、分析技術の改善に貢献する。それらにより、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的とするものであり、昭和 50 年度より長期にわたり継続的に実施している。

近年では、500 前後の環境測定分析機関が参加する我が国でも最大規模の調査であり、また、毎年、多様な環境試料を調査対象とするとともに、試料毎に統計的な分析・評価を行い、その評価結果などについても明らかにしているなど、他の外部精度管理調査にはない優れた特徴を有している。

調査結果については、毎年度、「調査結果報告書」（本編・資料編合わせて 400～500 ページ程度）をとりまとめて参加機関や行政機関に配布するとともに、「調査結果説明会」等を開催し、分析上の留意点や分析結果に関して参加機関に技術的な問題点等をフィードバックしている。併せて環境測定分析統一精度管理調査専用ホームページ（<http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html>）において、「調査結果報告書」等の環境測定分析の精度向上に資する情報などを提供している。

2. 調査方法の概要

（1）方法

調査に関しては環境測定分析検討会において策定した「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）に基づいて、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して調査する「基本精度管理調査」と、基準値、公的な分析方法等が確立されていない（又は規定されて間もない）又は高度な分析技術を要する等測定項目等に対して調査する「高等精度管理調査」とした。全体としては、3つの試料とした。

・基本精度管理調査

分析機関において分析頻度が高い項目である 1 試料としているが、今年度は一般項目（COD、BOD、ふっ素及びぼう素と TOC）を分析対象項目とした模擬排水試料及び窒素酸化物等を分析対象項目とした模擬排ガス試料の 2 試料とした。

- ・高等精度管理調査

高等精度管理調査については、過去の調査結果を踏まえた追跡調査及び分析方法の検討等を目的とした1試料として、今年度は模擬水質試料中の揮発性有機化合物を分析対象とし、精度確認のための調査とした。

(2) 調査の経過

- ・調査計画の立案 平成29年4月
- ・実施方法の検討 平成29年5月
- ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領等）の作成 平成28年5～7月
- ・調査への参加機関募集 平成29年6月6日～7月6日
- ・試料及び関係文書・用紙（実施要領等）の送付 平成29年7月24日～25日
- ・分析結果報告の提出期限（括弧内は用紙による期限） 平成29年9月6日
(平成29年8月31日)

模擬水質試料（一般項目）

模擬排ガス試料（窒素酸化物等）

模擬水質試料（揮発性有機化合物）

- ・調査結果（中間報告）の公表 平成29年11月6日
- ・外れ値に関する調査 平成29年11月6日～17日
- ・調査結果の考察 平成29年11～12月
- ・調査結果のとりまとめ 平成29年12月～平成30年1月
- ・調査結果報告書の公表 平成30年2月6日

(3) 手順

- ・対象機関に調査への参加を募る。
- ・参加の連絡があった対象機関（「参加機関」という）に対象試料及び関係文書・用紙（実施要領等）を送付する。
この際、分析対象項目の濃度は参加機関に示さない。
- ・参加機関が対象試料について分析対象項目の測定を行う。
- ・参加機関が分析結果及び関連する情報を報告する。
- ・環境省に設置する環境測定分析検討会及び同統一精度管理調査部会において解析・検討を行う。
- ・調査結果については、調査結果説明会を実施しフィードバックを行うとともに、参加機関に報告書を送付する。また、地方自治体については、地域ブロックごとの会議にて報告を行う。

3. 分析の概要

(1) 分析対象項目

1) 基本精度管理調査

- a. 模擬排水試料（一般項目分析用）

試料中の COD、BOD、ふっ素、ほう素及び TOC の 5 項目を測定対象とする。

参加機関は最低 1 項目以上を選択し、分析を行う。

b. 模擬排ガス試料（窒素酸化物等分析用）

試料中の窒素酸化物（NO_x）及び硫黄酸化物（SO_x）を測定対象とする。

参加機関は最低 1 項目以上を選択し、分析を行う

2) 高等精度管理調査

a. 模擬水質試料（揮発性有機化合物分析用）

試料中の 1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエタンの 5 項目を測定対象（詳細項目）とする。なお、詳細項目以外の 1,1,1-トリクロロエタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、1,4-ジオキサン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレンの 7 項目については参照項目として測定対象とする（参照項目の分析条件等については、詳細な調査は実施せず、分析結果の報告のみとする）。

参加機関は最低 1 項目以上の詳細項目を選択し、分析を行う。

(2) 対象試料

参加機関に配布する試料は、一般項目分析用の共通試料 1（模擬排水試料）、窒素残化物等分析用の共通試料 2（模擬排ガス試料）及び揮発性有機化合物分析用の共通試料 3（模擬水質試料）の 3 試料とした。

表 1-3-1 に共通試料の概要を示し、試料の調製方法等については以下に示す。

1) 共通試料 1（模擬排水試料：一般項目分析用）

・試料の調製

D(+) グルコース（特級、99.9%）、グリシン（特級、100.0%）、ふっ化ナトリウム（特級、99.8%）、テトラフルオロほう酸カリウム（特級、99.5%）、硝酸カリウム（特級、99.5%）、リン酸二水素カリウム（特級、99.8%）及び塩化ナトリウム（特級、99.9%）の所定量を超純水に溶かす。その後、混合・均一化し、1000 mL ポリエチレン瓶に約 1000 mL を入れる。

参加機関へは瓶を各 1 本送付する。

この試料の調製については、関東化学（株）に依頼して行った。

・試料中の COD 等の濃度（調製濃度）

COD、BOD、ふっ素及びほう素については、排水基準値程度（注）を目途として、試薬を添加している。TOC については、COD や BOD と同レベルの濃度となっている。

（注）排水基準値は、COD: 160 mg/L(日間平均 120 mg/L)、BOD: 160 mg/L(日間平均 120 mg/L)、ふっ素: 8 mg/L(海域以外)、15 mg/L(海域)、ほう素: 10 mg/L(海域以外)、230 mg/L(海域)である。

2) 共通試料 2（模擬排ガス試料：窒素酸化物等分析用）

・試料の調製

質量比混合法により試料ガスを 47 L 容器に充填圧力 10 MPa として調製し、内容量 1 L

のスプレー缶に 0.73 MPa 以上として約 7L 充填した。なお、試料容器であるスプレー缶については、あらかじめ内部を窒素で置換し、試料ガスと同組成の原料ガスを充填して一定期間静置した後、再度内部を窒素で置換し、真空引きし試料ガスを充填している。

この試料の調製については、住友精化（株）に依頼して行った。

参加機関へはスプレー缶 1 本を送付した

・ **試料中の窒素酸化物等の濃度（調製濃度）等**

2 項目とも、排ガス基準値（排ガス基準値は表 1-3-5 を参照）程度を目途として、ガスを調製した。

3) 共通試料 3（模擬水質試料：揮発性有機化合物分析用）

・ **試料の調製**

1,1-ジクロロエチレン原液、ジクロロメタン原液、トランス-1,2-ジクロロエチレン原液、シス-1,2-ジクロロエチレン原液、1,2-ジクロロエタン原液、1,1,1-トリクロロエタン原液、ベンゼン原液、トリクロロエチレン原液、1,2-ジクロロプロパン原液、1,4-ジオキサン原液、1,1,2-トリクロロエタン原液、テトラクロロエチレン原液及び塩化ナトリウムを用いて、それぞれの所定量を精製水に溶かした。その後、混合、均質化し、200 mL 容褐色ガラス瓶の最大充填量に対して充填率 99%、容量 267 mL 程度を充填した（運送時の容器破損を防止するため、最大充填量とはしなかった）。

この試料の調製については、和光純薬工業（株）に依頼して行った。

参加機関へは褐色ガラス瓶 1 個を送付した。

・ **試料中の揮発性有機化合物の濃度（調製濃度）等**

5 項目とも、水質環境基準値（水質環境基準値は表 1-3-5 を参照）～基準値の半分程度を目途として、試薬を添加した。また、共存物質については、塩化ナトリウム並びに水質環境基準として基準値が定められているクロロエチレンを添加した（試料中の濃度は表 1-3-1 参照）。

4) 共通試料の均質性

各試料中からランダムに 5～6 個の試料瓶又は缶を抽出して、それぞれ分析対象項目を分析することにより、試料間のばらつきに関する確認を行った。

分析対象項目の試料間のばらつきに関して試料間精度（CV）で示すと、共通試料 1（一般項目測定用）の BOD が 3.6%、その他の項目については、0.39～0.59%、共通試料 2（模擬排ガス試料）の窒素酸化物で 0.05%、硫黄酸化物で 2.2%、共通試料 3（模擬水質試料）の揮発性有機化合物が 0.8～3.8%であった。

表 1-3-1 共通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)	備考
共通 試料 1	模擬排水 試料	D(+)-グルコース	320 mg/L	(分析対象)
		グリシン	54 mg/L	
		ふっ化ナトリウム	10 mg/L	4.5 mg F/L } 9.0 mgF/L
		テトラフルオロほう酸カリウム	7.5 mg/L	
		硝酸カリウム	180 mg/L	(共存物質)
		リン酸二水素カリウム	33 mg/L	
		塩化ナトリウム	3000 mg/L	
共通 試料 2	模擬排ガス 試料	一酸化窒素 (NO)	90 volppm	(分析対象)
		二酸化硫黄 (SO ₂)	126 volppm	
共通 試料 3	模擬水質 試料	1,1-ジクロロエチレン	0.020 mg/L	(分析対象) 詳細項目
		ジクロロメタン	0.0020 mg/L	
		トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.010 mg/L	
		シス-1,2-ジクロロエチレン	0.0050 mg/L	
		1,2-ジクロロエタン	0.0020 mg/L	
		1,1,1-トリクロロエタン	0.020 mg/L	参照項目
		ベンゼン	0.0020 mg/L	
		トリクロロエチレン	0.0020 mg/L	
		1,2-ジクロロプロパン	0.0060 mg/L	
		1,4-ジオキサン	0.010 mg/L	
		1,1,2-トリクロロエタン	0.0020 mg/L	
		テトラクロロエチレン	0.0020 mg/L	
		クロロエチレン	0.0020 mg/L	(共存物質)
		塩化ナトリウム	15 mg/L	

(3) 分析方法

共通試料 1 (一般項目) については、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」(昭和 49 年環境省告示第 64 号。以下、「排水基準告示」という)に定める方法により分析する。ただし、TOC については、JIS K 0102 (工場排水試験方法) に定める方法により分析する。

共通試料 2 については、窒素酸化物 (NO_x) は「JIS K 0104 (排ガス中の窒素酸化物分析方法)」、硫黄酸化物 (SO_x) は「JIS K 0103 (排ガス中の硫黄酸化物分析方法)」により分析する。

共通試料 3 (揮発性有機化合物) の分析については、「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和 46 年環境庁告示第 59 号。以下、「水質環境基準告示」という) 又は地下水の水質汚濁に係

る環境基準について（平成9年環境庁告示第10号。以下、「地下水環境基準告示」という）に定める方法により分析する。要監視項目の1,2-ジクロロプロパンについては、「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」（平成5年4月、環水規第121号、環境庁水質保全局水質規制課。以下、「要監視項目測定方法」という）に定める方法により分析する。

以上が今年度調査の「推奨方法」であり、それらの概要を試料ごとに表1-3-2～表1-3-4に示す。なお、表1-3-5には関連する基準値等を示す。

表1-3-2 共通試料1（模擬排水試料：一般項目分析用）に関する分析方法の概要

分析方法	COD	BOD (溶存酸素の測定)	ふっ素	ほう素	TOC
滴定法	○	(○：よう素滴定法 ：ミラ変法)			
イオン電極法		(○：隔膜電極法)	○		
光学式センサ法		○			
吸光光度法			○	○	
ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法			○		
メチルブルー吸光光度法				○	
アゾメチン吸光光度法				○	
イオンクロマトグラフ法			○		
流れ分析法			○		
ICP発光分光分析法				○	
ICP質量分析法				○	
燃焼酸化-赤外線式TOC分析法					○1
燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法					○1

(注) ○：排水基準告示に規定する方法

○1：JIS K 0102 に規定する方法

表1-3-3 共通試料2（模擬排ガス試料：窒素酸化物等分析用）に関する分析方法の概要

分析方法		NOx	SOx
イオンクロマトグラフ法		○	○
滴定法	沈殿滴定法（アルセナゾⅢ法）		○
	沈殿滴定法（トリン法）		○
	中和滴定法		○
比濁法（光散乱法）			○
吸光光度法	亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (Zn-NEDA法)	○	
	ナフチルエチレンジアミン吸光光度法(NEDA法)	○	
	フェノールジスルホン酸吸光光度法(PDS法)	○	

(注) ○：JIS K 0103 又は JIS K 0104 に定める方法

表 1-3-4 共通試料 3 (模擬水質試料：揮発性有機化合物分析用)に関する分析方法の概要

対象項目 \ 分析方法	トランス-1, 2-ジクロロエチレン	<i>1, 1, 1-トリクロロエタン</i> <i>1, 1, 2-トリクロロエタン</i> <i>トリクロロエチレン</i> <i>テトラクロロエチレン</i>	<i>1, 1-ジクロロエチレン</i> <i>ジクロロメタン</i> <i>シス-1, 2-ジクロロエチレン</i> <i>ベンゼン</i> <i>1, 2-ジクロロプロパン*</i>	1, 2-ジクロロエタン	<i>1, 4-ジオキサン</i>
PT-GC/MS	○1	○1, 2	○1, 2	○1, 2	○1, 2
HS-GC/MS	○1	○1, 2	○1, 2	○1, 2	○1, 2
PT-GC (ECD)	○1	○1, 2		○1, 2	
PT-GC (FID)			○1, 2	○1, 2	
HS-GC (ECD)		○1, 2			
溶媒抽出-GC (ECD)		○1, 2			
固相抽出-GC/MS					○1, 2

(注) 斜体の項目は参照項目

○1：地下水環境基準告示に規定する方法

○2：水質環境基準告示に規定する方法

*：要監視項目測定方法に規定する方法

PT-GC/MS：パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法、HS-GC/MS：ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

PT-GC (ECD)：パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法

PT-GC (FID)：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

HS-GC (ECD)：ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法

溶媒抽出-GC (ECD)：溶媒抽出-ガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法

固相抽出-GC/MS：活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

表 1-3-5 各項目の基準値等

項目	基準値等	測定方法	備考	
排水試料				
COD	160 mg/L (日間平均 120mg/L)	排水基準告示		
BOD	160 mg/L (日間平均 120mg/L)			
ふっ素	8 mg F/L(海域以外)			
	15 mg F/L(海域)			
ほう素	10 mg B/L(海域以外)			
	230 mg B/L(海域)			
TOC	—	JIS K 0102に定める方法		
排ガス試料	例えば250ppm(廃棄物焼却炉、連続炉、4万m ³ 以上)	JIS K 0104に定める方法		
NOx				
SOx	量規制 (K値規制)	JIS K 0103に定める方法		
模擬水質試料 (揮発性有機化合物分析用)				
ジクロロメタン	0.02 mg/L	水質環境基準告示又は地下水環境基準告示に規定する方法		
1,2-ジクロロエタン	0.004 mg/L			
1,1-ジクロロエチレン	0.1 mg/L			
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04 mg/L			
1,2-ジクロロエチレン (シス体及びトランス体)	0.04 mg/L (地下水のみ)			
1,1,1-トリクロロエタン	1 mg/L			
1,1,2-トリクロロエタン	0.006 mg/L			
トリクロロエチレン	0.01 mg/L			
テトラクロロエチレン	0.01 mg/L			
ベンゼン	0.01 mg/L			
1,4-ジオキサン	0.05 mg/L			
1,2-ジクロロプロパン	0.06 mg/L (要監視項目)			要監視項目測定方法に規定する方法

(注) 斜体の項目は参照項目

(4) 測定回数 (注)

共通試料 1 の一般項目の分析 (基本精度管理調査) については、測定回数を 3 回とした (すなわち、同量の試料を 3 個採り、併行測定を行う)。なお、異なる分析担当者、分析方法、分析条件による分析結果の報告を可能としており、その場合でも方法ごとに測定回数 3 回とした。

共通試料 2 の模擬排ガス試料中の窒素酸化物等の分析 (基本精度管理調査) 及び共通試料 3 の模擬水質試料中の揮発性有機化合物の分析 (高等精度管理調査) については、測定回数 1 回以上 5 回以内とした。なお、異なる分析担当者、分析方法、分析条件による分析結果の報告を可能とした。

(注) 「測定回数」とは、分析用試料のはかり取りから吸光度等の測定までの一連の操作を行った回数である。

(5) 分析結果等の回答方法

分析結果等の回答は、ホームページに記入して作成することとした。なお、ホームページによる作成が難しい場合には、用紙に記入して郵送等による回答も可能とした。

ただし、提出期限については、用紙に記入して作成する場合、ホームページに比べて 1 週間

早くした。

4. 参加機関数と回答機関数

対象機関は、環境測定分析を実施している地方公共団体（都道府県、市）、民間機関、大学、独立行政法人等である。ただし、海外施設に分析操作を委託する機関も、対象機関に含める。

あらかじめ本調査への参加の意志を対象機関に確認したのち、共通試料を送付した機関（参加機関）は508機関である。参加機関の内訳(注)を示すと、表1-4-1のとおりである。

これらの参加機関のうち、所定の分析を行い、何らかの項目についての分析結果を回答してきた機関数は505、回収率は99.4%であった。

なお、試料別の参加機関数と回答機関数は、表1-4-2に示す。

(注)参加機関は、「公的機関」と「民間機関」に区分している。「公的機関」は地方公共団体（都道府県、市）の機関及び全国環境研協議会所属の機関であり、「民間機関」は公的機関以外（民間、大学、独立行政法人等）を示す。

表 1-4-1 調査結果の回収状況（参加機関と回答機関数）

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	70	70	100
	市	63	63	100
民間機関		375	372	99.2
合計		508	505	99.4

表 1-4-2 試料別の調査結果の回収状況（参加機関と回答機関数）

区分		共通試料 1 模擬排水試料 (一般項目)		共通試料 2 模擬排ガス試料 (窒素酸化物等)		共通試料 3 模擬水質試料 (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	参加 機関数	回答 機関数
公的機関	都道府県	70	70 (6)	9	9 (0)	44	43 (2)
	市	63	59 (4)	3	3 (0)	53	50 (5)
民間機関		375	357 (6)	213	198 (1)	286	273 (1)
合計		508	486 (16)	225	210 (1)	383	366 (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、その機関の回答はホームページとしている。

5. 外れ値等に関する調査

極端な分析結果（外れ値等）を示した機関及び測定項目を対象として、その原因又は想定される原因を調査するために、アンケート調査を実施した。

極端な分析結果としては、「Grubbs の方法による外れ値（棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値）」、「ND 等」及び「平均値の 0.113 倍以下の値」とした。また、3 回の室内併行測定を行っている模擬排水試料（一般項目）については、室内変動（変動係数）が大きく、Grubbs の方法による外れ値を棄却した後の室内変動を超えるものも調査対象とした。

アンケート調査の実施状況は、表 1-5-1 のとおりである。

表 1-5-1 外れ値等に関するアンケート調査の実施状況

試料	項目	アンケート数	回収数（回収率）
模擬排水試料 （一般項目）	COD	6	3（50%）
	BOD	10	7（70%）
	ふっ素	16	11（69%）
	ほう素	22	14（64%）
	TOC	14	6（43%）
	計	63	39（62%）
模擬排ガス試料 （窒素酸化物等）	窒素酸化物（NO _x ）	4	3（75%）
	硫黄酸化物（SO _x ）	6	4（67%）
	計	11	6（55%）
模擬水質試料 （揮発性有機化合物）	1,1-ジクロロエチレン	17	11（65%）
	ジクロロメタン	18	9（50%）
	トランス-1,2-ジクロロエチレン	17	10（59%）
	シス-1,2-ジクロロエチレン	16	8（50%）
	1,2-ジクロロエタン	17	7（41%）
	計	85	45（53%）

6. その他

本調査は、（一財）日本環境衛生センターが環境省からの請負を受けて実施した。

本調査結果の他に、別冊として解析結果等をより詳細に記載した「資料編」がある。また、本調査結果の元となるデータは国会図書館の環境測定分析統一精度管理調査結果報告書にて閲覧可能である。

第2章 調査結果の概要

1. 統計結果

(1) はじめに

(a) 解析対象とした回答

各参加機関が分析結果を回答するに当たって、報告書にクロマトグラム、検量線等を添付することとしていたが、表 2-1-1(1)に示すように添付のない回答があった(添付のない回答数は項目により異なる)。以降の集計・解析においては、クロマトグラム及び検量線の添付がない回答も含めた。

なお、本調査では海外施設に分析操作を委託する機関も対象としているが、該当する回答はなかった(表 2-1-1(2)参照)。

表 2-1-1(1) クロマトグラム、検量線等の添付状況(回答数)

報告書	分析項目	回答数		
		検量線等の添付		検量線等の添付がない
		HPより送付	用紙による	
[1] 模擬排水試料	COD	—	—	(該当しない)
[2] 模擬排水試料	BOD	—	—	(該当しない)
[3] 模擬排水試料	ふっ素	281	12	71
[4] 模擬排水試料	ほう素	309	12	47
[5] 模擬排水試料	TOC	217	6	52
[6] 模擬排ガス試料	窒素酸化物(NO _x)	142	1	27
[7] 模擬排ガス試料	硫黄酸化物(SO _x)	168	1	23
[8] 模擬水質試料	揮発性有機化合物	329	13	24

表 2-1-1(2) 海外施設に分析操作を委託する回答数

報告書	分析項目	海外施設に委託する回答数
[1] 模擬排水試料	COD	0
[2] 模擬排水試料	BOD	0
[3] 模擬排水試料	ふっ素	0
[4] 模擬排水試料	ほう素	0
[5] 模擬排水試料	TOC	0
[6] 模擬排ガス試料	窒素酸化物(NO _x)	0
[7] 模擬排ガス試料	硫黄酸化物(SO _x)	0
[8] 模擬水質試料	揮発性有機化合物	0

(b) 解析方法の概要

すべての分析項目とも、以下のフローに従って解析を行った。

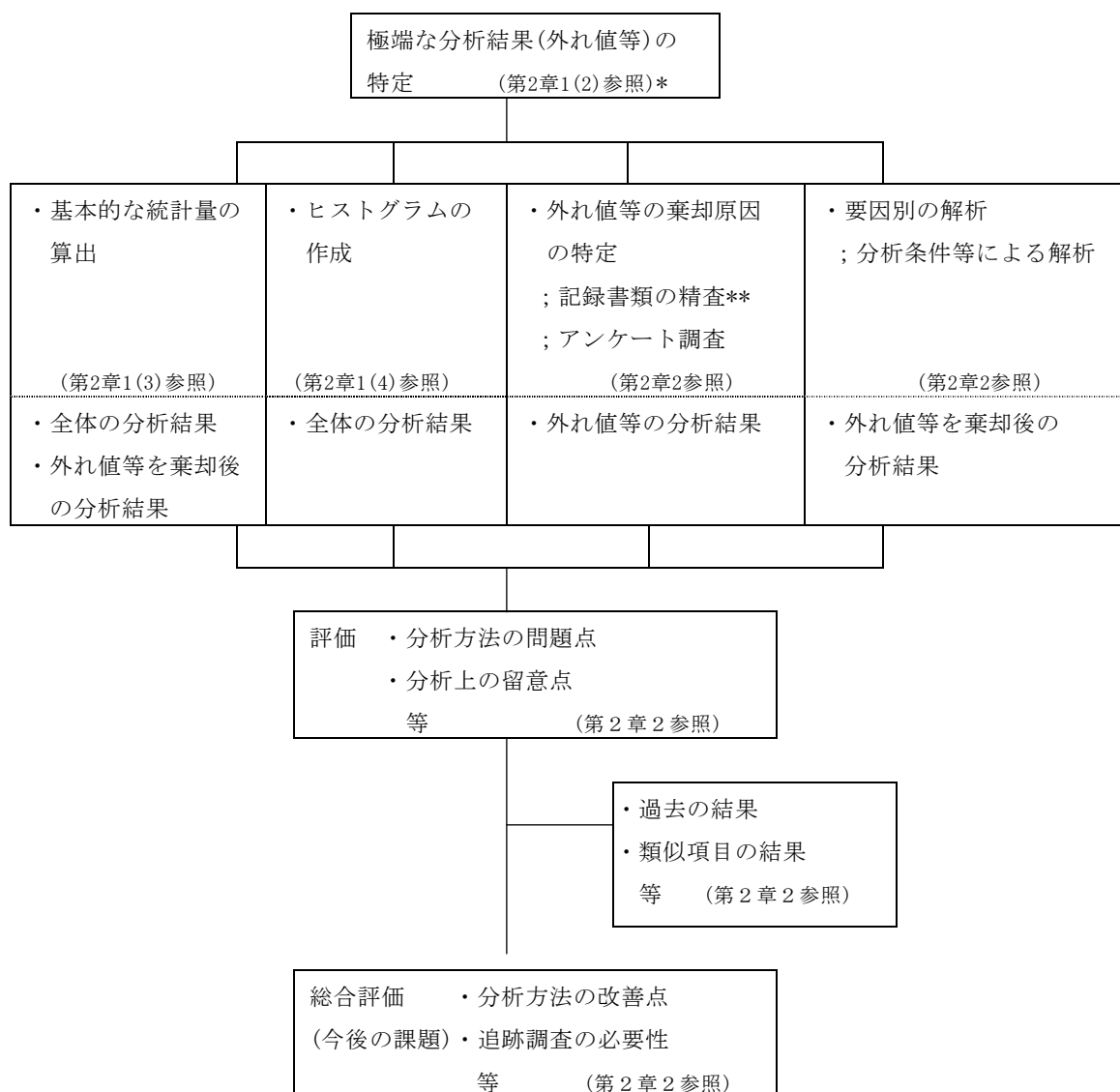


図2-1-1 解析方法の概要

(注1)* : 「(…参照)」は、記載している項を示す(例えば「(第2章1(2)参照)」は、主として第2章の1の(2)の項に記載していることを示す)。

(注2)**: 記録書類とは、分析条件、クロマトグラム等のチャート類、検量線等を示す。

(2) 外れ値等の棄却

分析結果について、各分析項目とも、

- (イ) 結果が「ND」(注1)、「〇〇以下」又は「0 (ゼロ)」で示されているもの
(「ND等」)

を外れ値等として棄却した。次に、分析結果(複数回分析している場合には平均値)について、「JIS Z 8402-2 (ISO 5725-2)」に準じて、

- (ロ) Grubbsの検定(注2)を行い、検定統計量が5%棄却限界値を超えるもの
(「統計的外れ値(Grubbs)」)

を外れ値として棄却した。

なお、模擬排水試料(一般項目)の分析については、室内の併行測定回数を3回としており、

- (ハ) 結果(併行測定回数)が2回以下のもの
(「 $n \neq 3$ 」)

を外れ値等として取り扱った。また、

- (ニ) 3回の室内変動(変動係数)が大きく、上記(イ)及び(ロ)を棄却した後の室間変動(変動係数)を超えるもの(注3)
(「統計的外れ値(室内変動)」)。

を外れ値として棄却した。

以上の方法によって、外れ値等として棄却された回答数及び統計的な検定による棄却の限界値を試料(項目)別に表にまとめた(棄却限界値としては、Grubbsの検定では分析結果の下限值及び上限値を示し、室内変動ではその上限値を示す)。模擬排水試料(一般項目)については表2-1-2、模擬排ガス試料(窒素酸化物等)については表2-1-3、模擬水質試料(揮発性有機化合物)については表2-1-4に示す。

(注1) 「ND」は、「検出されない」を示す。

(注2) 「Grubbsの検定」は、分析結果に関する数値的な外れ値の検定方法である。JIS Z 8402及びISO 5725に規定されている一般的な方法である。

(注3) 室内変動に関する外れ値の検定については、JIS Z 8402では室内の精度(分散)をCochran検定する方法となっているが、これまでの検討では本調査への適用には問題があり、室間変動を利用する方法としている。なお、検討の経緯やその結果等については、平成21年度報告書(本編)第2章 3. 参考に示している。

表 2-1-2(1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬排水試料)

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %
		N≠3	ND 等	Grubbs	室内変動	計	
COD	445	2	0	5	1	8	1.8
BOD	396	4	0	9	1	14	3.5
ふっ素	364	1*	0	2	0	3	0.82
ふっ素**	276	1*	0	13	2	16	5.8
ほう素	368	0	0	20	2	22	6.0
TOC	275	0	0	11	3	14	5.1

(注1) * : 測定値のみ入力がない回答

(注2) **: 水蒸気蒸留による前処理を実施していないと回答した全 88 回答 (吸光光度法 5、イオン電極法 2、イオンクロマトグラフ法 81 回答) を除いて、棄却検定を行った。

表 2-1-2(2) 棄却限界値 (模擬排水試料)

分析項目	Grubbs の検定		室内変動	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 (%)	外れ値等棄却後の 平均値 (mg/L)
COD	160	241	5.32	200
BOD	100	377	15.1	239
ふっ素	0.800	14.2	25.6	7.48
ふっ素*	6.31	10.7	6.97	8.48
ほう素	0.472	0.878	8.00	0.675
TOC	124	165	3.89	144

(注) * : 水蒸気蒸留による前処理を実施していないと回答した全 88 回答 (吸光光度法 5、イオン電極法 2、イオンクロマトグラフ法 81 回答) を除いて、棄却検定を行った。

表 2-1-3(1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬排ガス試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND 等	Grubbs	計	
窒素酸化物 (NO _x)	170	1	4	5	2.9
硫黄酸化物 (SO _x)	192	0	6	6	3.1

表 2-1-3(2) 棄却限界値 (模擬排ガス試料)

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 (ppm)	上限値 (ppm)	外れ値等棄却後の 平均値 (ppm)
窒素酸化物 (NO _x)	54.4	108	81.1
硫黄酸化物 (SO _x)	36.3	159	97.6

表 2-1-4(1) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬水質試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND 等	Grubbs	計	
1,1-ジクロロエチレン	344	0	17	17	4.9
ジクロロメタン	352	3	15	18	5.1
トランス-1,2-ジクロロエチレン	343	0	17	17	5.0
シス-1,2-ジクロロエチレン	354	1	15	16	4.5
1,2-ジクロロエタン	358	1	16	17	4.7
1,1,1-トリクロロエタン	294	0	18	18	6.1
ベンゼン	302	0	14	14	4.6
トリクロロエチレン	300	1	16	17	5.7
1,2-ジクロロプロパン	261	1	8	9	3.4
1,4-ジオキサン	230	1	10	11	4.8
1,1,2-トリクロロエタン	301	1	14	15	5.0
テトラクロロエチレン	298	0	17	17	5.7

表 2-1-4(2) 棄却限界値 (模擬水質試料)

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)
1,1-ジクロロエチレン	0.00507	0.0280	0.0165
ジクロロメタン	0.000835	0.00306	0.00195
トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.00369	0.0130	0.00836
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.00214	0.00684	0.00449
1,2-ジクロロエタン	0.000964	0.00284	0.00190
1,1,1-トリクロロエタン	0.00664	0.0262	0.0164
ベンゼン	0.000863	0.00259	0.00173
トリクロロエチレン	0.000874	0.00275	0.00181
1,2-ジクロロプロパン	0.00284	0.00814	0.00549
1,4-ジオキサン	0.00541	0.0142	0.00978
1,1,2-トリクロロエタン	0.00103	0.00274	0.00188
テトラクロロエチレン	0.000685	0.00244	0.00156

(3) 統計量

前記(2)で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し、試料(項目)別に表にまとめた。

模擬排水試料(一般項目)については、表2-1-5に示す。

模擬排ガス試料(窒素酸化物等)については、表2-1-6に示す。

模擬水質試料(揮発性有機化合物)については、表2-1-7に示す。

各分析項目とも、統計量としては平均値、室間精度(標準偏差及び変動係数)(注1)、最小値、最大値及び中央値を示す。なお、各試料については、設定値(調製濃度)も併記する。

模擬排水試料(一般項目)については、3回の室内併行測定を行っており、室内精度(注2)も併記する。統計量としては、室内精度(標準偏差及び変動係数)(注2)、3回の室内併行測定精度(変動係数)の最小値、最大値及び中央値を示す。

なお、分析結果に「ND等」が含まれている場合、平均値、室間精度等の算出にあたっては、これらの結果を除いた。また、模擬排水試料(一般項目)については、「n≠3」のものも除いた。

(注1)「室間精度」は、試験所間のばらつきの程度であり、標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。室間精度としては、分析結果(複数回を分析している場合には平均値)のS.D.、CV%を算出している。

(注2)「室内精度」は、試験所内のばらつきの程度であり、室間精度と同様に標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。室内精度としては、分散分析を行ってS.D.、CV%を算出している。

表 2-1-5(1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（模擬排水試料）

（室間精度等）

分析項目	棄却 *	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	調製濃度 (設定濃度) (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %				
COD	前	445	200	17.2	8.60	19.0	260	200	-
	後	437	200	10.6	5.31	161	241	200	
BOD	前	396	235	48.1	20.5	12.1	404	239	-
	後	382	239	36.1	15.1	125	350	240	
ふっ素	前	363**	7.49	1.92	25.6	0.570	20.0	8.22	9.00
	後	361	7.48	1.77	23.7	0.848	10.6	8.22	
	前***	276	8.36	1.24	14.8	0.848	19.97	8.46	
	後***	260	8.49	0.577	6.98	6.76	10.6	8.53	
ほう素	前	368	0.663	0.120	18.1	0.00658	1.17	0.677	0.640
	後	346	0.674	0.0531	7.87	0.499	0.855	0.678	
TOC	前	275	149	81.3	54.7	15.4	1470	144	144
	後	261	144	5.42	3.76	125	161	144	

(注1)*: Grubbs 検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n≠3」のもの及び分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

(注2)**: 測定値のみ入力がない1回答を除いた回答数を示している。

(注3)***: 水蒸気蒸留による前処理を実施していない回答を除いて解析した結果を示している。

（室内精度等）

分析項目	棄却 *	室内 測定 回数	回答数	室内併行測定精度**		室内併行測定精度			調製濃度 (設定濃度) (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値	
COD	後	3	437	2.08	1.04	-	4.53	0.584	-
BOD	後	3	382	8.01	3.35	0	13.2	1.89	-
ふっ素	後	3	361	0.183	2.44	-	19.4	0.854	9.00
	後***	3	260	0.154	1.82	0	6.64	0.946	
ほう素	後	3	346	0.0088 2	1.31	9.00	5.08	0.742	0.640
TOC	後	3	261	1.22	0.847	0	3.14	0.414	144

(注1)*: Grubbs 検定によるもの。

(注2)**: 分散分析の結果 (S. D.、CV%) を示している。

(注3)***: 水蒸気蒸留による前処理を実施していない回答を除いて解析した結果を示している。

表 2-1-6 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（模擬排ガス試料）

分析項目	棄却*	回答数	平均値 (ppm)	室間精度		最小値 (ppm)	最大値 (ppm)	中央値 (ppm)	調製濃度 (設定値) (ppm)
				S. D. (ppm)	CV%				
窒素酸化物	前	169**	80.8	10.2	12.6	35.4	142	80.8	89.7
	後	165	81.1	7.53	9.28	55.7	105	81.1	
硫黄酸化物	前	192	97.4	23.8	24.5	18.7	236	98.5	126
	後	186	97.3	17.1	17.5	52.0	158	98.9	

(注1)*: Grubbs 検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、分析結果が「ND等」であるものは含まない。

(注2)**: 測定結果の入力が無かった1回答を棄却前の回答数から除外している。

表 2-1-7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（模擬水質試料）

分析項目	棄却*	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	調製濃度 (設定値) (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %				
1,1-ジクロロエチレン	前	344	0.387	2.56	660	0.00228	21.4	0.0164	0.020
	後	327	0.0165	0.00306	18.5	0.00823	0.0272	0.0163	
ジクロロメタン	前	349	0.0554	0.371	670	0.000946	4.35	0.00192	0.0020
	後	334	0.00195	0.000297	15.2	0.000946	0.00302	0.00190	
トランス-1,2-ジクロロエチレン	前	343	0.210	1.42	675	0.00371	15.2	0.00839	0.010
	後	326	0.00836	0.00125	14.9	0.00371	0.0126	0.00828	
シス-1,2-ジクロロエチレン	前	353	0.128	0.826	647	0.00147	8.95	0.00445	0.0050
	後	338	0.00449	0.000626	13.9	0.00249	0.00667	0.00443	
1,2-ジクロロエタン	前	357	0.165	2.18	1320	0.00107	40.8	0.00190	0.0020
	後	341	0.00190	0.000251	13.2	0.00107	0.00276	0.00188	
1,1,1-トリクロロエタン	前	294	0.303	2.14	707	0.00136	18.9	0.0163	0.020
	後	276	0.0164	0.00265	16.1	0.00978	0.0250	0.0163	
ベンゼン	前	302	0.0404	0.277	687	0.00100	2.74	0.00172	0.0020
	後	288	0.00173	0.000233	13.5	0.00100	0.00250	0.00171	
トリクロロエチレン	前	299	0.242	3.46	1430	0.00113	59.7	0.00181	0.0020
	後	283	0.00181	0.000253	14.0	0.00113	0.00267	0.00180	
1,2-ジクロロプロパン	前	260	0.0951	0.699	735	0.00360	6.64	0.00542	0.0060
	後	252	0.00549	0.000722	13.1	0.00360	0.00805	0.00539	
1,4-ジオキサン	前	229	0.218	1.42	651	0.00104	12.7	0.00984	0.010
	後	219	0.00978	0.00121	12.3	0.00559	0.0140	0.00982	
1,1,2-トリクロロエタン	前	300	0.0406	0.273	673	0.00108	2.51	0.00188	0.0020
	後	286	0.00188	0.000232	12.3	0.00108	0.00272	0.00187	
テトラクロロエチレン	前	298	0.0370	0.252	681	0.000837	2.51	0.00156	0.0020
	後	281	0.00156	0.000237	15.2	0.000837	0.00239	0.00155	

(注)*: Grubbs 検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、分析結果が「ND等」であるものは含まない。

(4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、模擬排水試料（一般項目）については図 2-1-2 に示す。

模擬排ガス試料（窒素酸化物等）については図 2-1-3 に示す。

模擬水質試料（揮発性有機化合物）については、図 2-1-4 に示す。

各ヒストグラムは、分析項目間の比較を容易にするために、横軸・縦軸とも同一として作成しており、その概要を以下に示す。

横軸は、分析結果の外れ値等棄却後の平均値を「1.0」とした場合の相対値を示す。各級は、相対値「0.05 未満」、「0.05～0.15」、「0.15～0.25」、・・・、「0.85～0.95」、「0.95～1.05」、「1.05～1.15」、・・・、「2.25～2.35」、「2.35 以上」に区分し、級幅は「0.1」とする。

縦軸は、各級の度数の全回答数（外れ値等を含めた回答数）に対する割合（%）（いわゆる相対度数%）を示す。いずれのヒストグラムとも、縦軸（相対度数）の最大値は80%とする。

なお、ヒストグラムを作成にあたっては、分析結果のうち数値でない結果（「ND 等」：前記（2）参照）は除いた。また、模擬排水試料（一般項目）については、「n≠3」のもの（前記（2）参照）も除いた。

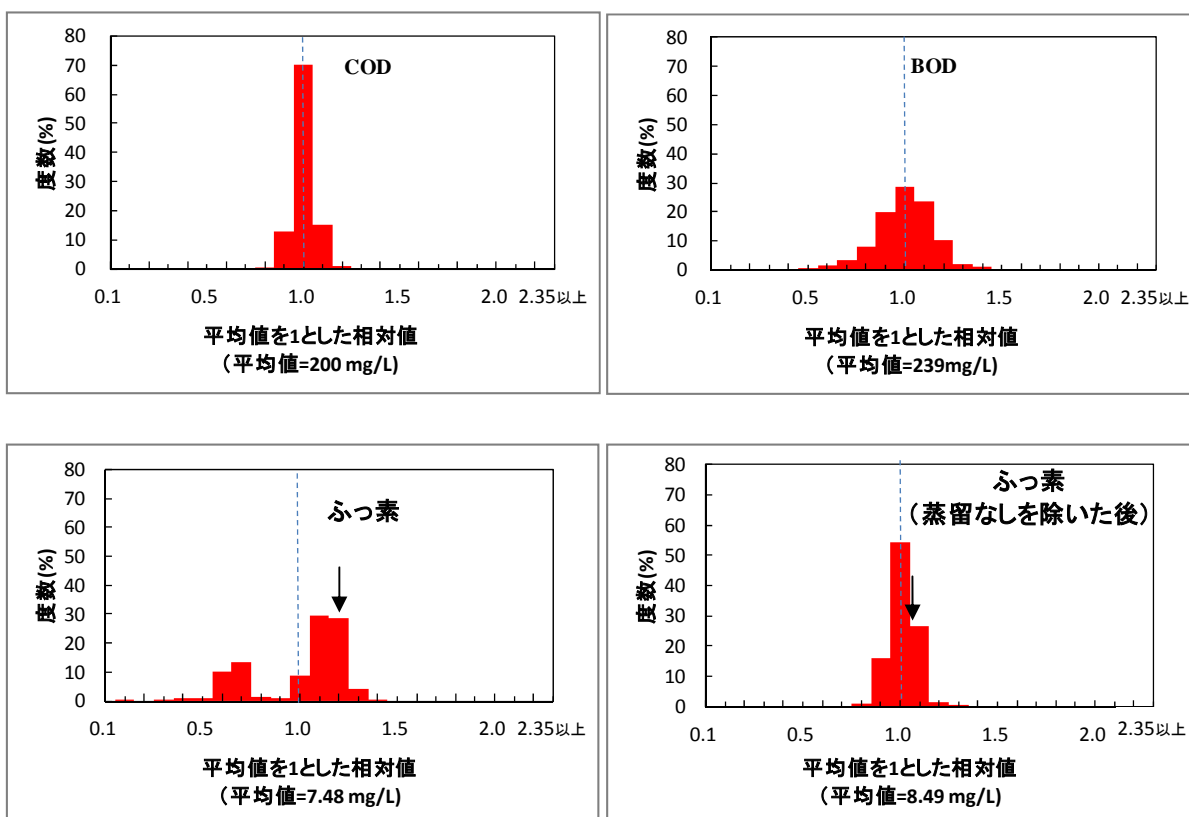


図 2-1-2 模擬排水試料に関するヒストグラム（↓は設定値（調製濃度））

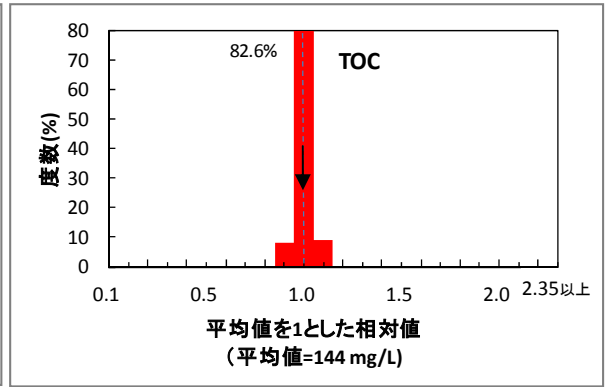
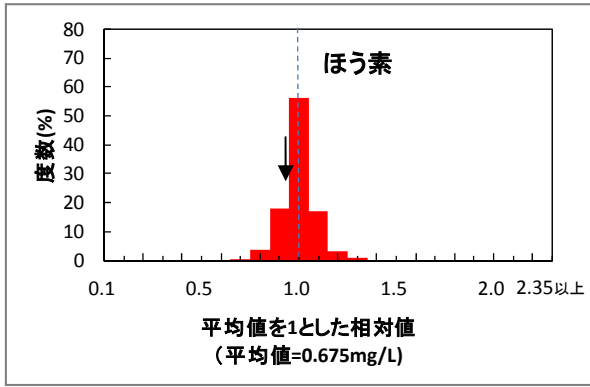


図 2-1-2 模擬排水試料に関するヒストグラム (↓は設定値 (調製濃度)) (続き)

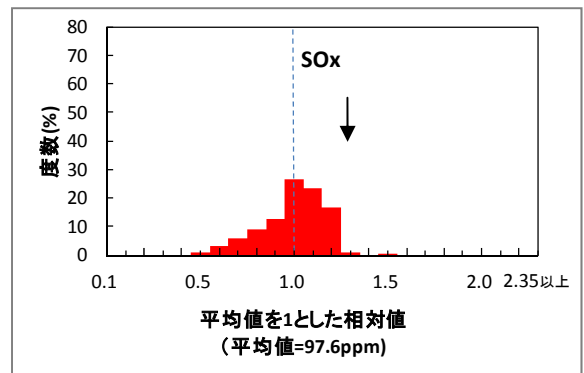
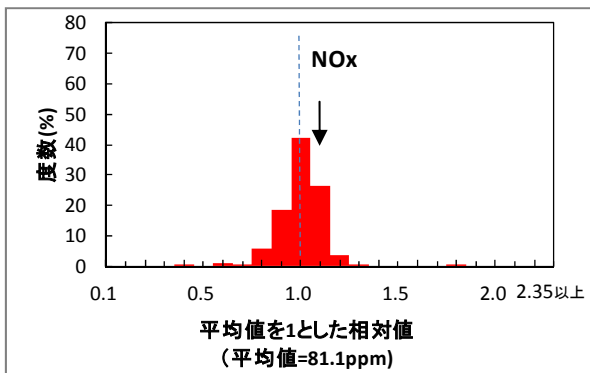


図 2-1-3 模擬排ガス試料 (窒素酸化物等) に関するヒストグラム (↓は設定値 (調製濃度))

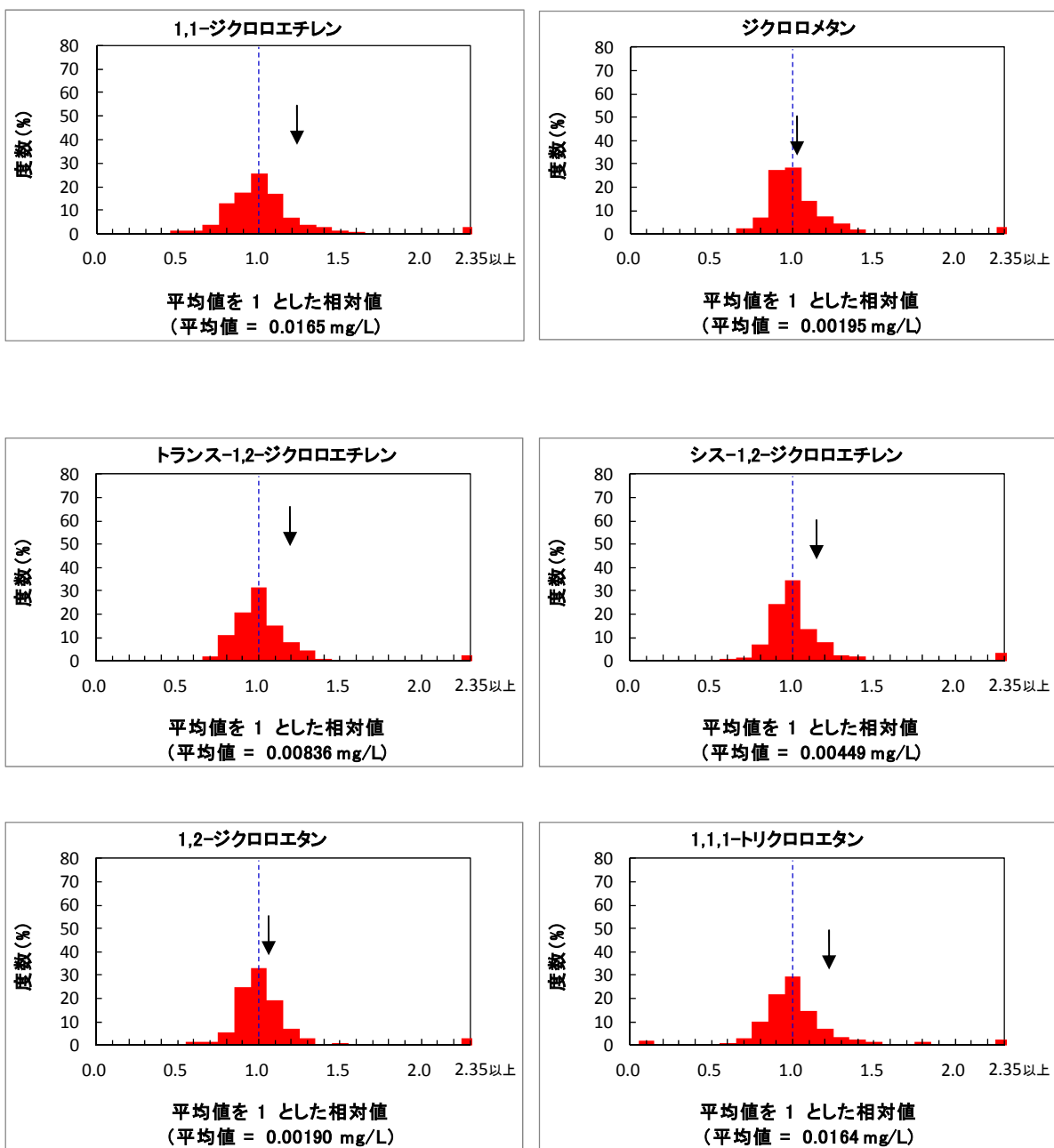


図 2-1-4(1) 模擬水質試料(揮発性有機化合物)に関するヒストグラム(↓は設定値(調製濃度))

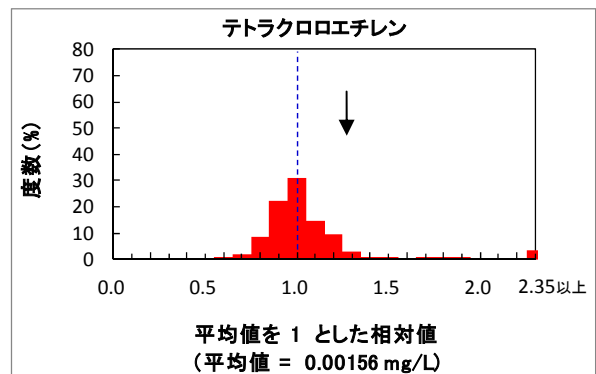
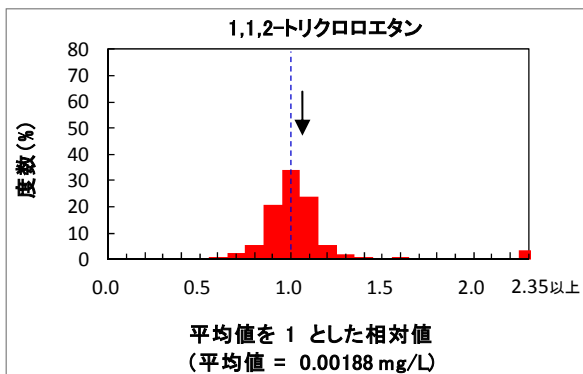
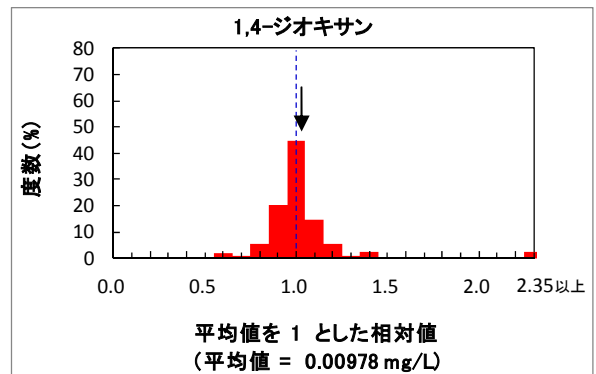
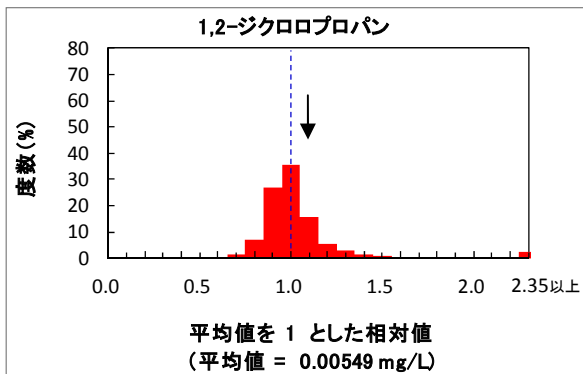
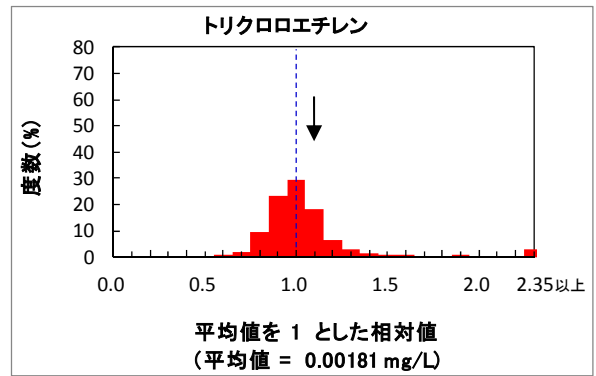
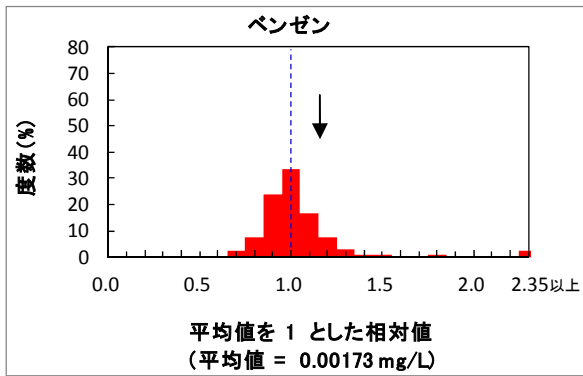


図 2-1-4(1) 模擬水質試料(揮発性有機化合物)に関するヒストグラム(↓は設定値(調製濃度))
(続き)

(5) 分析方法別の回答数と解析結果

試料・分析項目ごとに、分析方法別の回答数及び分析方法に関する解析結果を示す。

結果は試料別に (a) ~ (c) に分け、それぞれを項目別とする。(a) 模擬排水試料 (一般項目) は表 2-1-8(1)~(5)、(b) 模擬排ガス試料 (窒素酸化物等) は表 2-1-9(1)~(2)、(c) 模擬水質試料 (揮発性有機化合物) は表 2-1-10(1)~(12) に示す。

分析方法別の回答数については、全体の回答数及び棄却された回答数 (外れ値等の回答数) を示す。

分析方法に関する解析結果については、外れ値等を棄却後の分析結果を対象とし、回答数、平均値及び室内精度 (標準偏差:S. D.、変動係数:CV%) を示す。また、分析方法間の偏り (平均値の差) 及び精度の違いの検定を危険率 5%で行い(注)、解析結果の表下にその結果を示している。

(注) 2つの分析方法ごとに検定し、3方法以上では2方法ごとの検定を繰り返す。3方法以上の検定は多重比較の方法を適用し、その方法としては平均値の差の検定は Tukey の方法、精度の違いの検定は Bonferroni の方法を適用している。

(a) 模擬排水試料 (一般項目)

表 2-1-8(1)-1 分析方法別回答数 (模擬排水試料 : COD)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. 滴定法	445	2	0	3	2	1	8
2. その他 吸光光度法	0	0	0	0	0	0	0

表 2-1-8(1)-2 分析方法別回答数 (模擬排水試料 : COD)

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値(mg/L)	室内精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 滴定法	437	200	10.6	5.31
2. その他 吸光光度法	0	—	—	—

表 2-1-8(2)-1 分析方法別回答数 (模擬排水試料 : BOD ; DO 測定法)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. よう素滴定法	66	0	0	1	0	0	1
2. ミラー変法	0	0	0	0	0	0	0
3. 隔膜電極法	321	4	0	6	1	1	12
4. 光学式センサ法	8	0	0	1	0	0	1
5. その他	1	0	0	0	0	0	0

表 2-1-8(2)-2 分析方法別回答数 (模擬排水試料 : BOD ; DO 測定法)

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. よう素滴定法	65	223	42.8	19.2
2. ミラー変法	0	—	—	—
3. 隔膜電極法	309	243	34.0	14.0
4. 光学式センサ法	7	223	16.4	7.33
5. その他	1	253	—	—

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

平均値 : 1 と 3

表 2-1-8(2)-3 分析方法別回答数 (模擬排水試料 : BOD ; 植種希釈水を使用した場合の植種液の種類)

外れ値棄却後の解析

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. 下水	66	249	28.2	11.3
2. 排水処理水	13	249	27.4	11.0
3. 河川水	90	252	36.7	14.5
4. 湖沼水	2	182	80.1	44.0
5. 土壌抽出液	6	187	80.1	42.8
6. その他、市販品	192	230	43.8	19.0
7. 上記以外の水	12	241	35.8	14.8

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

平均値 : 1 と 5、1 と 6、2 と 5、3 と 5、3 と 6、5 と 6、5 と 7

表 2-1-8(2)-4 分析方法別回答数（模擬排水試料：BOD；植種菌製剤の種類）
外れ値棄却後の解析

植種菌製剤の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. BI-CHEM BOD Seed	160	232	34.7	15.0
2. POLYSEED-US	32	223	38.8	17.4
3. その他	4	190	60.6	31.9

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない（危険率 5%）。

表 2-1-8(3)-1 分析方法別回答数（模擬排水試料：ふっ素、蒸留操作なしの回答も含む）

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. ランタン-アリザリン コンプレキソン吸光光度法	157	0	0	0	1	0	1
2. イオン電極法	6	0	0	0	0	0	0
3. イオンクロマトグラフ法	96	0	0	1	0	0	1
4. 流れ分析法 (CFA 法)	100	1*	0	0	0	0	1
5. 流れ分析法 (FIA 法)	4	0	0	0	0	0	0
6. その他	1	0	0	0	0	0	0

(注)*: 分析結果のみ入力できなかった回答

表 2-1-8(3)-2 分析方法別回答数（模擬排水試料：ふっ素、蒸留操作なしの回答も含む）
外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. ランタン-アリザリン コンプレキソン吸光光度法	156	8.03	0.983	12.2
2. イオン電極法	6	7.79	1.61	20.7
3. イオンクロマトグラフ法	95	5.21	1.36	26.1
4. 流れ分析法 (CFA 法)	99	8.75	0.916	10.5
5. 流れ分析法 (FIA 法)	4	8.78	0.357	4.07
6. その他	1	4.84	—	—

(注) 偏り（平均値の差）と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、3と4、3と5、精度：1と3、3と4

表 2-1-8(3)-3 分析方法別回答数（模擬排水試料：ふっ素、蒸留操作を実施した機関のみ）

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. ランタン-アリザリン コンプレキソン吸光光度法	153	0	0	8	1	1	10
2. イオン電極法	5	0	0	0	0	0	0
3. イオンクロマトグラフ法	15	0	0	0	3	1	4
4. 流れ分析法（CFA 法）	100	1*	0	1	0	0	2
5. 流れ分析法（FIA 法）	3	0	0	0	0	0	0
6. その他	0	0	0	0	0	0	0

(注)*: 分析結果のみ入力できなかった回答

表 2-1-8(3)-4 分析方法別回答数（模擬排水試料：ふっ素、蒸留操作を実施した機関のみ）

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. ランタン-アリザリン コンプレキソン吸光光度法	143	8.25	0.538	6.53
2. イオン電極法	5	8.39	0.730	8.70
3. イオンクロマトグラフ法	11	8.47	0.594	7.01
4. 流れ分析法（CFA 法）	98	8.83	0.444	5.03
5. 流れ分析法（FIA 法）	3	8.76	0.436	4.98
6. その他	0	—	—	—

(注) 精度の違いは水準間に見られないが、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 4

表 2-1-8(4)-1 分析方法別回答数（模擬排水試料：ほう素）

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. メンブレン吸光光度法	7	0	0	4	0	0	4
2. アゾメチンH吸光光度法	6	0	0	6	0	0	6
3. ICP 発光分光分析法	222	0	0	2	5	2	9
4. ICP 質量分析法	133	0	0	2	1	0	3
5. その他	0	0	0	0	0	0	0

表 2-1-8(4)-2 分析方法別回答数（模擬排水試料：ほう素）

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. メンブール吸光光度法	3	0.687	0.0231	3.36
2. アリソンH吸光光度法	0	—	—	—
3. ICP 発光分光分析法	213	0.680	0.0567	8.34
4. ICP 質量分析法	130	0.665	0.0459	6.90
5. その他	0	—	—	—

(注) 偏り（平均値の差）と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：3と4、精度：3と4

表 2-1-8(5)-1 分析方法別回答数（模擬排水試料：TOC）

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. JIS K 0102 の 22.1 燃焼酸化- 赤外線分析法	112	0	0	1	1	1	3
2. JIS K 0102 の 22.2 燃焼酸化- 赤外線自動計測法	157	1	0	6	3	1	11
3. その他	6	0	0	0	0	1	1

表 2-1-8(5)-2 分析方法別回答数（模擬排水試料：TOC）

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. JIS K 0102 の 22.1 燃焼酸化- 赤外線分析法	109	145	4.57	3.16
2. JIS K 0102 の 22.2 燃焼酸化- 赤外線自動計測法	146	144	5.97	4.15
3. その他	5	146	5.78	3.97

(注) 偏り（平均値の差）と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：2と3、精度：1と2

(b) 模擬排ガス試料（窒素酸化物等）

表 2-1-9(1)-1 分析方法別回答数（模擬排ガス試料：窒素酸化物（NOx））

分析方法	回答数	棄却された回答数				
		ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
			小さな値	大きな値		
1. Zn-NEDA 法	10	0	1	0	0	1
2. NEDA 法	0	0	0	0	0	0
3. イソクロマトグラフ法	123	1	2	1	0	4
4. PDS 法	23	0	0	0	0	0
5. その他	14	0	0	0	0	0

表 2-1-9(1)-2 分析方法別回答数（模擬排ガス試料：窒素酸化物（NOx））

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			S. D. (ppm)	CV %
1. Zn-NEDA 法	9	83.9	11.7	13.9
2. NEDA 法	0	—	—	—
3. イソクロマトグラフ法	119	80.1	7.47	9.33
4. PDS 法	23	83.7	6.09	7.28
5. その他	14	83.8	51.4	6.13

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない（危険率5%）。

表 2-1-9(2)-1 分析方法別回答数（模擬排ガス試料：硫黄酸化物（SOx））

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		Grubbs			計
		ND 等	小さな値	大きな値	
1. イソクロマトグラフ法	187	0	4	2	6
2. 沈殿滴定法(アセナゾⅢ法)	0	0	0	0	0
3. 沈殿滴定法(トリン法)	0	0	0	0	0
4. 比濁法（光散乱法）	5	0	0	0	0
5. 中和滴定法	0	0	0	0	0

表 2-1-9(2)-2 分析方法別回答数（模擬排ガス試料：硫黄酸化物（SOx））

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			S. D. (ppm)	CV %
1. イソクロマトグラフ法	181	97.7	17.2	17.6
2. 沈殿滴定法(アセナゾⅢ法)	0	—	—	—
3. 沈殿滴定法(トリン法)	0	—	—	—
4. 比濁法（光散乱法）	5	92.0	13.6	14.7
5. 中和滴定法	0	—	—	—

(注1) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない（危険率5%）。

(c) 模擬水質試料 (揮発性有機化合物)

表 2-1-10(1)-1 分析方法別回答数 (模擬水質試料 : 1,1-ジクロロエチレン)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップ-ガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS 法)	52	0	0	3	3
2. ヘッドスペース-ガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS 法)	292	0	2	12	14
3. パージ・トラップ-ガス chromatography 法 (PT-GC/FID 法)	0	0	0	0	0
4. その他	0	0	0	0	0
合計	344	0	2	15	17

表 2-1-10(1)-2 分析方法別回答数 (模擬水質試料 : 1,1-ジクロロエチレン)

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップ-ガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS 法)	49	0.0171	0.00323	18.9
2. ヘッドスペース-ガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS 法)	278	0.0164	0.00302	18.4
3. パージ・トラップ-ガス chromatography 法 (PT-GC/FID 法)	0	-	-	-
4. その他	0	-	-	-

(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (危険率5%)

表 2-1-10(2)-1 分析方法別回答数 (模擬水質試料 : ジクロロメタン)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップ-ガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS 法)	54	0	0	2	2
2. ヘッドスペース-ガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS 法)	298	3	0	13	16
3. パージ・トラップ-ガス chromatography 法 (PT-GC/FID 法)	0	0	0	0	0
4. その他	0	0	0	0	0
合計	352	3	0	15	18

表 2-1-10(2)-2 分析方法別回答数（模擬水質試料：ジクロロメタン）

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップーカースクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法)	52	0.00202	0.000336	16.6
2. ヘッドスペースーカースクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法)	282	0.00193	0.000288	14.9
3. パージ・トラップーカースクロマトグラフ法 (PT-GC/FID 法)	0	-	-	-
4. その他	0	-	-	-

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率5%）

表 2-1-10(3)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料：トランス-1,2-ジクロロエチレン）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップーカースクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法)	52	0	0	2	2
2. ヘッドスペースーカースクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法)	291	0	0	15	15
3. パージ・トラップーカースクロマトグラフ法 (PT-GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
4. その他	0	0	0	0	0
合計	343	0	0	17	17

表 2-1-10(3)-2 分析方法別回答数（模擬水質試料：トランス-1,2-ジクロロエチレン）

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップーカースクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法)	50	0.00865	0.00131	15.1
2. ヘッドスペースーカースクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法)	276	0.00831	0.00123	14.8
3. パージ・トラップーカースクロマトグラフ法 (PT-GC/ECD 法)	0	-	-	-
4. その他	0	-	-	-

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率5%）

表 2-1-10(4)-1 分析方法別回答数 (模擬水質試料 : シス-1, 2-ジクロロエチレン)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップーガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS 法)	53	0	0	1	1
2. ヘッドスペースーガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS 法)	301	1	1	13	15
3. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/FID 法)	0	0	0	0	0
4. その他	0	0	0	0	0
合計	354	1	1	14	16

表 2-1-10(4)-2 分析方法別回答数 (模擬水質試料 : シス-1, 2-ジクロロエチレン)
外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップーガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS 法)	52	0.00468	0.000661	14.1
2. ヘッドスペースーガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS 法)	286	0.00446	0.000613	13.8
3. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/FID 法)	0	-	-	-
4. その他	0	-	-	-

(注) 精度の違いは水準間に見られないが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に認められる。

平均値 : 1と2

表 2-1-10(5)-1 分析方法別回答数 (模擬水質試料 : 1, 2-ジクロロエタン)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップーガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS 法)	55	0	0	3	3
2. ヘッドスペースーガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS 法)	303	1	0	13	14
3. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
4. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/FID 法)	0	0	0	0	0
5. その他	0	0	0	0	0
合計	358	1	0	16	17

表 2-1-10(5)-2 分析方法別回答数（模擬水質試料：1, 2-ジクロロエタン）

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップーガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS 法)	52	0.00200	0.000266	13.3
2. ヘッドスペースーガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS 法)	289	0.00189	0.000245	13.0
3. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/ECD 法)	0	-	-	-
4. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/FID 法)	0	-	-	-
5. その他	0	-	-	-

(注) 精度の違いは水準間に見られないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる。

平均値：1と2

表 2-1-10(6)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料：1, 1, 1-トリクロロエタン）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップーガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS 法)	48	0	1	1	2
2. ヘッドスペースーガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS 法)	246	0	5	11	16
3. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
4. ヘッドスペースーガス chromatography 法 (HS-GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
5. 溶媒抽出ーガス chromatography 法 (GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
6. その他	0	0	0	0	0
合計	294	0	6	12	18

表 2-1-10(6)-2 分析方法別回答数（模擬水質試料：1, 1, 1-トリクロロエタン）

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップーガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS 法)	46	0.0171	0.00335	19.6
2. ヘッドスペースーガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS 法)	230	0.0163	0.00247	15.2
3. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/ECD 法)	0	-	-	-
4. ヘッドスペースーガス chromatography 法 (HS-GC/ECD 法)	0	-	-	-
5. 溶媒抽出ーガス chromatography 法 (GC/ECD 法)	0	-	-	-
6. その他	0	-	-	-

(注) 偏り（平均値の差）と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、精度：1と2

表 2-1-10(7)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料：ベンゼン）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法)	47	0	0	3	3
2. ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法)	255	0	0	11	11
3. パージ・トラップーガスクロマトグラフ法 (PT-GC/FID 法)	0	0	0	0	0
4. その他	0	0	0	0	0
合計	302	0	0	14	14

表 2-1-10(7)-2 分析方法別回答数（模擬水質試料：ベンゼン）

外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法)	44	0.00180	0.000248	13.8
2. ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法)	244	0.00171	0.000228	13.3
3. パージ・トラップーガスクロマトグラフ法 (PT-GC/FID 法)	0	-	-	-
4. その他	0	-	-	-

(注) 精度の違いは水準間に見られないが、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

表 2-1-10(8)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料：トリクロロエチレン）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法)	48	0	0	3	3
2. ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法)	252	1	0	13	14
3. パージ・トラップーガスクロマトグラフ法 (PT-GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
4. ヘッドスペースーガスクロマトグラフ (HS-GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
5. 溶媒抽出ーガスクロマトグラフ法 (GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
6. その他	0	0	0	0	0
合計	300	1	0	16	17

表 2-1-10(8)-2 分析方法別回答数（模擬水質試料：トリクロロエチレン）
外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップーカースクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法)	45	0.00192	0.000289	15.1
2. ヘッドスペースーカースクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法)	238	0.00179	0.000242	13.5
3. パージ・トラップーカースクロマトグラフ法 (PT-GC/ECD 法)	0	-	-	-
4. ヘッドスペースーカースクロマトグラフ (HS-GC/ECD 法)	0	-	-	-
5. 溶媒抽出ーカースクロマトグラフ法 (GC/ECD 法)	0	-	-	-
6. その他	0	-	-	-

(注) 精度の違いは水準間に見られないが、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

表 2-1-10(9)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料：1,2-ジクロロプロパン）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップーカースクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法)	43	0	0	1	1
2. ヘッドスペースーカースクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法)	218	1	0	7	8
3. パージ・トラップーカースクロマトグラフ法 (PT-GC/FID 法)	0	0	0	0	0
4. その他	0	0	0	0	0
合計	261	1	0	8	9

表 2-1-10(9)-2 分析方法別回答数（模擬水質試料：1,2-ジクロロプロパン）
外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップーカースクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法)	42	0.00580	0.000896	15.3
2. ヘッドスペースーカースクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法)	210	0.00543	0.000670	12.3
3. パージ・トラップーカースクロマトグラフ法 (PT-GC/FID 法)	0	-	-	-
4. その他	0	-	-	-

(注) 偏り（平均値の差）と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、精度：1と2

表 2-1-10(10)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料：1,4-ジオキサン）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法)	38	1	0	0	1
2. ハットスペースーガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法)	184	0	1	8	9
3. 固相抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS 法)	8	0	0	1	1
4. その他	0	0	0	0	0
合計	230	1	1	9	11

表 2-1-10(10)-2 分析方法別回答数（模擬水質試料：1,4-ジオキサン）
外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法)	37	0.0101	0.00119	11.8
2. ハットスペースーガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法)	175	0.00974	0.00119	12.3
3. 固相抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS 法)	7	0.00941	0.00154	16.4
4. その他	0	-	-	-

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率5%）

表 2-1-10(11)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料：1,1,2-トリクロロエタン）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法)	47	0	0	4	4
2. ハットスペースーガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法)	254	1	0	10	11
3. パージ・トラップーガスクロマトグラフ法 (PT-GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
4. ハットスペースーガスクロマトグラフ法 (HS-GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
5. 溶媒抽出ーガスクロマトグラフ法 (GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
6. その他	0	0	0	0	0
合計	301	1	0	14	15

表 2-1-10(11)-2 分析方法別回答数（模擬水質試料：1, 1, 2-トリクロロエタン）
外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップーガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS 法)	43	0.00191	0.000234	12.2
2. ヘッドスペースーガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS 法)	243	0.00188	0.000231	12.3
3. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/ECD 法)	0	-	-	-
4. ヘッドスペースーガス chromatography 法 (HS-GC/ECD 法)	0	-	-	-
5. 溶媒抽出ーガス chromatography 法 (GC/ECD 法)	0	-	-	-
6. その他	0	-	-	-

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率5%）

表 2-1-10(12)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料：テトラクロロエチレン）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップーガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS 法)	47	0	0	4	4
2. ヘッドスペースーガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS 法)	251	0	0	13	13
3. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
4. ヘッドスペースーガス chromatography 法 (HS-GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
5. 溶媒抽出ーガス chromatography 法 (GC/ECD 法)	0	0	0	0	0
6. その他	0	0	0	0	0
合計	298	0	0	17	17

表 2-1-10(12)-2 分析方法別回答数（模擬水質試料：テトラクロロエチレン）
外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップーガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS 法)	43	0.00164	0.000255	15.6
2. ヘッドスペースーガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS 法)	238	0.00155	0.000232	15.0
3. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/ECD 法)	0	-	-	-
4. ヘッドスペースーガス chromatography 法 (HS-GC/ECD 法)	0	-	-	-
5. 溶媒抽出ーガス chromatography 法 (GC/ECD 法)	0	-	-	-
6. その他	0	-	-	-

(注) 精度の違いは水準間に見られないが、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

(注1) 外れ値等の棄却

分析結果については、次のように外れ値を棄却した（(イ)を除いた後、(ロ)を除き、あわせて「外れ値等」とした）。

(イ) 「ND」、「〇〇以下」又は「0」で示されているもの（ND等）

(ロ) Grubbsの方法（※）により、両側確率5%で棄却されるもの

なお、模擬排水試料中の一般項目（COD、BOD、ふっ素、ほう素及びTOC）については、室内の併行測定回数を3回としており、2回以下の結果は外れ値等として取り扱った。また、3回の室内変動（変動係数）が大きく、上記（イ）及び（ロ）を棄却した後の室間変動（変動係数）を超えるものを外れ値等とした。

（※）数値的な外れ値の検定方法であり、JIS Z 8402 及び ISO 5725 に規定されている一般的な方法である。

(注2) 室間精度、室内精度

室間精度は同一試料の測定において、異なる試験室における測定値の精度をいう。一方、室内精度は同じ試験室における測定値の精度をいう。精度は、測定値のばらつきの程度であり、通常は標準偏差(S.D.)及び変動係数（相対標準偏差、CV）で表す。

2. 分析項目毎の結果

2. 1 模擬排水試料

(1) COD

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は445で全調査項目中で最多であった。外れ値などで棄却した回答数は8回答で棄却率1.8%と非常に低かった。外れ値等棄却後の平均値及び室内精度は200 mg/L及び5.31%で、TOCに次いで良い室内精度であった。また、ヒストグラムの分布も1.0 (平均値)を中心に狭い範囲でほぼ左右対称分布であった。これは分析方法が滴定法のみで行われており、試料中の主なCOD源はグルコースとなっていることも原因の一つと考えられる(有機物としては他にグリシンを含む)。棄却した回答の内訳は、Grubbs検定の外れ値として棄却されたものが5回答(小さい値3、大きい値2)、規定測定回数(3回)未満が2回答、及び室内併行精度が大きい値で棄却されたものは1回答であった。一方、ND(検出されない)等で棄却された回答は無かった。

2) 個別機関外れ値等の評価

室内精度及びGrubbsの方法で棄却された6回答へのアンケート結果を表2-2-1に示す。Grubbsの方法で棄却された小さい値の原因は、希釈率の計算の誤り、大過剰の試料量が考えられる。この試料量はTOC測定値から推定しているが、今回のグリシンのように難酸化性の有機化合物は主要なCOD源とならない場合もあるため注意する必要がある。また、Grubbsの方法の大きな値による棄却は、試料量が少ない可能性が考えられる。今回の棄却後の平均値は200.4 mg/Lであり、分析における試料の分取量としては4mL程度となる((b)7)参照)のに対して2.5または3 mLと少なかった。CODの値は試料量が適量よりも多いと小さい値に、少ないと大きい値となる傾向があるので留意する必要がある。室内精度が大きい回答は1回答であったが、アンケートの回答から分析のばらつきが大きかった可能性が考えられた。

表 2-2-1 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
C1	室内精度 (大きい値)	滴定法	外れ値等の原因は測定であり、その原因は分析方法が不适当であったことであると思われる。 当該分析にまだ未熟な職員であったことから、3回の分析値における変動の幅が大きかったこと。	回答にあるように、2回目の分析値が大きくなり精度が悪くなったと考えられる。試料量の分取、滴定などの各操作の確認を行うと良いと考える。
C2	Grubbs (小さい値)	滴定法	外れ値等の原因は濃度の算出(計算間違い)であると思われる。 10倍希釈して測定を行ったので、原液の値とするため、測定値に10を掛けていなかった。	回答にあるように希釈倍率の計算の誤りが原因と思われる。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
C3	Grubbs (小さい値)	滴定法	外れ値等の原因は濃度の算出（計算間違い）と思われる。共通試料1を10倍希釈して分析に用いたが、濃度の算出の際にその10倍を掛けることを失念していた。希釈調製したものと分析者が別であったため。	回答にあるように希釈倍率の計算の誤りが原因と思われる。
C4	Grubbs (大きい値)	滴定法	回答なし	回答がないため提供データからの推測となるが、可能性の一つとして試料量が少ないことが考えられる。また、自作の標準原液も念のため確認すると良いかと思われる。
C5	Grubbs (小さい値)	滴定法	回答なし	回答がないため提供データからの推測となるが、原因の可能性として試料量が非常に多いことが考えられる。また、この試料量の予備検討としてTOC測定値を用いているが、今回のグリシンのように有機化合物の種類によっては難酸化性で主要COD源にならない場合もあるため注意すべきと思われる。
C6	Grubbs (大きい値)	滴定法	回答なし	回答がないため提供データからの推測となるが、可能性の一つとして試料量が少ないことが考えられる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

偏り及び室間精度に関する検定は行っていないが、棄却後の平均値については水準間で大きな差は見られなかった一方で、室間精度については市が、都道府県及び民間と比較してわずかに高かった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

偏り及び室間精度に関する検定は行っていないが、棄却後の平均値については水準間で大きな差は見られなかった一方で、室間精度については、全ての資格で有資格が無資格よりもわずかに低かった。

3) 分析主担当者の経験年数、分析主担当者の実績、及び分析担当者以外の分析結果の確認、室内測定精度

平均値及び室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。

4) 分析に要した日数及び分析開始日

分析日数は1日が最も多かった。平均値は水準間の有意な差は見られなかった。室間精度は日数が2～5日の場合はやや低い、日数との間では一定の傾向はみられなかった。分析開始日については、試料が到着した週の開始が最も多かった。平均値は水準間の有意な差は見られなかった。室間精度は2週目開始がやや増加したものの、以後の開始日では増加せず一定の傾向はみられなかった。

5) 分析方法

分析方法はJIS K 0102の17.の滴定法のみであった。この方法は、試料を硫酸酸性とした後に過マンガン酸カリウムを加えて、沸騰水浴中で30分間反応させる。この反応で消費した過マンガン酸の量を滴定法で求めて、分析結果は相当する酸素量(mg of O/L)で表すものである。

6) 使用した水

使用した水は、超純水が最も使用され、次に蒸留水であった。蒸留水、イオン交換水、超純水を比較すると、室間精度は蒸留水を使用した場合が他の水よりも大きくなった。蒸留水は採取から長時間経過すると有機物濃度が増加することがあるため、分析結果に影響した可能性があると思われる。

7) 試料量

JIS K0102 の滴定法では、COD 値が 11 mg/L 以上であれば過マンガン酸カリウムの残留量が 4.5~6.5 mL になるように試料量を調整して分取する必要があるため、通常は予備試験を行って試料の COD 値を確認する。また、この値が 11 mg/L 以下の場合、試料量は最大 100 mL とする必要がある。予備試験を行えば COD 値は平均値の 200.4 mg/L 程度であることが明らかとなり、試料量は 4.0 mL 程度を分取使用することが判明するはずである (5 mmol/L 過マンガン酸カリウムを 10 mL 使用した場合の反応予想量を 4.0 mL として試算すると $4.0 \times 1000 \times 0.2 \div 200.4 = 4.0$) 実際の回答では、試料量 4 mL 以上 5 mL 未満と 5 mL 以上 6 mL 未満の水準がほぼ同数で最も多かった(回答数 181 と 180)。2 mL 未満の回答が 1、2 mL 以上 3 mL 未満の回答が 3、3 mL 以上 4 mL 未満は 24、6 mL 以上の回答は 50 であった。今回の試験では適切な試料量の水準は 4 mL 以上 5 mL 未満と考えられるが、3 mL 以上 4 mL 未満の水準では平均値及び室間精度が増大した。また、5 mL 以上の水準では平均値が低値で、6 mL 以上の水準ではさらに室間精度が増大した。COD 分析では試料量が多すぎると小さな値、少ないと大きい値となる傾向があり、また、どちらの場合の室間精度も大きくなるため、適切な試料量を予備試験などで確認することが必要である。

8) 予備試験 (実施有無、試料分取量、定性的銀塩添加、定量的銀塩添加)

予備試験は回答数の約 97%で実施されていた。また、実施しない場合の回答数が少ないため正確な解析ではないが、平均値は低い傾向が見られた。これは試料量が過剰(平均約 16 mL)であることが原因と考えられる。また、予備試験は試料分取量、銀塩添加(定性的・定量的)、およびその他の方法で行われ、回答は複数回答可の条件でいただいた。この中で試料分取量の予備試験は大部分の回答で実施されていた。また、実施しない場合は平均値が低い傾向だが、これは試料量が過剰(平均約 17 mL)であることが原因と考えられる。さらに、定性的銀塩添加の予備試験は大部分の回答では実施されず、定量的銀塩添加の場合はやや実施されない方が多かった。どちらの条件でも平均値及び室間精度に違いは見られなかった。

9) 銀塩の使用（種類、200 g/L 硝酸銀添加量、添加後の攪拌）

銀塩は今回の試料のように共存する塩化物イオンのマスキングに使用される。硝酸銀溶液(200 g/L)の使用が最も多く回答数の約 72%であった。次いで硝酸銀(約 12%)、その他(約 11%)、硫酸銀(6%)の順であった。平均値については、硫酸銀を添加した場合は硝酸銀溶液または硝酸銀を添加した場合よりも平均値が大きくなった。平成 26、23、21、13 及び 9 年度に行った本調査でも、硫酸銀粉末の使用は平均値が大きかった。共存する塩化物イオンのマスキングに必要な銀塩量が添加されれば、銀塩の種類による分析結果に違いはないはずであるが、硫酸銀添加の分析結果は大きな値となる傾向がみられた。ただし、硝酸銀溶液と硫酸銀粉末の平均値の差は 9 mg/L 程度（硝酸銀溶液(200 g/L) 199 mg/L と硫酸銀粉末 208 mg/L の差）であり、その値は分析結果の 4%程度であり、分析結果への影響は小さいと考えられる。銀塩の種類毎の COD 分析値の分布を検証するため、図 2-2-1 に銀塩の種類別のヒストグラムを示す。硝酸銀溶液はヒストグラムの分布も 1.0（平均値）を中心に狭い範囲でほぼ左右対称分布であった。硝酸銀粉末はヒストグラムの分布も 1.0（平均値）を中心に硝酸銀溶液よりやや広い範囲の分布で、かつ 1.05 倍より大きい階級に偏った。硫酸銀粉末ではヒストグラムの分布も 1.0（平均値）を中心に、硝酸銀溶液と同等に狭い範囲で分布したが 1.05 倍より大きい値に偏った。以上、いずれの銀塩で平均値の 0.95~1.05 倍の階級の度数は高く狭い範囲の分布であるが、硝酸銀または硫酸銀の粉末は 1.05 倍より大きい値に偏った。原因の可能性の一つとしては、硝酸銀粉末の銀の添加量は硝酸銀の場合とほぼ同量で十分だったと思われるが、例えば、硝酸銀の粒子が大きく試料水中に十分に拡散できずに塩化物イオン除去が不十分だった場合の可能性があると思われる。また、硫酸銀粉末も硝酸銀粉末と同様に大粒子もしくは拡散不十分だった可能性もあるが、得られた平均値が硝酸銀(溶液、粉末)より高いことから添加量不足の可能性もあると思われる。硫酸銀は塩化物イオンと反応すると表面に塩化銀が覆われて反応率が硝酸銀よりも低くなるため添加量は硝酸銀より少し多くした方が良いと考えるが、今回の調査の回答では硝酸銀と同量以下が大半で不足だった可能性もあると思われる。

また、200 g/L 硝酸銀添加量は、平均値及び室間精度ともに各水準間で違いはみられなかった。攪拌方法については、手動がもっとも多く、次いでスターラーであった。平均値はスターラーの方が手動よりも低かったがその差はわずかであった。

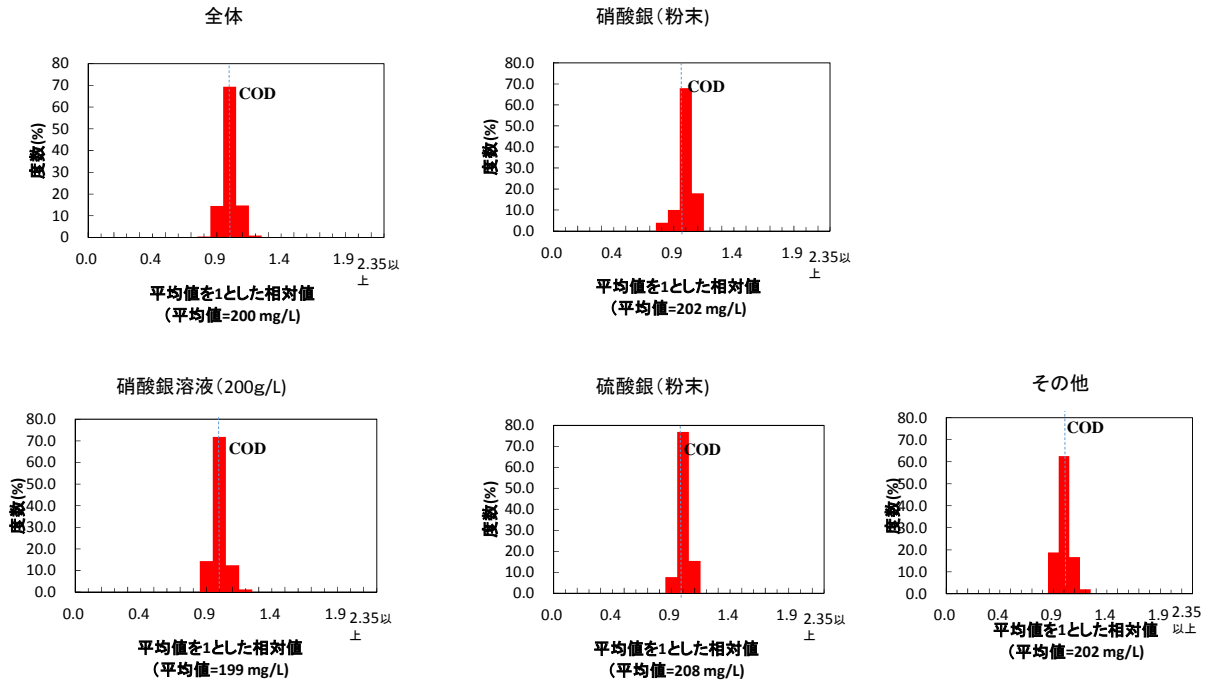


図 2-2-1 銀塩の種類別のヒストグラム

11) 水浴中の温度（最初、15分後、30分後）

水浴温度は分析結果を左右することが多く管理は重要である。温度は終始 95～100℃を維持している回答が 90%以上で最も多かった。一方、95℃以下の回答は 10%未満で非常に少なかった。後者の回答数が少ないため、水準間の分析結果の比較は行わなかった。

12) 標準原液

標準原液は購入の方が自作より多かった。両者間の平均値及び室間精度ともに違いはみられなかった。購入の場合の原液濃度についても水準間で平均値及び室間精度ともに違いはみられなかった。

13) 試料の滴定量

COD 分析は過マンガン酸カリウムの残留量が 4.5～6.5 mL となるようにするため、試料の滴定量は 3.5～5.5 mL(空試験値を考慮しない)になるように試料を分取して分析する。したがって、試料の滴定量は 7) 試料の分取量と密接に関係している。滴定量が 4.5～6.5 mL の水準が回答数の 72%と最も多く、次いで 3.0～4.5 mL が 26%であった。一方、3 mL 未満、6.5 mL 以上の回答はほとんどなかった。平均値について、4.5～6.5 mL と 3.0～4.5 mL の水準間で比較すると、滴定量の少ない 3.0～4.5 mL の値はやや大きくなった。前述の通り COD の分析では適切な試料量を分取して、適切な滴定量とすることが望まれる。

14) 空試験の滴定量

空試験の滴定量（滴定量）については、0.02～1.5 mL（25.4 mL とした 1 回答は誤記入と想定して除く）の範囲にあり、0.25～0.5 mL が最も多く、次いで 0.1～0.25 mL が多かった。「0.1

mL 未満]、「0.1～0.25 mL」、「0.25～0.5 mL」、「0.5～0.75 mL」、「0.75～1 mL」、「1 mL 以上」の水準間では、水準間で平均値及び室間精度ともに違いはみられなかった。空試験の滴定値は最高 1.5 mL で試料の滴定値と比較して極端に大きな空試験値とならず影響が小さかったと考えられる。

15) 試料の保存状況 (保存方法、保存時間、保存温度)

試料の保存時間は、24～72 時間の水準の回答が最も多く、次いで 72～240 時間、24 時間未満であった。平均値について水準間で違いはみられなかったが、室間精度は 24 時間未満が全ての水準の中で最も低い値(8.27%)を示した。24 時間以降は一定の傾向は見られなかった。保存時間は一日未満の方が精度良く測定できると思われる。また、試料の保存方法は冷暗所保存がほとんどで、保存温度は 4～6℃が多かった。各々について水準間で平均値及び室間精度ともに違いはみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

今年度の調査結果と平成 9、13、21、23、26 年度の結果との比較を表 2-2-2 に示す。試料としては、9、13、26 年度は環境水を想定した試料で濃度は 10 mg/L 以下となっているが、21、23、今年度は排水を想定した試料で、濃度は 100 mg/L 以上である。また、試料中の主な COD 源は 13、21、26 年度はラクトース、9、23、今年度はグルコースである。なお、ラクトースはグルコースよりも過マンガン酸カリウムによる酸化分解が難しい有機化合物と想定して添加していると思われる。このように各年度の結果は COD 分析値や COD 源となる有機化合物は異なっており、また、今年度や 23 年度の試料のように測定妨害となる可能性がある塩化物イオンも試料に共存させているが、分析結果は良好で棄却率も低く、また、外れ値を除くと室間精度は 4.2～6.1%となっている。

表 2-2-2 過去の結果との比較

年度 (平成)	試料	主な COD 源	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		棄却率 (%)
						S.D.	CV%	
9	模擬環境水	グルコース	前	491	9.49	1.25	13.2	2.0%
			後	481	9.42	0.545	5.8	
13	模擬水質	ラクトース	前	517	8.47	27.4	323.9	2.3%
			後	505	5.17	0.312	6.0	
21	模擬排水	ラクトース	前	459	133	10.1	7.6	1.1%
			後	454	133	7.83	5.5	
23	模擬排水	グルコース	前	424	225	15	6.7	0.7%
			後	421	225	13.6	6.1	
26	模擬排水	ラクトース	前	463	9.31	12.6	135	2.2%
			後	453	8.27	0.344	4.2	
29	模擬排水	グルコース	前	445	200	17.2	8.6	1.8%

			後	437	200	10.6	5.31	
--	--	--	---	-----	-----	------	------	--

(d) 総括評価・今後の課題

回答数は445で全調査項目中で最多であった。外れ値などで棄却した回答数は8回答で棄却率1.8%と非常に低く、外れ値等棄却後の平均値及び室間精度は200 mg/L 及び5.31%で、TOCに次いで良い室間精度であった。また、ヒストグラムの分布も1.0(平均値)を中心に狭い範囲でほぼ左右対称分布であった。これは分析方法が滴定法のみで行われており、試料中の主なCOD源はグルコース(有機物としては他にグリシンを含む)となっていることも要因の一つと考えられる。一方、わずかな数であるが棄却された回答もあった。その原因は、希釈率の計算の誤り、不適切な試料量、分析のばらつきが考えられる。また、棄却後の回答においても、試料量は平均値及び室間精度に大きな影響を与える因子の一つである。試料量が適量よりも多いとCOD値は小さい値に、少ないと大きい値となる傾向がある。また、どちらの場合も室間精度も大きくなる。よって、試料量はCOD値を基にした過マンガン酸カリウムの残留すべき量に応じた調整して分取する必要がある、予備検討で確認することが望まれる。これ以外も、試料に含まれる塩化物イオンのマスクングのための銀塩の添加がCOD値に影響を与える場合があった。平均値について、硫酸銀の方が硝酸銀よりもCODが分析結果に大きな影響を与えないが4%程度高くなる傾向がみられた。これは過去の調査と同様な傾向であった。原因の可能性の一つとして、硫酸銀は塩化物イオンと反応すると表面に塩化銀が覆われて反応率が硝酸銀よりも低くなるため、実効的な硫酸塩量が不足する可能性があるが、今回の調査結果では該否は不明であった。

COD分析は今回で5回目が行われ、調査毎に試料中の主なCOD源である有機化合物の種類や濃度が異なっているが比較的良好な結果が得られている。その理由は測定装置や分析技術の向上に加えて、分析法は滴定法に固定され、分析用試料の有機炭素源の試薬が二種類しか含まれていないことも一因と考えられる。今後、汚染された環境水を想定した試料として難酸化性有機化合物量の増大や、海水などを想定した高濃度の塩化物イオンを含む試料を用いた調査を行うと、更なる測定技術の向上にもつながると思われる。

(2) BOD

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 396 で、COD に次いで多くの回答が寄せられた。外れ値等として棄却されたのは、室内の併行測定の結果が 3 回未満 (1 ないし 2 回) のものが 4 回答、Grubbs の方法により統計的に棄却されたのが 9 回答 (大きな値 1 回答、小さな値 8 回答)、併行して行った 3 回の測定の室内変動 (変動係数) が、Grubbs の方法による外れ値を棄却した後の全体の室間変動 (15.1%) を超えることによる棄却が 1 回答あり、検出下限値以下との回答はなかった。棄却率は全体で 3.5% (14 回答)、Grubbs の方法による外れ値の棄却率は 2.3% であった。棄却後 (382 回答) の平均値は 239 mg/L、室間精度は 15.1% であった。Grubbs 検定の下限值は 100 mg/L で、上限値は 377 mg/L と下限値の 3.8 倍程度で、差はかなり大きい。ヒストグラムは、平均値をピークとしたなだらかな山型であった。

分析方法は 1 回答を除き JIS K 0102 に記載の方法で行われ、溶存酸素の測定方法は、室内の併行測定の結果が 3 回未満を除き、よう素滴定法を用いたのが 66 回答で、棄却されたのが 1 回答 (小さな値)、隔膜電極法は 317 回答で、棄却されたのが 8 回答 (大きな値 1 回答、小さな値 6 回答、大きな室内精度 1 回答)、光学式センサ法が 8 回答で、棄却されたのが 1 回答 (小さな値) であった。外れ値等棄却後の平均値は、よう素滴定法が 223 mg/L と、隔膜電極法の 243 mg/L より小さい値になり、室間精度は、よう素滴定法が 19.2% と、隔膜電極法の 13.9% より大きくなった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された機関へのアンケート結果や添付された生データ等から推定された棄却原因は、小さな値で棄却されたものでは、計算間違い (希釈倍率の間違い) が 6 回答、溶存酸素消費量 (率) が不適切な範囲のもの (JIS に示された 5 日間の溶存酸素消費量が 3.6~6.4 mg/L 以内、消費率が 40~70% の範囲、を外れたもの) が 2 回答であった。植種を行った場合、計算式が複雑になるため間違いを起こしやすいものと思われたが、今回は、複雑な計算過程ではなく、希釈倍率の間違いであった。今回の調査の実施要領で、「送付した試料を 10 倍以上に希釈したものを分析試料とし、そこから規定の希釈を行って分析を行う」とあるため、最初に試料を 10 倍希釈して分析した際に、最初の 10 倍をかけ忘れたものと思われた。また、COD、TOC を測定した後であれば、適切な希釈倍率が概ね推測できるので、そこから大きくずれた場合は正しい倍率で計算しているか等を再度確認していただければと思う。大きな値及び大きな室内精度で棄却されたものについては、原因は特定できなかったが、大きな値では、植種液の問題が疑われた。

表 2-3-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
B1	Grubbs (小さい値)	光学式センサ法	外れ値等の原因は不明であり、アンケート調査用紙が来ても原因はわからなかった。	5段階希釈されているが、溶存酸素消費率が最大でも25%程度で、適切な溶存酸素消費率の所で行ってほしい。また、希釈倍率が1～20倍と報告されており、希釈倍率が間違っている可能性も高い。
B2	Grubbs (小さい値)	隔膜電極法	外れ値等の原因は濃度の算出(計算間違い)であると思われる。	希釈倍率が2.5～10倍と報告されており、アンケートの通り計算間違いと思われる。
B3	Grubbs (小さい値)	隔膜電極法	外れ値等の原因は前処理(希釈)であり、分析方法が不相当であると思われる。 業務で扱う試料は河川水であるため、排水試料を前提としたSOPや試薬を所有していない。そのため、今回の模擬排水を測定するための準備がない。	試料を20倍希釈した溶存酸素消費率が95%程度の1段階のみで行ったため。試料を段階的に希釈して、溶存酸素消費率が40～70%になるところでBOD値を算出してほしい。
B4	Grubbs (小さい値)	隔膜電極法	回答なし	希釈倍率が1～16倍と報告されており、希釈倍率が間違っている可能性が高い。
B5	Grubbs (小さい値)	よう素滴定法	外れ値等の原因は濃度の算出(計算間違い)であると思われる。 共通試料1を10倍希釈して分析に用いたが、濃度の算出の際にその10倍を掛けることを失念していた。希釈調製したものと分析者が別であったため。	添付された計算過程を示す資料では適切に行われているが、希釈倍率が5倍で溶存酸素消費率が58%程度となっており、希釈倍率が間違っている可能性が高い。
B6	Grubbs (小さい値)	隔膜電極法	外れ値等の原因は結果の報告(記載間違い)であると思われる。 報告者への転記ミス。	報告された値を見ると希釈倍率が1段階目20倍、2段階目40倍に対し3段階目が8倍になっており、アンケートの通り、報告時に希釈倍率を誤ったものと思われる。
B7	Grubbs (小さい値)	隔膜電極法	回答なし	希釈倍率が2～32倍で行われており、希釈倍率が間違っている可能性が高い。
B8	Grubbs (大きい値)	隔膜電極法	外れ値等の原因は前処理もしくはその他(植種液のミス)であり、汚染(空試験地が大きい)あるいは共存物質の影響であると思われる。 植種に用いた水が新鮮ではなく、植種に適していなかった。	下水を植種液に用いているが、報告されたデータからは原因は不明。アンケートで報告された植種液の他、希釈液等に問題があった可能性が考えられる。JISに記載されているグルコース-グルタミン酸混合液を用いた確認や、他の植種液を用いてみる等を行われると良いと思う。
B9	Grubbs (小さい値)	隔膜電極法	外れ値等の原因は濃度の算出(計算間違い)であると思われる。 希釈倍率を一桁間違えて計算してしまったため、BODの値が1桁ずれてしまった。	希釈倍率が3～10倍程度と報告されており、アンケートの通り希釈倍率を間違えたものと思われる。
B10	室内精度 (大きい値)	隔膜電極法	外れ値等の原因は前処理であり、その原因は希釈の単純ミス	3回目の値が1, 2回目にくらべて小さく、大きな室内精度になって

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
			であると思われる。 希釈倍率を2倍すると、260、276、198と平均244となり、平均値に近いものとなったため、希釈の単純ミス。	いる。6段階の希釈の3段階目の値が報告されているが、1、2回目の溶存酸素消費率が60%程度なのに3回目は50%未満であった。また、2段階目、4段階目の値は3回ともほぼ同じであることから、全般的な操作及び植種等には問題ないと思われる。原因は不明であるが、溶存酸素測定時のミス等が考えられる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

何らかの資格を有する場合、分析の精度管理が行われているため、室間精度がよくなる（小さくなる）ことが期待される。個別の資格の有無ではどの資格においても、有りの場合に、若干平均値が大きく、室間精度が小さくなる傾向が見られた。市販品の植種を用いた場合、何らかの資格を有する場合（118回答、平均値 238 mg/L、室間精度 13.1%）と有しない場合（74回答、平均値 216 mg/L、室間精度 17.7%）で平均値に違いがあったが、市販品以外の植種を用いた場合では、有する場合（83回答、平均値 248 mg/L、室間精度 12.1%）と有しない場合（103回答、平均値 248 mg/L、室間精度 15.0%）に差はなかった。

2) 担当者の経験度

経験年数は、2年未満が全体の1/3で最も多かった。5年以上10年未満での室間精度が最も小さかったが、平均値には差はなかった。昨年度の分析試料数では、500個以上が全体の6割近く、次いで100個以上500個未満であった。平均値の差は明確にはならなかったが、室間精度は試料数が多くなるほど小さくなる傾向があり、経験による差が見られた。

3) 室内測定精度

室内測定精度は約5割が2%未満で、5%以上も1割程度あった。一般精度管理の項目では室間精度にもよるが、通常2%ないし5%を閾値として、平均値及び室間精度に差が見られるが、今回は2%未満と5%以上10%未満、5%以上10%未満間で違いは見られなかった。10%以上は大きな室内精度で棄却された1回答を含めて8回答あったが、明らかに平均値は小さく、室間精度は大きくなっていた。

4) 分析に要した日数及び保存方法

分析に要した日数は、培養が5日間必要なことから、6日という回答が多かった。分析開始のタイミングは、できれば試料到着後直ちに行うのが望ましいが、培養開始のタイミングやCOD等の測定後に行うといったこともあり、9割以上の回答で冷蔵（10℃未満）により一時保管されていた。今回の試料は、試薬より作成した模擬試料ということもあり、冷蔵保存されていた場合は、保存時間や温度により若干の差はあったものの、明確な傾向等は見られなかった。

5) 使用した水

使用した水は、蒸留水が 156 回答と最も多く、超純水 (121 回答)、イオン交換水 (66 回答) のほか、RO 水等も使われていたが、水による明確な違いは見られなかった。

6) 植種 (種類)

今回の試料は模擬試料であるため、植種を行うことが基本であり、全ての回答で植種が行われていた。植種には市販品 (195 回答) が多く使われていたが、市販品のみを使用した場合 (192 回答)、平均値が 230 mg/L (室間精度 15.5%) と、市販品以外のみを使用した場合 (186 回答) の 248 mg/L (室間精度 14.0%) と比べ、小さい値になり、前回の平成 23 年度調査と同様の傾向であった。市販品以外では、河川水 (89 回答)、下水 (65 回答)、排水処理水 (13 回答) などが使われており、河川水の平均値が 254 mg/L と最も大きな値になったが、河川水、下水及び排水処理水間の違いはほとんどなかった。また、市販品と河川水等との併用も 3 回答で行われていた。

7) 市販植種菌製剤を用いた植種液の調製

市販品では BOD Seed (160 回答) 及び Polyseed (32 回答) が使われていたが、使った種類による特段の違いは見られなかった。植種液の調製に使われた水は、希釈水が 164 回答と大部分であったが、水 (前述の 5) で報告された水、21 回答) との違いは見られなかった。植種菌製剤と水の混合割合は、1 カプセルに対して最小 120 ml から最大 10700 ml の報告があったが、多くが 500 ml で行われており、混合割合による違いは明らかにならなかった。

混合液のばっ気・攪拌は 1 回答を除いて行われており、1 時間が 121 回答と最も多かったが、時間による差は明確にならなかった。24 時間行ったとの回答が 3 回答あり、平均 247 mg/L と市販品では比較的大きな値を示したが、回答数が少なく評価は難しい。ばっ気・攪拌後、植種希釈液調製までの時間は、1 時間未満が 85 回答と最も多く、1 時間が 57 回答、2 時間以上も 32 回答あったが、時間による違いは明らかにならなかった。

8) 植種液の BOD 及び添加量

植種液の BOD の測定は 360 回答で行われており、BOD 10 以上 100 未満が 136 回答で最も多かった。全体的には、植種液の BOD 1 以上 2 未満 (40 回答、平均値 254 mg/L) 及び 2 以上 10 未満 (46 回答、平均値 252 mg/L) が、10 以上 100 未満 (136 回答、平均値 232 mg/L) 及び 100 以上 (86 回答、平均値 237 mg/L) に比べ、平均値が大きい傾向にあったが、これは、植種液の BOD 10 以上では、市販品の比率が多いためと思われた。植種別に見ると、市販品では 10 以上 100 未満が 94 回答、100 以上が 69 回答であったが、10 未満 (20 回答) も含め、明確な違いはなかった。下水は 10 以上 100 未満が 35 回答、100 以上が 14 回答であったが、10 未満 (13 回答) も含め、こちらも明確な違いはなかった。河川水は 1 未満が 31 回答 (平均値 247 mg/L)、1 以上 2 未満が 26 回答 (平均値 258 mg/L)、2 以上 10 未満が 24 回答 (平均値 261 mg/L)、100 以上が 2 回答で、1 未満の場合、平均値が小さくなっていった。

植種液の添加量は、JIS には植種希釈水の BOD が 0.6~1 mg/L になるよう加えるとある。今回報告された植種液の BOD 及び植種希釈水への植種液の添加量から植種希釈水 1000 ml あたり

のBOD添加量を計算すると、この範囲で行っていたのは111回答あり、平均値241 mg/L、室間精度13.7%であった。全体的には、若干の差が見られるものの、植種希釈水1000 mlあたりのBOD添加量による明確な違いはなかったが、市販品ではBOD添加量が0.6~1 mg/Lの範囲にあるもの(78回答、平均値238 mg/L、室間精度14.6%)とくらべ、0.6 mg/L未満(63回答、平均値225 mg/L、室間精度17.0%)や1 mg/L以上(35回答、平均値227 mg/L、室間精度14.3%)は、平均値が小さかった。

9) 植種希釈水の活性度

JISでは、植種液、植種希釈水などの使用の適否、又は試験操作を確認するために、備考3で、グルコース-グルタミン酸混合標準液のBODを測定することが推奨されており、今回、235回答でこの測定が行われていた。混合標準液のBODが、200未満の場合(48回答、平均値224 mg/L、室間精度15.9%)、200以上250未満(181回答、平均値250 mg/L、室間精度10.4%)と比べ、明らかに平均値が小さく、室間精度が大きかった。植種による違いでは、市販品以外の場合では、200未満(20回答、平均値240 mg/L、室間精度15.7%)と200以上250未満(94回答、平均値252 mg/L、室間精度9.0%)で平均値、室間精度に違いがあった。市販品では200未満(28回答、平均値212 mg/L、室間精度13.9%)と200以上250未満(87回答、平均値247 mg/L、室間精度11.8%)の平均値の差がより大きくなったが、200以上250未満では市販品と市販品以外による差はほとんどなかった。

JISに記載されている混合標準液のBODは 220 ± 10 mg/Lであり、この範囲に入る回答(140回答)だけで見ると、平均値250 mg/L、室間精度9.7%で、室間精度が10%以下になっている。市販品(64回答、平均値246 mg/L、室間精度11.1%)と市販品以外(76回答、平均値255 mg/L、室間精度8.1%)の差も小さく、植種に際しては、活性度の確認が特に重要であることが確認された。

10) 前処理・硝化抑制

前処理としてはJISに、pH調整、残留塩素などの酸化性物質の処理、ばっ気・攪拌の3つが示されており、今回報告された前処理は、多い順に、pH調整(72回答)、残留塩素などの酸化性物質の確認・処理(35回答)、ばっ気(27回答)、希釈(13回答)、温度調整(10回答)であった(複数の前処理を行った回答も多かった)。何らかの前処理を行った場合(111回答)と前処理を行わない場合(271回答)との差は見られなかったが、個別では酸化性物質の確認・処理(平均値252 mg/L)及びばっ気(平均値249 mg/L)を行った平均値がやや大きくなっていった。硝化の抑制は2回答で行われていた。

11) 希釈段階・方法

希釈段階は1段階から最大10段階までが報告され、3段階で行ったところが147回答と最も多く、次いで4段階(70回答)、5段階(58回答)の順であった。JISでは4~5段階程度と記載されているが、今回はCODやTOCも調査項目に入っていたことから、これらの結果を参考に希釈倍率を決めたとの報告も多くされていることや、自動分析・希釈装置で3段階が多く使われているため、3段階で行ったところが多かったものと思われる。希釈段階が1段階(24回

答) の室間精度が 9%と小さくなっており、予備試験を行って適切な希釈倍率を確認してから行った、といったコメントがいくつもされており、予備分析を含めるとは数段階の希釈が行われていた。希釈段数の違いによる明確な差は見られなかったが、適切な溶存酸素消費率の範囲で測定を行うためには数段階の希釈を行うことは必須であり、必ず行ってほしい。

希釈方法は、有栓形メスシリンダーを使用したところが 227 回答と多く、培養瓶で直接希釈が 53 回答、メスフラスコが 37 回答であったが、この 3 つの方法による違いは見られなかった。その他では、自動希釈装置が 38 回答で使われており、平均値が 248 mg/L、室間精度 11.2%、とメスシリンダー等よりも平均値がやや大きく、室間精度はやや小さくなった。自動希釈装置を使っている場合、溶存酸素測定方法は全て隔膜電極法で、植種では市販品 (27 回答、平均値 248 mg/L、室間精度 11.6%) と、市販品以外 (11 回答、平均値 248 mg/L、室間精度 10.6%) との違いはなかった。

12) 培養

培養瓶の容量は大部分が 100 mL 程度で行われており、恒温の方法も恒温器 (室) がほとんど (349 回答) で、30 回答が恒温水槽で行っていたものの、方法による違いは見られなかった。

13) 溶存酸素測定方法

溶存酸素の測定方法は、最初に述べたように、よう素滴定法と隔膜電極法で差が見られた。植種との関係で見ると、市販品を用いた場合、よう素滴定法 (24 回答、平均値 195 mg/L、室間精度 21.5%) と隔膜電極法 (164 回答、平均値 234 mg/L、室間精度 13.6%) との差がより大きくなったのに対し、市販品以外を用いた場合、よう素滴定法 (41 回答、平均値 239 mg/L、室間精度 14.3%) と隔膜電極法 (144 回答、平均値 251 mg/L、室間精度 13.5%) の平均値の差は小さくなり、室間精度はほぼ同じであった。植種希釈水の活性度で見ると、活性度が 200 以上 250 未満では、よう素滴定法 (19 回答、平均値 247 mg/L、室間精度 7.8%) と隔膜電極法 (161 回答、平均値 250 mg/L、室間精度 10.7%) に差はなく、活性度未測定の場合に、よう素滴定法 (35 回答、平均値 209 mg/L、室間精度 21.6%) と隔膜電極法 (107 回答、平均値 236 mg/L、室間精度 16.2%) で大きな差があった。したがって、よう素滴定法と隔膜電極法の結果に差が見られたのは、植種による影響であり、溶存酸素測定方法による違いではないと思われる。光学式センサ法 (7 回答) も同様で、平均値が 223 mg/L と隔膜電極法に比べ小さくなっていたが、植種希釈水の活性度が 200 未満の回答が 3 回答、未測定が 4 回答であったためと思われる。

14) 溶存酸素測定時の補正・校正 (隔膜電極法、光学式センサ法)

飽和溶存酸素の表の修正及び気圧の導入に係る補正は 115 回答で行われており、塩分補正も 24 回答で行われていたが修正・補正の有無による明確な差は見られなかった。

試料測定前の機器校正は、隔膜電極法ではほとんどの回答で行われていた。校正方法は、空気飽和水が 128 回答 (平均値 242 mg/L) と最も多く、空気飽和水と亜硫酸ナトリウム溶液の両方 (119 回答、平均値 246 mg/L)、空気校正 (33 回答、平均値 240 mg/L) との差はほとんどなかったが、亜硫酸ナトリウム溶液のみの場合 (13 回答、平均値 227 mg/L)、回答数が少なく

明確ではないが、平均値が小さくなる傾向があった。光学式センサ法では、空気飽和水 3 回答、空気校正及び空気飽和水と亜硫酸ナトリウム溶液の両方が各 1 回答、補正なし 2 回答であった。

(c) 過去の結果との比較

BOD を対象とした調査は、平成 23 年度に今回と同様の模擬排水について行われている。今回は、ほう素も分析対象としたため、テトラフルオロほう酸カリウムが追加されたがそれ以外の共存成分は 23 年度と同様である（ふっ化ナトリウム量は半分になっている）。23 年度に比べグルコースの量が 360 mg/L から 320 mg/L に減っていることもあり、平均値は約 20mg/L ほど小さくなっている。室間精度はわずかではあるが小さくなっており、精度の向上が見て取れる。植種については市販品の使用率が 23 年度の約 45% から、今回は約 50% と若干増えているが、市販品が市販品以外の植種に比べて平均値が小さくなる傾向は同様であった。溶存酸素測定方法は、よう素滴定法は 23 年度の 22% から今回は 17% に減ったが、隔膜電極法は 77% から 80% に増えており、新たに光学センサ法が 2% 程度使われていた。よう素滴定法と隔膜電極法で平均値、室間精度に差があったのも 23 年度と同様であった。23 年度調査では、植種と溶存酸素測定方法により差があるということがわかったものの、その原因については明らかにできなかったが、今回の調査では、23 年度の結果をふまえて、植種希釈水の活性度を報告項目に加えたことで、その原因がかなり明確になった。

表 2-3-2 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、調製濃度)
				S. D.	CV %	
23年度	模擬排水	408	260	44.0	17.0	mg/L
28年度	模擬排水	382	239	36.1	15.1	mg/L

(d) 総括評価・今後の課題

BOD は、参加機関へのアンケート等で要望が非常に高く、平成 23 年度に最初の調査を行った後も要望は常に高かった。生物学的な項目であることから、植種を入れて 5 日間培養するという過程があり、溶存酸素の測定も簡単ではないことから、模擬試料を用いても、COD などの項目と比べると、室間精度は大きくなった。しかしながら、23 年度調査と比べると、若干ではあるが、室間精度が向上しており、今回、植種希釈液の活性が結果に与える影響が明確になったことから、今後、さらなる精度の向上が期待できると思われる。

植種については、市販品と市販品以外の違いが問題になっていたが、前述したとおり、活性度を確認することの重要性が改めて明確になった。今後は、特に市販品においては、活性度が低い場合にどうやって適切な範囲まで高くするかといった検討も必要であると思われる。また、最近では、自動 BOD 分析装置、希釈装置も普及してきており、今後は、こうした装置の使用を念頭に置いた調査も必要と思われる。

BOD の分析に際しては、COD、TOC の分析を先に行い、その結果から BOD を予測して行ったとのコメントが多く寄せられ、予備的な分析を行ってから実際の分析を行ったとのコメントも多

かった。植種希釈液の活性度の確認や前処理なども含め、化学分析では、こうした一手間かけることが精度の向上には重要である。業務の効率化との兼ね合いもあり難しい部分もあるとは思うが、是非心がけてほしい。

(3) ふっ素

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 363 であった。「ND」等の検出不足による分析結果はなかったが、Grubbs の方法による外れ値は 2 回答（小さい値 1 回答、大きい値 1 回答）であった。また、室内で 3 回の併行測定の変動係数 CV が大きい値（室間の CV を超えるもの）もなかった。外れ値を除いた 361 回答の平均値は 7.48 mg/L、室間精度（CV）は 23.7%であった。

ふっ素においては二峰性のヒストグラムを示しており、そのうちの低濃度側のピークは主に蒸留操作を行っていない機関の分析結果であった。排水基準告示では蒸留前処理操作が必要であることから、蒸留操作を行っている 276 回答を外れ値等の棄却原因の解析対象とした。

蒸留操作を行っている回答についての Grubbs の方法による外れ値は 13 回答（小さい値 12 回答、大きい値 1 回答）であった。「ND」等による分析結果が 1 回答（測定値のみ入力なし）、室内で 3 回の併行測定の変動係数 CV が大きい値は 2 回答であった。

蒸留操作を行っている回答から外れ値を除いた 260 回答の平均値は 8.49 mg/L と設定値（調製濃度）と概ね一致し、室間精度 CV も 6.98%と良好であった。

蒸留操作を行っている回答についての分析方法別回答数（棄却前）は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が最も多く 153 回答、次に流れ分析法（CFA 法）は 100 回答、イオンクロマトグラフ法は 15 回答、イオン電極法は 5 回答、流れ分析法（FIA 法）は 3 回答であった。分析方法別の平均値及び室間精度 CV の比較では、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法と流れ分析法（CFA 法）に平均値の違いが認められた。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された回答へのアンケート結果の概要を表 2-4-1 に示した。まず、蒸留操作を実施していない 88 回答については、適切な前処理を実施していないことからすべて棄却し、解析を実施しなかった。残りの 275 回答のうち、外れ値となったのは 15 回答で、蒸留操作に原因があると思われるものが 5 回答、装置の調整不十分と思われるものが 1 回答、空試験値の高さが原因と思われるものが 1 回答、標準液の調製ミスや計算ミスが疑われるのが 6 回答、蒸留操作を実施していないにもかかわらず実施したとしているため低値となったのが 1 回答で、残りの 1 回答は原因が特定できなかった。

表 2-4-1 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
F1	Grubbs (小さい値)	吸光光度法	外れ値等の原因は前処理であり、分析方法が不適當であると思われる。蒸留速度が速すぎた可能性がある。濃縮後、蒸留を行うまで数日ほど空いてしまった。	要因別の解析結果からは、この機関で採用している留出速度は特に問題ないと思われる。室内精度は問題ないことから、試料の希釈か標準液の調製ミスも疑われる。
F2	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	吸光光度法	外れ値等の原因は前処理であり、分析機器の調製不足であると思われる。蒸留装置が旧式のため加熱能力が不足し、かつ温度調節が難しいため、高い回収率が得にくく、試料間の分析値の差異が大きい。	要因別の解析結果から留出速度が小さいと平均値が小さくなる傾向が認められ、この機関における留出速度（2 mL/min）が低値と室間精度の悪さの原因の一つと考えられる。
F3	Grubbs	吸光光度法	不明である。	添付資料がないために確認でき

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
	(小さい値)			ないが、報告値が設定値のほぼ半分であることから、計算ミスが疑われる。
F4	Grubbs (大きい値)	吸光光度法	外れ値等の原因は測定であり、分析方法が不適當であると思われる。 発色剤の添加量を間違えたため	アンケートでは発色剤の添加量の違いが原因としているが、報告値は設定値のほぼ2倍の値であり、標準液の調製ミスや計算ミスも疑われる。
F5	室内精度 (大きい値)	吸光光度法	不明である。	添付の検量線の切片の値が非常に大きく、試料の指示値とほぼ同レベルであった。装置の調製が適切になされていなかったことが原因であると思われる。
F6	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	不明である。	イオンクロマトグラフ法の測定条件では蒸留操作有と報告しているが、蒸留操作の条件を記入していないことから、実際には蒸留操作を実施していないと推察される。報告値は蒸留操作なしで得られる値とほぼ一致する。
F7	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	外れ値等の原因は前処理であり、分析方法が不適當であると思われる。 蒸留温度の管理が不十分であり、ふっ素化合物の分解に差が生じ、室内精度が悪化したと推測される。	要因別の解析結果から、蒸留操作の試料量が50 mLを超えると平均値が低値となる傾向があり、この機関での試料量が100 mLと比較的多量であったことから、前処理が不完全であったことがばらつきの原因の一つであると考えられる。
F8	Grubbs (小さい値)	吸光光度法	回答なし。	要因別の解析結果から、蒸留操作の試料量が50 mLを超えると平均値が低値となる傾向があり、この機関での試料量が200 mLと比較的多量であったことから、前処理が不完全であったことが低値の原因の一つであると考えられる。
F9	Grubbs (小さい値)	吸光光度法	外れ値等の原因は前処理或いは測定であり、分析方法が不適當であると思われる。 ・塩化物の流出を抑制するため硫酸銀を添加した(三菱アリテック社製) ・発色試薬添加後、数時間放置したことによる褪色	要因別の解析結果から、蒸留操作で使用する酸に硫酸+リン酸を使用した回答において平均値が明らかに低値であり、前処理が不完全であったことが低値の原因の一つであると考えられる。
F10	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	外れ値等の原因は前処理にあり、分析方法が不適當であると思われる。 蒸留操作におけるpH調整の不適切。	アンケートの回答結果も原因の一つであると思われるが、報告値が設定値のほぼ半分の値であることから、標準液の調製ミスや計算ミスも疑われる。
F11	Grubbs (小さい値)	吸光光度法	外れ値等の原因は前処理であり、分析機器の調製不足であると思われる。 蒸留時に温度が140℃を下回る回数が多かった。	アンケートの回答結果も原因の一つであると思われるが、報告値が設定値のほぼ半分の値であることから、標準液の調製ミスや計算ミスも疑われる。
F11	Grubbs (小さい値)	吸光光度法	回答なし。	要因別の解析結果から、蒸留操作で使用する酸に硫酸+リン酸を使用した回答において平均値が

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
				明らかに低値であり、前処理が不完全であったことが低値の原因の一つであると考えられる。
F12	Grubbs (小さい値)	吸光光度法	回答なし。	添付資料がないために確認できないが、空試験と試料の指示値の比が大きい (0.78) ことから、報告値が過小評価されている可能性が考えられる。
F13	(値なし)	CFA 法	回答なし。	不明。
F14	Grubbs (小さい値)	FIA 法	回答なし。	添付資料のチャートからは測定に特に問題はないと思われるが、報告値が設定値よりほぼ一桁小さいことから、計算ミスが疑われる。

(b) 要因別の解析

1) 分析全体－分析機関区分

蒸留なしの回答数の割合が、公的機関で 84 回答のうち 21 回答 (25.0%)、民間機関で 279 回答のうち 67 回答 (24.0%) であり、いずれも全体の 4 分の 1 程度の機関において告示で指定されている蒸留前処理操作を実施していなかった。蒸留なしを棄却後の外れ値棄却後の平均値は公的機関 (8.35 mg/L) と民間機関 (8.48 mg/L) で若干差がみられたが、室間精度は同程度であった。

2) 分析全体－国際的な認証値等の取得

蒸留無しの回答数の割合は、ISO9001～9003 (有 : 26.6%、無 28.9%)、ISO/IEC 17025 (有 : 22.7%、無 : 29.4%)、MLAP (有 : 13.8%、無 : 30.7%)、環境省受注資格 (14.2%、無 : 29.4%)、QMS のみ (有 : 20.0%、無 : 28.4%) であった。いずれも認証等の取得の有無により若干差がみられたが、認証を有する機関であっても蒸留操作を実施していない期間が多数みられた。

3) 分析全体－分析者の経験度

分析種担当者の経験年数が及ぼす影響に差は認められなかった。分析主担当者の実績 (昨年度の試料数) が平均値及び室間精度に及ぼす影響について、50 未満、50 以上 100 未満、100 以上 500 未満、500 以上の 4 水準で比較したところ、500 以上と 50 未満及び 100 以上 500 未満で平均値に、500 以上と 50 未満で精度に有意な差が認められ、実績が多いほど調製値に近く精度のよい結果が得られる傾向がみられた。なお、蒸留操作を実施している割合についても、500 以上の水準が他の水準よりも高かった。

4) 分析全体－その他

分析担当者以外の分析結果の確認、分析担当者のイオン分析経験、分析に要した日数、及び分析開始日については、明確な影響を認められなかった。室内測定精度 (CV%) については、1 未満、1 以上 2 未満、2 以上 3 未満、3 以上 4 未満、4 以上 5 未満、5 以上の 6 水準について比較したところ、1 未満の水準で平均値が調製値に最も近く、3 以上 4 未満、4 以上 5 未満、

及び5以上の水準では有意に小さい値となった。

5) 分析方法

吸光光度法、イオン電極法、イオンクロマトグラフ法、CFA法については、蒸留なしを棄却することで平均値が調製値と近い値となり、室間精度も改善された。蒸留なしを棄却した後の結果を比較すると、CFA法と吸光光度法で平均値に有意な差が認められ、CFA法の平均値(8.83 mg/L)の方が吸光光度法(8.25 mg/L)と比較して調製値(9.0 mg/L)に近い値となった。

6) 蒸留操作—蒸留操作の有無

蒸留操作有が173回答、蒸留操作無が188回答であり、蒸留操作無の回答には、装置内で蒸留を実施するCFA法の回答数を含むために単純な比較はできないが、蒸留操作無の平均値(6.92 mg/L)は蒸留操作有(8.09 mg/L)と比較して非常に低い値であり、調製値(9.0 mg/L)と比較しても非常に低い値となった。今年度の共通試料には、フッ化物イオン(フッ化ナトリウム)及びテトラフルオロほう酸アニオン(テトラフルオロほう酸カリウム)をそれぞれ4.5 mg F/L、合計9.0 mg F/Lとなるように調製されており、蒸留操作なしの場合はフッ化物イオンのみが検出されるために低値となることが予想される。蒸留無しの回答は、主に蒸留操作なしのイオンクロマトグラフ法(フッ化物イオンのみを検出)と装置内で蒸留操作を行うCFA法(フッ化物イオンとテトラフルオロほう酸アニオンの両方を検出)が該当するため、フッ化物イオンのみ(4.5 mg F/L)と両方(9.0 mg F/L)の中間の値となったと考えられる。

7) 蒸留操作—試料量

蒸留操作を実施する試料の量について、10 mL未満、10 mL以上20 mL未満、20 mL以上30 mL未満、30 mL以上50 mL未満、50 mL以上100 mL未満、100 mL以上の6水準で検定を行った。平均値は、100 mL以上の平均値が7.59 mg/Lと他の水準と比較して低値となり、20 mL以上30 mL未満(8.24 mg/L)及び30 mL以上50 mL未満では(8.31 mg/L)の2水準と有意な差が認められた。また、20 mL以上30 mL未満及び30 mL以上50 mL未満の2水準は、他の水準と比較して平均値が調製値に比較的近く室間精度も良好であったことから、蒸留操作で使用する試料量としては20 mL~50 mL程度が適切であることを示唆する結果となった。

8) 蒸留操作—使用した酸

蒸留操作で使用した酸について、過塩素酸(69回答)、過塩素酸+リン酸(6回答)、硫酸(91回答)、硫酸+りん酸(5回答)の4水準に分けて比較を行った。回答数の多い過塩素酸と硫酸を比較すると、平均値がそれぞれ7.91 mg/L及び8.31 mg/L、室間精度(CV%)がそれぞれ1.01%及び0.692%であり、硫酸の方が平均値が調製値に近く精度もよい結果となった。それぞれの酸にリン酸を共存させた場合、回答数はそれぞれ少数であるが、過塩素酸の場合は若干平均値が大きくなり調製値に近い値となったが逆に硫酸の場合は平均値が低くなった。

9) 蒸留操作—留出速度

蒸留操作における留出速度が与える影響について、3 mL/min未満、3 mL/min以上5 mL/min

未満、5 mL/min 以上 10 mL/min 以下、11 mL/min 以上の 4 水準で比較を行った。11 mL/min 以上の水準の回答はなかったが、留出速度が大きいほど平均値が大きくなる傾向がみられ、平均値について 3 mL/min 未満 (7.43 mg/L) と 5 mL/min 以上 10 mL/min 以下 (8.31 mg/L) で有意に差が認められた。5 mL/min 以上 10 mL/min 以下の水準が調製値に最も近いことから、5 mL/min 未満の抽出速度では分析結果が低値となることが分かった。

10) 蒸留操作—その他

濃縮操作の有無、受器への吸収液の添加の有無、蒸留速度、留出液の定容量の影響は認められなかった。受器の容量及び留出液の中和の有無については、それぞれ室間精度に有意に影響を与えていることが認められた。

11) 吸光光度法—蒸留操作

吸光光度法の結果について、蒸留前処理操作の有無により比較を行った。蒸留操作を行う (152 回答) 及び行わない (5 回答) の平均値はそれぞれ 8.11 mg/L 及び 4.89 mg/L であり、蒸留操作を行う方が調製値に近い値となった。蒸留操作を行わない場合の平均値はフッ化物イオンのみの調製値 (4.5 mg F/L) と近い値であることから、吸光光度法で蒸留前処理操作を行わない場合には、フッ化物イオンのみが検出されていることを反映した結果である。ただし、蒸留前処理操作を実施しても調製値よりも 1 割程度低値であることから、テトラフルオロほう酸アニオンが完全にフッ化物イオンに分解されていないことが示唆される。

12) 吸光光度法—その他

蒸留前処理操作における留出液の分取量については、10 mL 未満の水準において他の水準と比較して室間精度が悪い結果となった。また、有意差は認められないものの、平均値も低値であった。その他の要因については明確な影響は認められなかった。

13) イオン電極法—蒸留操作

イオン電極法の回答数は 6 回答であり、蒸留操作を行う (5 回答) の平均値が 8.39 mg/L、行わない (1 回答) の報告値が 4.75 mg/L であった。検定は不能であるが、蒸留前処理操作を行わない場合は、吸光光度法と同様にフッ化物イオンのみの調製値に近い値であり、フッ化物イオンのみが検出されていると考えられる。

14) イオンクロマトグラフ法—蒸留操作

イオンクロマトグラフ法の 95 回答のうち 80 回答が蒸留なしであり、蒸留ありの回答数は 15 回答のみであった。排水基準告示においては、イオンクロマトグラフ法を適用する場合には蒸留前処理操作を実施することが規定されており、過半数の回答で正しい前処理法が適用されていないことは特筆すべきことである。また、蒸留操作を実施した 15 回答においても、その平均値は 7.65 mg/L と他の分析法と比較して調製値との差が大きく、また室間精度 (CV%) も 1.59% と若干悪い値であった。蒸留なし棄却後の検定では、蒸留ありの 15 回答のうち 4 回答が棄却されたため、以下の要因別解析ではこの 11 回答のみについての結果について解析を行う。

15) イオンクロマトグラフ法の分析条件

イオンクロマトグラフ法の分析条件について、溶離液の種類、ガードカラムの使用の有無、分離カラムの種類、製造メーカー、試料の注入量については明確な影響は認められなかった。

16) 流れ分析法

流れ分析法においては基本的に装置内で蒸留前処理操作が行われるため、蒸留なしの回答はなかった。希釈倍率が 10 倍以上になると室間精度が悪くなる傾向がみられた。また、試料の流速が 1 mL/min の場合に平均値が低値で室間精度が悪い結果となった。

17) 検量線の作成等

蒸留なしを棄却した結果のみについて解析を行った。それぞれの要因については詳しくは省略するが、検量線の点数は 4 点以上、最低濃度が 1 mg/L 未満、最高濃度は 1 mg/L 以上 10 mg/L 未満の場合に平均値が調製値に比較的近い値となった。空試験/試料の指示値の比は、ほとんどが 1 未満であったが、1 以上の 3 回答については平均値が調製値よりも大きい値となった。その他の要因については、明確な影響は認められなかった。

(c) 過去の結果との比較

水質試料中のふっ素の分析は、平成 9 年度及び 10 年度に模擬水質、平成 23 年度に模擬排水を使用して実施しており、比較を行った結果を表 2-4-2 に示す。平成 23 年度の模擬排水と比較すると、棄却後の回答数が 365 回答から 260 回答に減少していた。これは、蒸留なしの結果を棄却したため、イオンクロマトグラフ法の回答数は過半数が棄却されたためである。平成 29 年度で用いられた分析法については、平成 23 年度と比較して吸光光度法の回答数はほぼ同数であったが、イオンクロマトグラフ法が減少し、流れ分析法が増加していた。調製濃度との一致の程度や室間精度については平成 23 年度と 29 年度で同程度であった。

表 2-4-2 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（ふっ素）

年度	試料	回答数	平均値 mg/L	室間精度		調製濃度 mg/L
				S. D.	CV%	
平成 9 年度	模擬水質	190	0.198	0.0153	7.7	0.20
平成 10 年度	模擬水質	337	0.115	0.0339	29.4	0.12
平成 23 年度	模擬排水	365	9.42	0.576	6.1	9.95
平成 29 年度	模擬排水	260	8.49	0.577	6.98	9.00

(d) 総括評価・今後の課題

今回のふっ素の結果は、363 回答のうち不適切な前処理操作（蒸留前処理操作なし）で得られた 87 回答を棄却し、棄却後の 276 回答を解析対象としたことに注意していただきたい。今回の模擬排水試料には、フッ化物イオンとテトラフルオロほう酸アニオン含まれており、蒸留

前処理操作を実施しないとフッ化物イオンのみが検出されるために低値となること予想され、実際に蒸留前処理操作なしの平均値は明らかな低値を示した。この傾向はイオンクロマトグラフ法を使用している回答で顕著であり、排水基準告示で指定されている蒸留前処理操作を実施していない回答が過半数を占めていたことは、日常業務において適切な分析法が実施されないことが懸念される。さらに、蒸留なしの回答数の割合は、国際的な認証等の取得の有無に無関係であり、すべての参加機関において前処理法を含めた分析法等の妥当性について、今一度十分確認をしていただきたい。

棄却された回答のほとんどは、計算違いや不適切な操作が原因であると思われるものがあつた。改めて指摘するまでもないが、分析目的に合致した分析法と前処理法を適切に選択し、分析条件を一定にしたうえで、得られた測定値を慎重に確認することが非常に重要である。

(4) ほう素

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

ほう素の外れ値等棄却後の平均値は 0.675 mg/L であり、設定値 (調製濃度) と概ね一致し、室間精度 CV も 8.00% と良好であった。

回答数は全体で 368 件であった。このうち測定回数が規定の 3 回に満たさずに棄却されたものは 0 件、「ND」等の検出不足により棄却されたものは 0 件、Grubbs の方法により統計的に外れ値として棄却されたものが 20 件であった。

棄却後の分析方法別の回答数は、メチレンブルー吸光光度法 3 件、ICP 発光分光分析法 215 件、ICP 質量分析法 130 件であり、その他規定外であるアゾメチン H 吸光光度法は 0 件であった。

分析方法別に外れ値棄却率を比較するとアゾメチン H 吸光光度法の棄却率が 100% (6 回答中の 6 件) と最も高く、次いでメチレンブルー吸光光度法 57% (7 回答中の 4 件)、ICP 発光分光光度法 3.2% (222 回答中の 7 件)、ICP 質量分析法 2.3% (133 回答中の 3 件) であった。

分析方法別の平均値及び室間精度 CV の比較では、ICP 発光分光光度法と ICP 質量分析法に平均値の違いが認められた。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された回答へのアンケート結果の概要を表 2-5-1 に示した。アゾメチン H 吸光光度法は 6 回答すべて Grubbs の方法により小さい値として棄却されたが、これはアゾメチン H がほう酸を対象とする分析法であり、今回の模擬排水試料の調製に使用したテトラフルオロほう酸アニオンとは錯形成しないことが原因であると思われる。また、メチレンブルー吸光光度法も 7 回答中 4 回答が Grubbs の方法により小さい値として棄却されたが、これは不適切な前処理操作によりテトラフルオロほう酸アニオンが失われることで、分析値が低値になったものと考えられる。ICP 発光分析分光分析法で外れ値となった 7 回答のうち、3 回答が標準添加法によるものであったが、いずれも添加量が過剰であった。また、内標準元素が不適切な回答が 1 回答、絶対検量線法の使用が 2 回答、計算ミスと思われるものが 1 回答であった。ICP 質量分析法で外れ値となった 3 回答のうち、1 回答は標準液の調製ミス、1 回答は計算ミスが疑われる結果であったが、残りの 1 回答についてははっきりとした原因は特定できなかった。

表 2-5-1 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
H1	Grubbs (小さい値)	アゾメチン H 吸 光光度法	外れ値等の原因はその他 (アゾメ チン H 吸光光度法で分析を行った もので、操作に問題があったわけ ではない) と思われる。 アゾメチン H 吸光光度法で分析を行 ったこと。	アゾメチン H 吸光光度法は、 微酸性条件で生成するほう酸 とアゾメチン H の錯体の吸光 度を測定する方法であり、本 年度の模擬水質試料に含まれ るテトラフルオロほう酸アニ オンとは錯形成反応が進行せ ずに低値となったと考えられ る。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
H2	Grubbs (大きい値)	ICP 質量分析法	外れ値等の原因は濃度の算出であると思われる。 測定した標準濃度の間違い。	アンケートの回答の通り、標準液の濃度が間違っていると思われる。なお、この機関では試料溶液を無希釈で測定しているが、空試験値の上昇の原因となるので、装置の汚染を防ぐために少なくとも10倍以上希釈した試料を使用すべきである。
H3	Grubbs (大きい値)	ICP 発光分光分析	外れ値等の原因は測定であり、1分析方法が不適当と思われた。 本精度管理試料の分析は、ICP/AES を用いて行った。無希釈の標準試料の絶対検量線による算出値は、0.581、0.571、0.541mg/L であった。しかし、標準試料に標準添加（ほう素0.1、0.5、2 mg/L）したところ、それぞれ0.617、0.814、1.770 mg/L と添加量よりも小さい分析値を得た。この結果から共存物質の影響が疑われたので、標準試料を10倍に希釈後、標準を添加（濃度範囲0-1mg/L）した標準添加法による分析値（0.871、0.874、0.925mg/L）を報告した。本調査結果から、仮に当初の絶対検量線法による分析結果では外れ値を含まなかったことを踏まえると、標準添加法による標準試料の希釈（10倍希釈）操作及び作成した検量線（0-1mg/L）測定値のばらつきが複合的に作用し、大きい外れ値を生じさせたと考察した。	標準添加法により測定値を算出しているが、10倍希釈した場合には調製濃度から予想される無添加試料中濃度は0.06 mg/L であり、添加濃度は0.1～0.2 mg/L が適当であると考えられる。アンケート調査から、この機関では0～1 mg/L（生データでは0.1～2 mg/L とある）の範囲で添加したと回答しており、添加濃度が過剰であったことが外れ値の原因となったのではないかと推察される。
H4	Grubbs (小さい値)	アゾメチンH法	外れ値等の原因は前処理・測定であり、分析方法が不適当・共存物質の影響であると思われる。 使用した試薬が劣化していたこと、及び共存物質の影響を考慮していなかったことと推測される。	アゾメチンH吸光光度法は、微酸性条件で生成するほう酸とアゾメチンHの錯体の吸光度を測定する方法であり、本年度の模擬水質試料に含まれるテトラフルオロほう酸アニオンとは錯形成反応が進行せずに低値となったと考えられる。
H5	Grubbs (小さい値)	ICP 質量分析法	回答なし。	添付資料を参照する限り、特段の問題点は確認できなかった。調製値の約半分の値であることから、標準液の調製ミスか計算ミスが疑われる。
H6	Grubbs (小さい値)	アゾメチンH法	外れ値等の原因は前処理であり、共存物質の影響であると思われた。 共存物質の影響を考え、原因の調査を実施したが、原因は不明である。	アゾメチンH吸光光度法は、微酸性条件で生成するほう酸とアゾメチンHの錯体の吸光度を測定する方法であり、本年度の模擬水質試料に含まれるテトラフルオロほう酸アニ

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
				オンとは錯形成反応が進行せずに低値となったと考えられる。
H7	Grubbs (大きい値)	ICP 発光分光分析法	外れ値等の原因は前処理・測定であり、分析方法が不適當であると思われる。 標準添加法を採用したが、別に行った内部標準法が適切だった。	標準添加における添加濃度が、調製濃度から予想される濃度と比較して過剰であると思われる。ただし、報告値が調製値の約 2 倍であり、試料の調製ミスや計算ミスも疑われる。
H8	Grubbs (大きい値)	ICP 発光分光分析法	回答なし。	ICP 発光分析法の内標準物質として使用している Bi は、B よりも共存物質による減感作用をより強く受けるため、過剰補正により分析値が高値になったと考えられる。
H9	Grubbs (大きい値)	ICP 発光分光分析法	回答なし。	添付資料がないために確認できないが、今回の模擬排水試料のような高マトリックス試料を、無希釈で絶対検量線法を用いて定量することは不適切である。ただし、高値となった原因については不明である。室間精度は良好であるため、標準液の調製ミスや計算ミスも疑われる。
H10	Grubbs (小さい値)	ICP 発光分光分析法	回答なし。	添付資料がないために確認できないが、今回の模擬排水試料のような高マトリックス試料を、無希釈で絶対検量線法を用いて定量することは不適切である。ただし、高値となった原因については不明である。室間精度は良好であるため、標準液の調製ミスや計算ミスも疑われる。
H11	Grubbs (小さい値)	メチレンブルー法	外れ値等の原因は前処理であり、共存物質の影響であると思われる。 メチレンブルー法で測定したが、有機物やフッ化物イオンの共存に気がつかなかったため、注(2)の操作を省略してしまったことが原因と思われる。	今回の模擬排水に含まれるほう素はテトラフルオロほう酸アニオンの形態で存在しており、規格 47.1. 注(2)の操作を省略したために、ほう素が前処理段階で失われて低値となったと考えられる。
H12	Grubbs (小さい値)	メチレンブルー吸光度法	外れ値等の原因は前処理であり、分析方法が不適當である・感度が不足しているものと思われる。 pH の確認を行っていなかった。 フッ化物イオンが共存する場合の対処を行わなかった。	今回の模擬排水に含まれるほう素はテトラフルオロほう酸アニオンの形態で存在しており、規格 47.1. 注(2)の操作を省略したために、ほう素が前処理段階で失われて低値となったと考えられる。
H13	Grubbs (小さい値)	メチレンブルー吸光度法	外れ値等の原因は前処理であり、共存物質の影響であると思われる。	今回の模擬排水に含まれるほう素はテトラフルオロほう酸アニオンの形態で存在しており、規格 47.1. 注(2)の操作を省略したために、ほう素が前処理段階で失われて低値

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
				となったと考えられる。
H14	Grubbs (大きい値)	ICP 発光分光分析法	外れ値等の原因は測定であり、共存物質の影響・不適切な検量線であると思われる。	標準添加における添加濃度が、調製濃度から予想される濃度と比較して過剰であり、高値となったものと思われる。
H15	Grubbs (小さい値)	メチルブルー吸光光度法	外れ値等の原因は前処理であり、分析方法が不相当であるものと思われた。 試料に多量の有機物が含まれる場合、もしくはフッ化物イオンが共存する場合は炭酸ナトリウムを加えて、融解する前処理を追加する必要があったが、実施していなかった。	今回の模擬排水に含まれるほう素はテトラフルオロほう酸アニオンの形態で存在しており、規格 47.1. 注(2)の操作を省略したために、ほう素が前処理段階で失われて低値となったと考えられる。
F16	Grubbs (小さい値)	ICP 発光分光分析	外れ値等の原因は結果の報告(記載間違い)であると思われる。 記載時にダブルチェックを行っていなかったため。	添付資料がないために確認できないが、試料を5倍希釈で測定しており、報告値が調製濃度の約5分の1であることから、アンケートの回答の通り計算ミス(記載間違い)が原因であると思われる。
H17	Grubbs (大きい値)	ICP 質量分析法	外れ値等の原因は共存物質の影響であると思われる。	添付資料のみからは十分判断ができなかったが、分析法に特段問題は確認できなかった。標準液の調製ミスや計算ミスも疑われる。
H18	Grubbs (小さい値)	アゾメチンH吸光光度法	回答なし。	アゾメチンH吸光光度法は、微酸性条件で生成するほう酸とアゾメチンHの錯体の吸光度を測定する方法であり、本年度の模擬水質試料に含まれるテトラフルオロほう酸アニオンとは錯形成反応が進行せずに低値となったと考えられる。
H19	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	アゾメチンH吸光光度法	外れ値等の原因はその他(検量線は問題なかったが、試料では発色が悪かった。)であると思われた。 用いた手法のアゾメチンH吸光光度法ではJISにおいては、正の誤差を与える共存物質しか記載されていないが、発色を妨害する物質があったのではないかと考えられる。	アゾメチンH吸光光度法は、微酸性条件で生成するほう酸とアゾメチンHの錯体の吸光度を測定する方法であり、本年度の模擬水質試料に含まれるテトラフルオロほう酸アニオンとは錯形成反応が進行せずに低値となったと考えられる。
H20	Grubbs (小さい値)	アゾメチンH吸光光度法	回答なし。	アゾメチンH吸光光度法は、微酸性条件で生成するほう酸とアゾメチンHの錯体の吸光度を測定する方法であり、本年度の模擬水質試料に含まれるテトラフルオロほう酸アニオンとは錯形成反応が進行せずに低値となったと考えられる。

(b) 要因別の解析・結果評価の概要

1) 分析全体－分析機関区分

棄却された値は公的機関で6回答(棄却率7.0%)、民間機関で14回答(棄却率5.0%)であった。また、棄却後の平均値は公的機関(0.663 mg/L)と民間機関(0.679 mg/L)で若干差がみられ、また室間精度も民間機関の方が若干良好であった。

2) 分析全体－国際的な認証値等の取得

認証等を有している機関からの回答が、いずれの場合も若干平均値が高く室間精度が小さい傾向にあった。

3) 分析全体－その他

分析担当者の経験年数、分析担当者の実績、分析担当者以外の分析結果の確認、分析担当者の金属分析経験(土壌及び環境水、排水)、分析に要した日数、及び室内精度については、明確な影響を認められなかった。分析担当者の金属分析経験(廃棄物)及び分析開始日については、水準間において平均値の違いが認められたが、原因については不明である。

4) 分析方法

メチレンブルー吸光光度法(3回答)、ICP発光分光分析法(215回答)、及びICP質量分析法(130回答)の3種類の分析方法で比較を行い、ICP発光分光分析法(平均値0.681 mg/L、室間精度8.51%)とICP質量分析法(平均値0.665 mg/L、室間精度6.90%)で有意に差が認められた。ICP質量分析法の平均値が調製濃度に最も近い値であった。

5) 検液の作成－使用した水

使用した水について、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に分けて比較を行ったところ、統計的に有意な差ではないものの、その他の水準で他の3水準で平均値が若干大きい値となった。

6) 吸光光度法

試料量と測定波長の影響については、棄却されなかった3回答すべてが同じであったために解析できなかった。

7) ICP発光分光分析法

試験溶液の希釈率について、1(106回答)、1.01以上5未満(46回答)、5以上10未満(33回答)、10以上30未満(27回答)の4水準に分けて比較を行ったところ、希釈率1の水準が他と比較して室内精度が悪い結果となった。これは、試料に共存成分として塩化ナトリウムが3000 mg/L含まれるため、希釈率が小さいほど非スペクトルによる影響が大きいためであると考えられる。また、装置メーカーや分光器の違いも室間精度の違いに若干影響を与えていた。メモリー効果対策を実施した場合の平均値(0.685 mg/L)と、実施無しの平均値(0.665 mg/L)に有意な差が認められたが、実施無しの方が調製濃度(0.644 mg/L)に近い値のため、その有効性

については不明である。その他の要因については特段の影響は認められなかった。

8) ICP 質量分析法

超音波ネブライザーの使用の有無について、使用した場合の 5 回答の平均値 (0.605 mg/L) が使用しない場合 (124 回答、0.668 mg/L) と比較して有意に低値となった。これは、試料溶液中に共存成分として含まれる塩化ナトリウムによるマトリックス効果の影響を強く受けているためであると考えられる。その他の要因については特段の影響は認められなかった。

9) 検量線の作成等一定量方法

分析法全体について、絶対検量線法、標準添加法、内標準法の 3 水準で比較したところ、標準添加法の平均値 (0.704 mg/L) が絶対検量線法 (0.658 mg/L) 及び内標準法 (0.678 mg/L) と比較して有意に高い値となった。また、絶対検量線法の室間精度は他の 2 水準と比較して悪く、内標準法とは有意な差が認められた。

ICP 発光分光分析法については、絶対検量線法が 72 回答、標準添加法が 13 回答、内標準法が 125 回答であり、絶対検量線法の平均値 (0.650 mg/L) が、標準添加法 (0.705 mg/L) 及び内標準法 (0.965 mg/L) と比較して有意に小さい値となった。また、絶対検量線法の室間精度も他の 2 水準よりも悪く、内標準法とは有意な差が認められた。

ICP 質量分析法では、絶対検量線法が 4 回答、標準添加法が 1 回答、内標準法が 122 回答であり、ほとんどの機関で内標準法を採用していた。絶対検量線法の平均値 (0.779 mg/L) は内標準法 (0.661 mg/L) と比較して有意に高値であり、また調製濃度や他の分析法で得られた値よりもかなり高い値であった。

10) 検量線の作成等—内標準の種類

ICP 発光分光分析法で用いられた内標準元素は、Y が 119 回答、In が 10 回答、Yb が 4 回答、その他が 2 回答であり、JIS K 0102 で例示されている元素が広く用いられていた。平均値や精度の違いは水準間で有意な差は認められなかったが、In を用いた場合の平均値が他の水準と比較してやや高く、室間精度も若干悪かった。

ICP 質量分析法では、Be が 79 回答、Y が 25 回答、In が 10 回答、その他が 10 回答であった。JIS K0102 では Y 及び In が例示されているが、質量数 (質量電荷比) が近い Be が最も回答数が多かった。平均値及び室間精度に水準間の違いは認められなかった。

11) 検量線の作成等—その他

検量線の点数、空試験と試料の指示値の比、検量線最高濃度と試料の指示値の比及び試料の内標準の指示値の比については、特段の影響は認められなかった。

(c) 過去の結果との比較

水質試料中のほう素の分析は、平成 10 年度に模擬水質、平成 23 年度に模擬排水を使用して実施しており、比較を行った結果を表 2-2-5 に示す。平成 10 年度及び平成 23 年度の試料と比較すると、平成 29 年度の試料は設定濃度が約 10 倍高いことから、極端な外れ値が少ないこ

とで棄却前の室間精度が非常に小さい値となった。また、棄却後の室間精度もやや小さい値であった。平成 17 年度と比較すると、棄却前の回答数はほぼ同数であり、メチレンブルー吸光光度法 25 回答、アゾメチン H 吸光光度法 6 回答、ICP 発光分光分析法 243 回答、ICP 質量分析法 92 回答であったが、平成 29 年度にはメチレンブルー吸光光度法 7 回答、アゾメチン H 吸光光度法 6 回答、ICP 発光分光分析法 222 回答、ICP 質量分析法 133 回答となり、ICP 質量分析法の利用率が高くなっていった。平成 17 年度及び平成 29 年度の調査に共通して、吸光光度法による分析値が低値となる傾向が有り、排水試料中ほう素の分析法に吸光光度法を使用する際には、ほう素の化学形態や共存物質による影響について十分留意する必要があるといえる。

表 2-5-2 過去の結果（外れ値等棄却前後の結果）との比較（ほう素）

年度	試料	棄却	回答数	平均値 mg/L	室間精度		備考
					S. D.	CV%	
平成 10 年度	模擬水質	前	219	0.0579	0.0721	125	設定濃度： 0.05 mg/L
		後	197	0.0501	0.00531	10.6	
平成 17 年度	模擬水質	前	366	0.245	0.835	341	設定濃度： 0.068 mg/L
		後	317	0.0655	0.00649	9.9	
平成 29 年度	模擬排水	前	368	0.663	0.120	18.1	設定濃度： 0.644 mg/L
		後	346	0.674	0.0531	7.87	

(d) 総括

今回のほう素の分析は、模擬排水試料のふっ素源として使用したテトラフルオロほう酸アニオンを分析対象としており、通常の排水分析で対象とするほう酸とは存在形態が異なっていた。このため、吸光光度法において以下のような問題があった。アゾメチン H 吸光光度法は、ほう酸を対象とする分析法であり、すべての回答（6 回答）が Grubbs の方法により小さい値として棄却された。また、メチレンブルー吸光光度法では、前処理過程で適切な処理（規格 47.1 注(2)）を実施しないと、テトラフルオロほう酸が失われる可能性があるため、7 回答のうち 4 回答が Grubbs の方法により小さい値として棄却された。結果として、吸光光度法の 13 回答のうち 10 回答が棄却されることとなった。

ICP 発光分光分析法や ICP 質量分析法は、元素の存在形態に依存しない分析法であるため、吸光光度法のような問題はなかった。ただし、ICP 発光分光分析法で不適切な内標準の選択や、標準添加法における過剰な添加等により外れ値となる回答がいくつか見られた。また、計算違いや不適切な操作が原因であると思われるもの散見された。

改めて指摘するまでもないが、試料の種類（共存成分や測定対象の存在形態など）により適切な分析法を選択し、分析条件を一定にしたうえで、得られた測定値を慎重に確認することが非常に重要である。

(5) TOC

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は275で、外れ値などで棄却した回答数は14回答で棄却率5.1%と低かった。棄却後の室間精度及び室内併行測定精度は3.76%及び0.847%であり、全調査対象項目の中でそれぞれ最良値を示した。また、ヒストグラムの分布も1.0（平均値）を中心に狭い範囲で左右対称分布であり、また、棄却後のTOC測定値の平均値は144.3 mg/Lで、試料調製に使用した試薬に含まれる炭素濃度から計算したTOCの設定値144.4 mg/Lに対して非常に近い値となった。これは、試料調製に用いた有機炭素試薬に比較的分解がしやすい(D+)-グルコースとグリシンであり、試料中のTOC濃度が高い一方で無機炭素も未調整で低濃度であったことが要因の一つと考えられる。なお、棄却した回答の内訳は、Grubbs検定の外れ値として棄却されたものが11回答（小さい値7、大きい値4）、及び室内精度が大きい値で棄却されたものは3回答であった。一方、規定測定回数(3回)未満、及びND(検出されない)等で棄却された回答は無かった。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された27回答については、各機関の分析結果報告書、チャート類、アンケート調査から原因を推測し、表2-6-1にまとめた。Grubbsの検定で小さい値として棄却された回答は最も多く7回答であった。その原因は、試料の希釈率の計算の誤り、標準液の汚染や調製操作による調製濃度の誤り、試料の自動希釈機能の条件の不備などがあると思われる。一方、大きい値として棄却された回答は4回答であった。原因は試料の高倍率希釈による誤差や装置の整備不良などがあると思われる。また、室内精度が大きい値で棄却されたのは3回答であった。原因は試料希釈操作やTOC測定の際のばらつき、装置整備の不良などがあると思われる。

表 2-6-1 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
T1	Grubbs (小さい値)	燃焼酸化-赤外線分析	外れ値等の原因は測定であり、標準液濃度の差異であるものと思われた。コンタミネーション等による検量線作成用標準原液の濃度上昇。	回答にあった汚染等による標準液濃度の上昇が原因の一つとなる可能性がある。その他の原因は提出データからは推測できなかった。
T2	Grubbs 小	燃焼酸化-赤外線分析	不明	回答は不明とのことだったが、提出データから報告値は希釈した試料のTOC濃度値と思われる。希釈倍率を乗ずると平均値に近い値となる。
T3	室内精度 (大きい値)	燃焼酸化-赤外線分析	回答なし。	回答が無く、チャート類も一部しかないので原因の特定はできないが、試料の分析値の1回目が2回目以降より高値となっているので、燃焼酸化触媒部など装置の残留汚染の可能性があると思われる。
T4	Grubbs (小さい値)	燃焼酸化-赤外線分析	外れ値等の原因は測定であり、その他(TOC計の自動希釈機能により、50倍程度の希釈を行ったため、誤差が生じ	回答にもあるように、自動希釈機能による影響が大きいと推定される。試料分析の一回目の試料注入で無希釈注入しているが、試料量が多い

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
			た。)であるものと思われた。	こともあり大きな検出ピークが生じ、これが二回目以降の自動希釈後の試料注入時の小さい検出ピークを変動させ分析値に影響を与えていると考えられる。定量する前に予備分析を行い希釈率及び試料量を検討とすると良い。
T5	Grubbs (小さい値)	燃焼酸化-赤外線分析	外れ値等の原因は測定であり、標準液濃度の差異であるものと思われた。 全量フラスコ 10mL で作るべき標準液を誤って 500 mL で作ってしまった。そのため、標準液の濃度が 2 倍になった。	チャート類が無く、回答と提供データからの推測となるが、標準液調製に誤りがあり高濃度となってしまった可能性がある。回答ではフラスコ容積の間違いということだが、その容積比と標準液濃度比が合致していないので、標準試薬量の誤りなど他の原因も考えられる。
T6	Grubbs (大きい値)	紫外線酸化- (記載なし) 分析	回答なし。	回答やチャート類が無く、指示値などのデータもないので原因は推定できないが、試料の希釈倍率が高く、かつ試料注入量も多いので誤差を生じやすいと思われる。
T7	室内精度 (大きい値)	燃焼酸化-赤外線分析	回答なし。	回答が無いのでチャート類と提供データから推測すると、試料の一回目の分析値が低いことが原因の一つと考えられ、試料希釈操作のばらつきが原因の一つと思われる。
T8	室内精度 (大きい値)	光触媒-赤外線分析	回答なし。	回答及び試料分析のチャート類が無いので提供データから推測すると、試料の二回目の分析値が低いことが原因の一つと考えられ、試料希釈操作や TOC 測定の影響がばらつきが影響している可能性があると思われる。
T9	Grubbs (小さい値)	燃焼酸化-赤外線分析	回答なし。	回答及びチャート類が無く、また、検量線の最高濃度指示値のデータが無いので、分析値を検証できず原因が推測できない。
T10	Grubbs (小さい値)	燃焼酸化-赤外線分析	回答なし。	回答及びチャート類が無く、また、提供データからも試料の指示値と分析値の整合性が確認できず原因の推測ができなかった。
T11	Grubbs (大きい値)	紫外線酸化- ガス透過膜式	外れ値等の原因は前処理であり、分析機器の調製不足であるものと思われた。 事前の機器の校正・メンテナンスが不十分であった。	提供データが少なく、また、チャート類がないが、回答からは装置の整備不良の可能性があるとと思われる。
T12	Grubbs (大きい値)	燃焼酸化-赤外線分析	外れ値等の原因は濃度の算出であると思われた。 希釈率が 100 倍のところを 1000 倍で算出してしまった。	回答から希釈倍率の計算の誤りが原因と思われる。
T13	Grubbs (大きい値)	燃焼酸化-赤外線分析	回答なし。	回答が無く、また、チャート類、提供データから原因を特定するのは困難であった。
T14	Grubbs (大きい値)	燃焼酸化-赤外線分析	回答なし。	回答が無いが、チャート類、提供データから原因を推定すると、希釈倍率を乗じていない可能性があると思われる

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

偏り及び室間精度に関する検定は行っていないが、棄却後の平均値については水準間で大きな差は見られなかった一方で、室間精度については都道府県が市、及び民間と比較してわずかに高かった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

偏り及び室間精度に関する検定は行っていないが、棄却後の平均値については水準間で大きな差は見られなかった一方で、室間精度CVについては、環境省受注の有資格が無資格よりもわずかに低かった。

3) 分析主担当者の経験年数、分析主担当者の実績、及び分析担当者以外の分析結果の確認については、平均値及び室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。

4) 室内測定精度

平均値について室内精度が大きい5以上15未満の水準は、5未満の水準と比較して、また、試料調製の計算値よりも高値となった。

5) 分析に要した日数及び分析開始日

平均値及び室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。

6) 分析方法

JIS K0102 22.2の燃焼酸化－赤外線自動計測法が148で、22.1の燃焼酸化－赤外線分析法の110よりもやや多かった。また、その他の方法は6と非常に少なかった。22.1と22.2を比較すると、平均値について偏りはないものの、室間精度は両法ともに良好な値であったが、22.1の燃焼酸化－赤外線分析法の方がわずかに小さかった。22.1は全有機炭素(TC)から全無機炭素(TIC)を差し引いてTOC濃度を算出するか、無機炭素濃度が高い場合は無機炭素を予め除去してTOCのみを測定する。一方、22.2のTOC法は無機炭素を予め除去してTOCのみを測定する。22.1はTC法とTIC法各々の誤差を含む測定が行われるため、試料条件によっては精度が悪くなる場合がある。しかし、今回の試料では、TOC濃度は平均144.3 mg/Lで、TIC濃度は提供いただいた報告値から1mg/L以下と非常に低いと推定されるため、TIC測定によるTOC測定値の精度への影響はほとんどないと考えられる。両法の精度の差はわずかであるので測定に与える影響も少なく、また、原因を特定するのは難しい。可能性としては、例えば、希釈水に有機及び/または無機炭素が含まれていて影響を与えることなどが考えられる。

7) 分析原理

分析方法は、前述のTC-TIC法と無機炭素(IC)除去後のTOC測定法(以下、IC除去TOC測定法)のみで、IC除去TOC測定法の回答がほとんどであった。平均値は両法間で偏りはないが、一方で室間精度はわずかながらIC除去TOC測定法が高かったが、測定に大きな影響を与える

ほどではないと考えられる。次に、有機炭素の酸化の方式については、燃焼式がほとんどで全回答中約 96%であり、CO₂ 定量法については、赤外線分析がほとんどで全回答の約 99%であった。

8) 使用した水

使用した水は、超純水が最も使用され、全回答の約 82%であった。蒸留水、イオン交換水、超純水を比較すると、イオン交換水の場合は TOC 測定値の平均値がわずかに低いが、回答数が少ないので他水準の比較は困難と思われる。なお、水については、できるだけ有機炭素や無機炭素の汚染が少ないものを使用した方が良い。分析用試料及び標準液の調製用や測定のための希釈などで多量に使用する水が汚染されている場合、分析試料の TOC 測定値に影響を与えることがあるので注意する必要がある。

9) 試料の希釈及び注入量（全炭素の測定、無機炭素の測定、有機炭素の測定）

各々の項目について、水準間の平均値の偏り及び室間精度の違いは見られなかった。今回の試料は有機炭素が 100ppm を超える高濃度で、かつ無機炭素が 1ppm 以下の低濃度であったため、TC-IC 法及び IC 除去 TOC 測定法ともに、試料の希釈、注入量の影響は少なかったと思われる。試料の希釈については、TOC 測定装置の定量下限よりも TOC は高濃度であるため、希釈は行うことが可能で、希釈水に有機炭素及び無機炭素汚染が無ければ比較的正確に測定が可能と思われる。また、希釈により測定妨害や燃焼触媒の劣化の原因となる塩化ナトリウムなどの共存塩の濃度も低減する効果もある。試料注入量についても希釈後の TOC 濃度は比較的高く大量注入は不要で、酸化処理部など装置由来の有機炭素や無機炭素の汚染や共存する塩化ナトリウム等の塩による燃焼触媒の劣化による影響も少ないと思われる。

10) 空試験の指示値/試料の指示値及び検量線最大濃度の指示値/試料の指示値(有機炭素) -

有機炭素の測定において、空試験の指示値が試料の指示値の 0.01 倍を超えるとやや室間精度が高くなり、空試験試料中の有機炭素、無機炭素の影響がわずかにあると思われる。一方、検量線最大濃度は試料濃度の 1 以上 10 倍の回答が 90%を超えており、他の水準と比較できなかった。

11) 空試験の指示値/試料の指示値及び検量線最大濃度の指示値/試料の指示値(無機炭素)

無機炭素の測定において、空試験の指示値/試料の指示値は、0.1 以上 1 未満の回答がほとんどで、他の水準と比較できなかった。検量線最大濃度指示値/試料の指示値も、50 以上の回答がほとんどで、他の水準と比較できなかった。

12) 試料の保存状況－保存方法、保存時間、保存温度

試料の保存状況は、冷暗所保存がほとんどで、他の水準と比較ができなかった。保存時間は、24～240 時間の回答数が最も多いが、水準間の平均値の偏り及び精度の違いはほとんどなかった。保存温度は 6 度以下の回答が多いが、水準間の平均値の偏り及び精度の違いはほとんどなかった。

(c) 過去の結果との比較

過去のTOC測定の調査は平成23年度、26年度に行われた。今回の調査結果との比較を表2-6-2に示す。今年度の試料はTOC測定が比較的容易な試料と考えられる。その理由はTOC濃度が100ppmを超える高濃度であり、かつTIC濃度は未調整で1ppm以下の低濃度であった点、また、有機炭素源の試薬にグルコース及びグリシンを用いた点にある。過去の結果と比較すると、平成23年度の試料が、今年度の試料と非常に類似しており、TOC及びTIC濃度域が同程度で、有機炭素源である使用試薬も同じであり、また、添加無機塩もほぼ同種類・同程度であった。今年度の結果と23年度の結果と比較すると、室間精度や棄却率は両年度間でほとんど変わらず良好な結果を維持している。一方、平成26年度の試料はTOC濃度が10ppm以下で、TIC濃度がTOC濃度と同程度含まれるものであり、TOC測定濃度が分析法の定量下限に近く、また、無機炭素量も多かったがその影響はほとんど無かったと考えられる。

表2-6-2 過去の結果との比較

区分	TOC 調製濃度 (mg/L)	TIC 調製濃度 (mg/L)	主な有機炭素源	主なIC源	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		棄却率 (%)
								S. D. (mg/L)	CV %	
29年度	144.4	濃度未調整	D(+)グルコース、グリシン	試薬添加無し	前	275	149	81.3	54.7	5.1
					後	261	144	5.42	3.76	
26年度	5.3	3.6	ラクトース、グリシン	炭酸水素ナトリウム	前	298	5.57	5.5	98.7	5.0
					後	283	5.22	0.223	4.3	
23年度	161	濃度未調整	D(+)グルコース、グリシン	試薬添加無し	前	276	158	20.1	12.7	6.2
					後	259	159	5.86	3.7	

(d) 総括評価・今後の課題

今年の調査では良好な結果が得られた。回答の棄却率は5.1%と低く、また、棄却後の室間精度及び室内併行測定精度は3.76%及び0.847%であり、全調査対象項目の中でそれぞれ最良値を示し、さらに平均値は設定値と対して非常に近く、ヒストグラムの対象性も高いものであった。その原因はTOC濃度が100ppmを超える高濃度であり、かつTIC濃度は未調整で1ppm以下の低濃度であった点、また、有機炭素源の試薬に酸化分解処理が容易なグルコース及びグリシンを用いた点にある。このTOC及びTICの濃度条件においては、TC-IC法及びIC除去TOC測定法ともに、試料の希釈、注入量の影響は少なかったと思われる。試料の希釈については、TOC測定装置の定量下限よりもTOCは高濃度であるため、希釈は行うことが可能で、希釈水に有機炭素及び無機炭素汚染が無ければ比較的正確に測定が可能と思われる。また、希釈により測定妨害や燃焼触媒の劣化の原因となる塩化ナトリウムなどの共存塩の濃度も低減する効果もある。試料注入量についても希釈後のTOC濃度は比較的高く大量注入は不要で、酸化処理部など装置由

来の有機炭素や無機炭素の汚染や共存する塩化ナトリウム等の塩による燃焼触媒の劣化による影響も少ないと思われる。さらに、分析方法についても大部分の回答が IC 除去 TOC 測定法を選択していたことも原因一つと考えられる。また、別法である TC-IC 法を選択した場合でも、TIC 濃度が低いため平均値の偏りや室間精度の違いが大きくならなかったと思われる。

一方、わずかな数であるが棄却された回答もあった。その原因は、試料の希釈率の計算の誤り、標準液の汚染や調製操作による調製濃度の誤り、試料の希釈操作の誤りやばらつき、装置の整備不良などがあると思われる。測定ではこれらの点に留意して実施することが望まれる。

TOC 分析は今回で 3 回目行われたが、他調査項目と比較しても比較的良好な結果が得られている。これは、測定装置の性能や測定技術、及び試料調製技術が整備されていることに加えて、分析用試料の有機炭素源の試薬が酸化分解しやすい有機化合物で、かつ測定妨害となる無機炭素濃度も低いことも原因の一つと考えられる。今後、汚染された環境水を想定した試料として難分解性有機化合物を添加した試料や、海水などを想定した TOC 濃度が低くかつ無機炭素及び無機塩濃度が高い試料を用いた調査を行うと、更なる測定技術の向上にもつながるとと思われる。

2. 2 模擬排ガス試料

(1) 窒素酸化物 (NO_x)

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

排ガス試料中の窒素酸化物の回答数は 170 であり、硫黄酸化物 (回答数 192) よりも少なかった。棄却された外れ値等の回答数は 5 (棄却率 2.9%) であった。外れ値等のうち検出下限以下という報告 (分析結果の記入がないため「検出下限以下」) に区分しているが 1 回答、Grubbs 検定により棄却されたものは 4 回答 (小さい値 3、大きい値 1) であった。これらの 5 回答を棄却した後の 165 回答の平均値は 81.1ppm、中央値 81.1 ppm (範囲 55.7~105ppm) とほぼ正規分布に近い分布であり、室間精度 (CV) は 9.3% と良好であった。ただし、排ガス試料の調製濃度 (設定値) は 90ppm であり、平均値は調製濃度より 10% 程度低い値となっていた。

分析方法は JIS K 0104 (排ガス中の窒素酸化物分析方法) に規定されている方法であり、そのうち適用されていた方法は、イオンクロマトグラフ法が 123 回答 (棄却前 170 中 72.4%) と最も多く、フェノールジスルホン酸吸光光度法 (PDS 法) が 23 回答 (13.5%)、亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (Zn-NEDA 法) が 10 回答 (5.9%) と続き、この化学分析 3 法で全体の 90% 以上であった。その他の分析方法は 14 回答 (化学発光法 11、自動計測法 2、定電位電解法 1) であり、ほとんどが自動計測法と想定された。なお、Grubbs 検定で棄却された回答で使用していた分析方法は、イオンクロマトグラフ法 3 回答、Zn-NEDA 法 1 回答であり、全体の外れ値の数が少なく、分析方法による外れ値の多少に関しては一定の傾向があるようには見えなかった。外れ値等を棄却後の化学分析 3 法の平均値は 80.1~83.9 ppm、室間精度は 7.3~13.9% であり、各方法に大きな違いはなかった。

排ガス試料中の窒素酸化物については基本精度管理調査 (原則として室内併行測定は 3 回) として行われたが、全体の試料量が 7 L 程度であり、室内併行測定回数は 1~5 回の任意の数の結果報告とした。回答の多くは 3 回以上 (全体の 77%) であり、その室内精度 (CV) は 5% 未満の回答が 90% と多かった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbs 検定で棄却された 4 回答 (小さい値 3、大きい値 1) へのアンケート結果の概要を表 2-7-1 に示した。

棄却された機関へのアンケート結果における外れ値の原因としては、小さい値 3 回答のうち 2 つにアンケートの回答があり、いずれも試料ガスの酸化 (二酸化窒素への酸化) が不十分としていた。このようなガス分析では小さい値が多く、その原因としてガスのリーク、酸化不十分、吸収不足等かあげられている (過去でも多い例である)。しかし「それらの原因は確認できたものでなく、他に明確な原因がみあたらないのでそのように推定した」というものである。大きな値である 1 回答については、不適切な操作や計算間違いはみられず、原因は不明であった。

いずれの外れ値とも該当の機関では必要に応じて再分析等を行って、原因の確認作業をすることが望まれる。

表 2-7-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
N1	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし。	添付資料からは不適切な操作や計算間違いはないと想定され、原因は不明である。なお、大きい値の外れ値であるが、空試験値は小さかった。
N2	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	①吸収液(硫酸一過酸化水素水) 1+99 の調整日が不明な液を使用。②ガス中残存酸素で酸化する方法を行っていたが、採取後 8 時間後回収 (通常は 18 時間)	添付資料からは不適切な操作や計算間違いはないと想定され、原因は不明である。小さい値であり、アンケートではガス中の残存酸素による酸化不足として、酸化時間の不足をあげているが、本調査での試料ガスは窒素ベースであり (酸素を含んでいない)、酸素不足も考えられる (ガス中の残存酸素による酸化の詳細な操作方法はわからないが、他に数機関でも実施されており外れ値にはなっていない)。適切な酸化方法、例えばオゾン又は酸素を用いることが安全な方法と考えられる。なお、小さな値では、試料ガス採取での問題 (リーク等) も考えられる。
N3	Grubbs (小さい値)	Zn-NEDA 法	回答なし。	添付資料からは不適切な操作や計算間違いはないと想定され、原因は不明である。小さい値の原因としては、試料ガス採取での問題 (リーク、酸化不十分等) などがよくみられる。
N4	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	試料採取後、フラスコが加圧状態のため、酸素注入の際に押し戻されて酸素の注入量が不足した。	添付資料からは不適切な操作や計算間違いはないと想定され、原因は不明である。小さい値であり、アンケートのような酸素不足 (酸化不十分) も考えられるが、他に試料ガス採取での問題 (リーク等) なども考えられる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

公的機関は回答数 2、平均値 74.5ppm であり、民間機関は回答数 163、平均値 81.2ppm、室内精度 CV9.2%であった。公的機関の回答は少なく、大部分は民間機関の結果であった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

何らかの資格を有する場合、分析の精度管理が行われているため、室間精度がよくなる（小さくなる）ことが期待されたが、ISO、MLAP の取得の有無による違いはみられなかった。

3) 室内測定回数、室内測定精度

基本精度管理調査として行われたが、試料量の関係から室内併行測定回数は1～5回の任意とし、回答の多くは3回以上であった。

室内測定精度 CV2%未満が 43.8%、2～5%が 45.3%であり、室内測定精度 5%未満の回答が多かった（室内測定精度が5～10%が 8.6%、10%以上が 2.3%の回答となっていた）。室内精度が良いと室間精度も良くなる傾向がみられ、室内測定精度が5%を超えると室間精度が良くない傾向がみられた。

4) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの機関（90%近く）で行われていた。この確認の有無と分析結果との関係について解析した結果、平均値、室間精度に違いはみられなかった。

5) 担当者の経験度

経験年数は2年未満、2～5年、5～10年、10年以上と回答は広く分布していたが、平均値、室間精度に有意な差はみられなかった。

昨年度の分析試料数では、50未満、50～100、100～500、500以上のうち一部の水準において平均値に違いがみられたが、平均値、室間精度とも全体的には一定の傾向はみられなかった。

6) 分析に要した日数

分析に要した日数（分析開始日から終了日までの日数）は1日の回答が多く、2～5日、5～10日、10日以上と順に回答は少なくなっていた。分析に要した日数と平均値、室間精度の間に違いはみられなかった。

7) 分析開始日、分析終了日

分析開始日、分析終了日とも、7月28日以前（1週目）、7月29日～8月5日（2週目）、8月6～12日（3週目）、8月13日以降（4週目以降）に広く分布していたが、平均値、室間精度に有意な違いはみられなかった。

ここでの結果から試料の安定性（窒素酸化物の経時的な変化）については、窒素酸化物の濃度減少はみとめられなかった。なお、実施要領では「試料受取後1週間以内の測定を推奨する」としていたが、1週間を超えた結果が多くを占めていた（一般的には早めの分析開始と分析終了が望ましいと考えられる）。

8) 使用した水

使用した水としては、超純水の回答 60.5%が多く、イオン交換水 17.8%、蒸留水 17.1%、その他（大部分はRO水） 4.6%であった。水の種類による平均値、室間精度の間に違いはみ

られなかった。

9) 分析方法の概要

分析方法は化学分析法と自動計測法に大別される。化学分析法は、試料溶液を調製（試料ガスを吸収液に吸収）した後、各種の方法で測定される。自動計測法は分析試料溶液を調製せず、ガスのまま測定する。この試料溶液の調製について、その詳細として各種の操作（各種要因）と分析結果との関連を調べ、下記 10) に示す。

調査に用いられた分析方法は、イオンクロマトグラフ法が 118 回答（外れ値等除く）と多く、PDS 法 23 回答、Zn-NEDA 法 9 回答であり、この化学分析 3 法で全体の 90%以上を占めた（なお、ナフチルエチレンジアミン法（NEDA 法）の回答はなかった）。その他の分析方法は 14 回答であり、化学発光法 11 回答、自動計測法 2 回答、定電位電解法 1 回答となっており、多くが自動計測法と想定された。

外れ値等を棄却後の 4 方法（化学分析 3 法とその他の方法）の平均値は 80.1~83.9ppm、室間精度は 6.1~13.9%であり、各方法間に有意な違いはみられなかった（図 2-7-1 参照）。なお、この調査で推奨方法としていた化学分析 3 法について、その詳細として各種の分析操作（各種要因）と分析結果との関連を調べ、下記 11)~13) に示す。

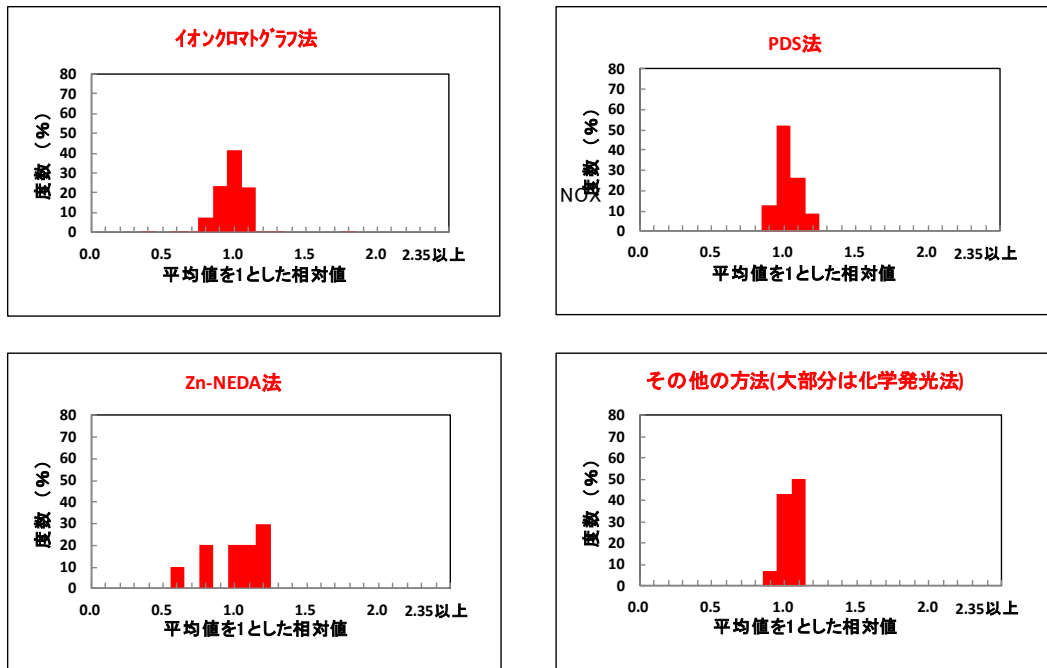


図 2-7-1 分析方法別のヒストグラム

横軸は 4 方法とも全体の平均値 81.1 ppm を 1 とした相対値である。

10) 分析方法（試料溶液の調製）

イオンクロマトグラフ法、PDS 法、Zn-NEDA 法の化学分析 3 法については、試料ガスから試料溶液の調製した後に測定する。

試料ガスの採取方法としては、真空フラスコが 82.6%と多く使用され、注射筒 17.4%であった。採取した試料ガス量は、真空フラスコの使用では 1000 mL 程度、注射筒では真空フラス

コよりも少ない 150~200 mL 程度が多かった。このガスの採取方法と分析結果の関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。採取量については、平均値は 1000 mL 程度で小さくなったが一定の傾向はみられず、室間精度の違いはみられなかった。

試料ガス中の窒素酸化物（試料ガスには一酸化窒素として添加）は酸化（二酸化窒素へ酸化）し、吸収液に吸収させる。酸化では酸素の使用 64.4%、オゾン 23.5%であり、その他が 12.1%であった（その他の回答数は 18 であり、その内訳は過酸化水素 1、試料ガス中の残存酸素 7、空気 9、未実施 1 であり、（過酸化水素は吸収液と思われる）いずれも酸素（空気）と考えられた）。分析結果としては、オゾンの使用に比べて酸素やその他の酸化の平均値は小さい値を示した（室間精度に違いはみられなかった）。なお、本調査での試料ガスは窒素ベースであり（酸素を含んでいない）、その他（試料ガス中の残存酸素による酸化）の詳細な操作方法はわからないが、酸素不足等に注意が必要と考えられる。

酸化後の吸収液の定容量（試料溶液の量）は、大部分が 10~100 mL（100 mL とした回答が 57.8%、50 mL と 20 mL がいずれも 17.5%）であった。定容量と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

以上の結果のように、試料ガスの採取量、酸化方法については分析結果（平均値）への影響がみられており、試料溶液の調製においては試料ガス採取でのリークや酸化不十分等に留意することが重要と考えられる。なお、操作からわかるように、化学分析 3 法における試料溶液中では（ガス中の窒素酸化物は）硝酸イオンとなり、1000 mL のガス採取・100 mL 定容とした場合の試料溶液中の硝酸イオン濃度は 2.5 mg/L 程度、200 mL ガス・100 mL 定容では 0.50 mg/L 程度になると試算（試料ガスの調製濃度 90volppm より算出）される。したがって、いずれの方法とも試料溶液中の硝酸イオンの測定は可能と考えられる。

11) 分析方法（イオンクロマトグラフ法）

・試料溶液の希釈、注入量

試料溶液を希釈して測定した回答は 8（7.7%）と少なく、大部分は希釈せずに測定していたが、分析結果に希釈の影響はみられなかった。

試料溶液の注入量については、100 μ L 以下の回答が大部分であり、20、25、50、100 μ L の各注入量が多くみられたが、この注入量と分析結果についても一定の傾向はみられなかった。

・装置（溶離液、ガードカラム、サプレッサー）

溶離液については、80%近くが炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム溶液で、他に水酸化カリウム溶液、炭酸ナトリウム溶液などが使われていたが、溶離液による分析結果の違いはみられなかった。

ガードカラムの使用については、使用は 2 回答のみであり、ほとんどは使用していなかった。

サプレッサーの使用については、大部分の回答（93%）は使用していた。ノンサプレッサーの回答は少ないが、平均値はサプレッサーの使用よりも大きな値であった（室間精度の違いはみられなかった）。一般に、サプレッサーの使用は高感度となるが、今回の試料溶液・濃度ではいずれの装置でも測定可能であると考えられ、ノンサプレッサーと平均値が違った原因はわからない。

・空試験と試料指示値の比（硝酸イオン）

空試験と試料指示値の比のほとんど（96%）が0.1未満であった。0.1以上の回答数は少なかったが、室間精度が悪くなる傾向であった。大部分は希釈等の操作は実施していないため（試料溶液の調製が適切であれば）空試験値は大きくならず、多くが0.1未満になったと考えられる。

- ・標準液の最高濃度と試料の指示値の比（硝酸イオン）

標準液の最高濃度と試料の指示値の比が1以上10未満で測定を行っている回答が最も多く（82%の回答）、10以上50未満（13%）であり、1未満（3%）及び50以上（3%）は少なかった。検量線の範囲内での定量が大部分であるためか、この指示値の比による平均値、室間精度の違いはみられなかった。

- ・亜硝酸イオンの濃度等

試料ガス中の窒素酸化物は酸化しており試料溶液中では硝酸イオンであり、亜硝酸イオンは少ない（ないと考えられる）。したがって、大部分の回答は、「亜硝酸イオンは検出されない」又は「測定していない」等であった。

亜硝酸イオンの指示値の表記のあった回答のうち、硝酸イオンの指示値の1/10程度以上のあった結果は5回答程度であった。その5回答は、「硝酸イオンとの濃度比がわかる（比0.55、0.038）」、「不検出である（ピークがほとんどない）」、「濃度0.02 mg/L 未満」、「不明である（クロマトグラム等なし）」であり、亜硝酸イオンの検出は2回答程度と考えられた。なお、これらの亜硝酸イオンの検出された場合にも、硝酸イオンの結果に影響がみられず、窒素酸化物の分析結果は外れ値となっていなかった。

12) 分析方法（フェノールジスルホン酸吸光光度法（PDS法））

- ・濃縮

PDS法はZn-NEDA法やイオンクロマトグラフ法に比べて感度が良くなく、濃縮を行う。濃縮方法については、試料溶液を蒸発皿にとり、水酸化カリウムを加えてアルカリ性とした後、加熱して行う。

試料溶液の分取量としては、1~100 mLに分布しており、20 mL、100 mLとした回答が多くみられたが、分析結果への影響はみられなかった。

加熱装置としては、90%近くは水浴を使用、他は熱板であったが、分析結果への影響はみられなかった。

加熱温度としては、90℃以上~95℃未満、95℃以上~100℃未満、100℃の回答があったが、分析結果への影響はみられなかった。

蒸発の時間（硫酸カリウムの結晶析出後の加熱時間も含む、乾固後の加熱時間ではない）については、0、1、2、3、4時間となっており、1時間の回答が多く、2時間と3時間と続いていたが、この加熱時間と分析結果についても一定の傾向はみられなかった。

以上のように、濃縮操作における揮散等による低値の状況はみられなかった。

- ・測定セル、波長

セルの光路長については、50 mmの1回答を除き10 mmであった、

測定波長については、410 nmの1回答を除き400 nmであった。

- ・空試験と試料指示値の比

空試験値は小さく、すべてが 0.1 未満の回答であった。それらのうち半数程度は 0.001 未満の回答であった。

- ・標準液の最高濃度と試料の指示値の比

標準液の最高濃度と試料の指示値の比が 5 未満で測定を行っている回答が多く（90%近くの回答）、その中でも 2 以上 5 未満が 60%であった。検量線の範囲内での定量が大部分であった。この指示値の比による平均値、室間精度の違いはみられなかった。

13) 分析方法（亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（Zn-NEDA 法））

この方法の回答数は少ないため、一般的な適用例（多くの適用例）を主に示す。

- ・還元

Zn-NEDA 法は、スルファニルアミドと亜鉛粉末を加えて試料溶液中の硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元する。

試料溶液の分取量としては、5 mL の 1 回答を除き 20 mL であった。

還元用の亜鉛粉末としては、すべて窒素酸化物測定用を使用していた。

亜鉛粉末を加えた溶液のかく拌方法としては、すべてが手動での振とうであり、振とう時間は 1~2 分であった（2 回答を除き 1 分であった）。

- ・測定セル、波長

セルの光路長は、すべて 10 mm であった。

測定波長は、すべて 545 nm であった。

- ・空試験と試料指示値の比

空試験値は小さく、2 回答を除き 0.1 未満であった。それらの中では 0.01~0.1 未満の回答が多かった。

- ・標準液の最高濃度と試料の指示値の比

標準液の最高濃度と試料の指示値の比が 5 未満で測定を行っており（検量線の範囲内での定量であり）、その中でも 2 以上 5 未満が多い回答であった。

（c）過去の結果との比較

排ガス中の窒素酸化物を対象とした調査は、平成 15 年度に模擬排ガス吸収液試料、19 年度は模擬排ガス試料があり、今年度（29 年度）の模擬排ガス試料を含めて表 2-2-7 に示す。

15 年度は排ガス中の窒素酸化物を硫酸溶液に吸収させたものを想定した試料（水質試料）であった。分析方法としては、イオンクロマトグラフ法（68%）が多く、PDS 法（19%）、Zn-NEDA 法（13%）であり、1 回答を除きこの化学分析 3 法であった、分析結果としては、PDS 法では室間精度が悪くなっており、PDS 法の分析操作が他の 2 方法に比べて煩雑であることが原因と考えられた（PDS 法では他の 2 方法に比べ平均値が小さくなっていた）。

19 年度は模擬排ガス試料における分析方法は、イオンクロマトグラフ法（53%）が多く、PDS 法（27%）、Zn-NEDA 法（13%）であり、これらの化学分析 3 法で全体の 90%以上であった。他に化学発光法のような自動計測法と想定される方法であった。分析結果としては、PDS 法では室間精度が悪くなっており、PDS 法の分析操作が他の 2 方法に比べて煩雑であることが原因と考えられた。

29年度は19年度と同様な模擬排ガス試料であり、分析方法はイオンクロマトグラフ法(72.4%)が最も多く、PDS法(13.5%)、Zn-NEDA法(5.9%)と化学分析3法で全体の90%以上であった。他に化学発光法のような自動計測法と想定される方法であった。分析結果としては、化学分析3法には大きな違いはなかった。

以上の15、19、29年度の概要(比較)をまとめると、次のようになる。

15年度は模擬排ガス吸収液試料であり、19及び29年度は模擬排ガス試料、19及び29年度はガス試料から試料溶液の調製があり、15年度の試料はこの調製のないものであった。平均値と調製濃度の比は、15年度0.95、19及び29年度0.90であり、試料溶液の調製を含むため19及び29年度でその比は小さい値になったと考えられた。室間精度CVは、15、19、29年度で9%程度(8.5~9.3%)であり、試料(吸収液試料、ガス試料)による違いはほとんどなかった。なお、分析方法としては前記したように、いずれの年度ともイオンクロマトグラフ法が多く、次いでPDS法、Zn-NEDA法であり、これらの化学分析3法で全体の90%以上であった(19、29年度では化学発光法のようなガスを対象とした自動計測定法が若干あった)。化学分析3法では、PDS法では(15及び19年度に)室間精度が悪くなっており、分析操作が他の2方法に比べて煩雑であることが原因と考えられていた。

表 2-2-7 過去の結果(外れ値棄却後の結果)との比較(窒素酸化物)

区分	試料	回答数	平均値 A	室間精度		A/B	備考 (調製濃度 B)
				S. D.	CV		
15年度	模擬排ガス 吸収液	238	0.936 mg/ L	0.0857 mg/L	9.2%	0.950	調製濃度0.985 mg/L (水溶液:0.01 mol/L硫酸)
19年度	模擬排ガス	162	188ppm	16.0ppm	8.5%	0.895	調製濃度210ppm(窒素ベースのガス)
29年度	模擬排ガス	165	81.1ppm	7.53ppm	9.3%	0.901	調製濃度90ppm(窒素ベースのガス)

(d) 総括評価・今後の課題

全体の回答数は170、外れ値等の回答は5であった。外れ値等のうち検出下限以下(分析結果の記入がないため「検出下限以下」に区分)が1、Grubbs検定により棄却されたものは4であった。これらの外れ値等を棄却した165回答の平均値は81.1ppm、室間精度CVは9.3%であり、全体的には良好な結果であった。外れ値の多くは小さい値であり、試料ガス採取でのリークや酸化不十分の可能性が考えられる。

分析方法としては、イオンクロマトグラフ法が多く、次いでPDS法、Zn-NEDA法であり、これらの化学分析3法で全体の90%以上であった(他に、化学発光法のようなガスを対象とした自動計測法が若干あった)。化学分析3法では、PDS法では操作が他の2法に比べて煩雑であるため過去のガス試料の結果では室間精度が悪くなっていたが、今年度は分析方法間に違いはみられなかった。

試料ガスの採取方法としては真空フラスコを用いる方法、酸化方法としては酸素用いる方法が多く適用されていた。採取方法では注射筒を用いる方法との違い、酸化方法ではオゾンとの

違いみられた。また、過去の排ガス吸収液試料における平均値と調製濃度の比は 0.95、今回の排ガス試料での比は 0.90（過去の排ガスも 0.90）であり、ガス試料は試料溶液の調製があるためか、吸収液試料に比べて回収がよくなかった（平均値と調製濃度の比が小さくなった）。これらのことは、試料溶液の調製におけるロスが想定され、試料ガスのリーク、酸化不十分や吸収不十分等に留意することが重要と考えられる。

(2) 硫黄酸化物 (SO_x)

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

排ガス試料中の硫黄酸化物の回答数は192であり、窒素酸化物(回答数170)よりも多かった。棄却された外れ値等の回答数は6(棄却率3.1%)であった。外れ値等のうち検出下限以下という報告はなく、Grubbs検定により棄却されたものは6回答(小さい値4、大きい値2)であった。これらの6回答を棄却した後の186回答の平均値は97.3ppm、中央値98.9ppm(範囲52.0~158ppm)、室間精度(CV)17.5%であった。ただし、排ガス試料の調製濃度(設定値)は126ppmであり、平均値は調製濃度より約20%程度低い値となっていた。

分析方法はJIS K 0103(排ガス中の硫黄酸化物分析方法)に規定されている方法であり、そのうち適用されていた方法としてはイオンクロマトグラフ法が187回答(棄却前192中97.4%)と最も多く、比濁法(光散乱法)が5回答(2.6%)であった。沈殿滴定法(アルセナゾⅢ法)、沈殿滴定法(トリン法)及び中和滴定法の適用はなかった。なお、Grubbs検定で棄却された6回答は、すべて適用の多いイオンクロマトグラフ法であった。平均値、室間精度とも、イオンクロマトグラフ法と比濁法間に違いはなられなかった。

排ガス試料中の窒素酸化物については基本精度管理調査(原則として室内併行測定は3回)として行われたが、全体の試料量が7L程度であり、室内併行測定回数は1~5回の任意の数の結果報告とした。測定回数としては、2回、3回の回答が多く(各30%程度の回答)、室内精度(CV)は5%未満の回答が85%と多かった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbs検定で棄却された6回答(小さい値4、大きい値2)へのアンケート結果の概要を表2-2-7に示した。アンケートの回答は4回答(小さい値3、大きい値1)であった。

小さい値の外れ値の原因としては、「濃度計算の間違い」、「試料ガスのリークや吸着の可能性又はイオンクロマトへの注入量が少ない」、「試料ガス採取でのリークや吸収不足の可能性」であった。濃度計算の間違いを除くと、ガス分析でありガスのリーク・吸収不十分等をあげられているが、それらの原因は確認できたものでない(他に明確な原因がみあたらないのでそのように推定したものである)。なお、真空フラスコを使用したガス採取は他の機関での適用もあるが、外れ値となっていない。真空フラスコ使用の方法は、窒素酸化物と同様の方法(JIS K 0103 附属書 JD「イオンクロマト法による硫黄酸化物、塩化水素及び窒素酸化物の同時分析法」に規定する方法があり、硫黄酸化物と窒素酸化物を同時にイオンクロマトグラム法で測定している)と思われるが、その操作方法の詳細はわからない(確認が必要と思われる)。

大きい値の外れ値の原因としては、添付資料からは不明であった(濃度計算の間違い等の可能性はみられた)。

いずれの外れ値とも該当の機関では計算方法の確認、必要に応じて再分析等を行って、原因の確認作業をすることが望まれる。

表 2-8-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
S1	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	<p>○テドラーパックからの移し替え時における散逸（吸着）等</p> <p>○IC のカラム保護のため、吸収液を希釈せざるを得なかったこと</p>	<p>添付資料での確認は難しく、計算間違い等がないため、明確な原因は不明である。ただし、IC への注入は 1 μL と少なく（アンケートのように希釈して注入していると思われる）こと、小さい値であり試料ガスのリークや吸着の可能性があること、これらアンケートのような原因は考えられる。なお、吸収液としては IC 法では過酸化水素水 (1+99) であり、希釈しなくても測定可能と考えられる（他の比濁法等の吸収液は IC 法よりも 10 倍高濃度の過酸化水素水となっている）。</p>
S2	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	<p>サンプル採取時に吸収液を逆流させる等の問題点があった。</p>	<p>添付資料からは不適切な操作や計算間違いはないと想定され、原因は不明である。アンケートのような試料採取での逆流があったのであれば、再分析が必要である。</p>
S3	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	<p>検体の前処理が不適当</p>	<p>真空フラスコによる試料ガスの採取（一般的な方法でなく（吸収瓶を用いた方法）であり、その操作方法の詳細は不明である（吸収液 20 mL であり、窒素酸化物と同様にしていると想定される）。計算間違いはなく、アンケートのように試料ガス採取での問題（リークや吸収不足等）が考えられる。</p>
S4	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	<p>回答なし。</p>	<p>添付資料からは概算値を求めると 80 ppm 程度となり、濃度計算の間違いと考えられる。</p>
S5	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	<p>回答なし。</p>	<p>添付資料からは不適切な操作はなく、原因は不明である。ただし、試料の指示値が濃度表示と仮定すれば、70ppm 程度と計算なり、計算間違いの可能性も考えられる。</p>
S6	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	<p>分析値全てが低値であるので、吸収瓶による吸収がうまくできていない。</p>	<p>添付資料からは不適切な操作はなく、原因は不明である。小さい値である（さらに 3 回の併行測定のパラつき CV37.1% と極端に大きい）ことから、試料ガス採</p>

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
				取での問題としてリークやアンケートのような吸収不足が考えられる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

公的機関は回答数 10、平均値 103ppm、室間精度 CV13.6%であり、民間機関は回答数 176、平均値 94.4ppm、室間精度 CV28.5%であった。公的機関の回答は少ないが、民間機関に比べて平均値は大きく、室間精度 CV は小さかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

何らかの資格を有する場合、分析の精度管理が行われているため、室間精度がよくなる（小さくなる）ことが期待されたが、ISO、MLAP の取得の有無による違いはみられなかった。

3) 室内測定回数、室内測定精度

基本精度管理調査として行われたが、試料量の関係から室内併行測定回数は 1～5 回の任意とし、2 及び 3 回が各 30%程度の回答、1 回が 20%程度、4 及び 5 回合わせて 10%程度であった。

室内測定精度 CV2%未満が 52.7%、2～5%が 32.2%と室内測定精度 5%未満の回答が多かった（室内測定精度が 5～10%が 10.3%、10%以上が 4.8%の回答となっていた）。室内精度が良いと室間精度も良くなる傾向は窒素酸化物でみられていた（一般的によくみられる傾向である）が、ここではそのような傾向はみられなかった。

4) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの機関（85.3%）で行われていた。この確認の有無と分析結果との関係について解析した結果、平均値、室間精度に違いはみられなかった。

5) 担当者の経験度

経験年数は 2 年未満、2～5 年、5～10 年、10 年以上と回答は広く分布していたが、平均値、室間精度に違いはみられなかった。

昨年度の分析試料数でも、50 未満、50～100、100～500、500 以上と回答は広く分布していたが、平均値、室間精度に違いはみられなかった。

6) 分析に要した日数

分析に要した日数（分析開始日から終了日までの日数）は 1 日の回答が多いが、2～5 日、5～10 日、10 日以上と回答は広く分布していた。分析に要した日数と平均値、室間精度の間に違いはみられなかった。

7) 分析開始日、分析終了日

分析開始日は7月25日～9月6日に分布し、分析終了日は7月26日～9月9日に分布していた。そこで、分析開始日、分析終了日とも、7月28日以前（1週目）、7月29日～8月5日（2週目）、8月6～12日（3週目）、8月13日以降（4週目以降）に4水準に分けると、分析開始日、分析終了日とも2週目と4週目以降の水準の回答数が他水準よりも若干多かった。

分析開始日に関する解析結果と分析終了日に関する解析結果は概略同じであった。そこで、分析開始日に関する解析結果を表2-2-8に示す。この表からわかるように、4週目以降は平均値が小さく（調製濃度との比0.68）、室間精度CVは大きな値となり、有意な違いとなっていた。1～3週では（平均値の若干の減少傾向はみられるが調製濃度との比は0.85～0.79、室間精度CVは11.9～13.0%）有意な違いはみられなかった。このことから、試料の安定性（硫黄酸化物の経時的な変化）について、硫黄酸化物の濃度減少は明確とはいえない（はっきりしない）と考えられる。ただし、1～3週目と4週目以降の違いがあり、早めの分析開始と分析終了が望ましいと考えられる（なお、実施要領では「試料受取後1週間以内の測定を推奨する」としていたが、前記のように1週間を超えた結果が多くを占めていた）。

（参考）後記10)に示すように、試料ガスの採取方法については分析結果への影響がみられた、そこで、採取方法・分析開始日別に解析した結果では、採取方法別でも上記に示した全体の傾向と概略同じであった（詳細は、10)の「試料溶液の調製」を参照する）。

表2-8-2 分析開始日に関する解析（硫黄酸化物）

分析開始日	回答数	平均値 (ppm) A	室間精度		A/B	備考
			SD (ppm)	CV%		
1. 1週目	16	107	13.9	13.0	0.85	調製濃度 126ppm B
2. 2週目	86	103	12.2	11.9	0.82	
3. 3週目	26	99.7	12.7	12.8	0.79	
4. 4週目	57	85.6	19.8	23.2	0.68	

（注）偏り（平均値の差）と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4、2と4、3と4
 精度：2と4

8) 使用した水

使用した水としては、超純水の回答69.2%が多く、イオン交換水13.5%、蒸留水14.1%、その他（大部分はRO水）3.2%であった。水の種類による平均値、室間精度の間に違いはみられなかった。

9) 分析方法の概要

分析方法（化学分析法）では、試料溶液を調製（試料ガスを吸収液に吸収）した後、各種の方法で測定される。

適用された分析方法は、イオンクロマトグラフ法と比濁法（光散乱法）の化学分析2法であった。回答の大部分はイオンクロマトグラフ法（外れ値等除く回答数181）であり、比濁法（光

散乱法)は5回答であった。沈殿滴定法(アルセナゾⅢ法)、沈殿滴定法(トリン法)、中和滴定法の回答はなかった。イオンクロマトグラフ法の外れ値等を棄却後平均値は97.7ppm、室間精度CVは17.6%であり、比濁法の平均値92.0ppm、室間精度14.7%であり、2方法間に違いはみられなかった。

この化学分析2法について、その詳細として各種の分析操作(各種要因)と分析結果との関連を調べ、下記10)~11)に示す。

10) 分析方法(イオンクロマトグラフ法)

・試料溶液の調製

試料ガスの採取方法としては、吸収瓶を用いる方法の回答が多く(76.5%の回答)、他に真空フラスコを用いる方法(20.1%)、注射筒を用いる方法(3.4%)となっていた。いずれの採取方法とも吸収液としては、過酸化水素水の使用であった。採取した試料ガス量は、吸収瓶を用いる方法では1000~4000 mL程度(1000 mL程度が多い)、真空フラスコでは1000 mL程度、注射筒では150~200 mL程度が多かった。吸収瓶を用いる方法における吸収瓶は2個の使用(一部で1個)であり、吸収液量は10~250 mL(100 mLが多い)であった(なお、真空フラスコを用いる方法及び注射筒を用いる方法については、その詳細はわからないが、JIS K 0103 附属書 JD「イオンクロマト法による硫黄酸化物、塩化水素及び窒素酸化物の同時分析法」の方法、具体的には吸収液に過酸化水素水を使用して窒素酸化物の場合と同様に操作したと思われる)。

このガスの採取方法、採取量、吸収瓶の数、吸収液量と分析結果の関係について解析したところ、ガスの採取方法を除き平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

ガスの採取方法についての解析結果は表2-2-3のとおりである。平均値については方法間で有意な違いがみられ、注射筒、吸収瓶、真空フラスコの順に平均値は大きくなっていったが、いずれの方法とも平均値は調製濃度よりも小さい値であったことから、試料ガス採取でのリークや吸収不足等に留意することが重要と考えられる。室間精度については、方法間に有意な違いがみられなかった。なお、吸収瓶を用いる方法は一般的な方法であるが、採取した試料ガス量は少なく、その影響を含んだ結果と考えられる(注射筒又は真空フラスコの方法は通常排ガス採取と同程度の試料量であるが、吸収瓶では通常20 L程度を吸収液に吸収させるがこの調査では限られた試料量のために1 L程度としていた)。

表2-8-3 採取方法に関する解析(硫黄酸化物)

採取方法	回答数	平均値(ppm) A	室間精度		A/B	備考
			SD (ppm)	CV%		
1. 吸収瓶	137	96.3	17.2	17.8	0.76	調製濃度 126ppm B
2. 真空フラスコ	36	106	13.4	12.7	0.84	
3. 注射筒	6	79.1	19.4	24.5	0.63	

(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。

平均値: 1と2、1と3、2と3

なお、いずれの採取方法でも吸収液は過酸化水素水と思われ、試料溶液中では（ガス中の硫黄酸化物は）硫酸イオンとなる。試料ガス 1000 mL を採取して 100 mL 定容とした試料溶液の場合、試料溶液中の硫酸イオンは 5.4 mg/L 程度になると試算され（試料ガス中の調製濃度 126volppm より算出）、イオンクロマトグラフ法での測定が可能な濃度である。

（参考）採取方法・分析開始日に関する解析

前記 7) に示したように分析開始日（又は分析終了日）による硫黄酸化物の濃度減少は明確とはいえなかった（はっきりしなかった）が、平均値の減少傾向は若干みられた。そこで、採取方法・分析開始日別に解析した結果を表 2-8-4 に示す。採取方法別の分析開始日については前記 7) に示した結果と、分析開始日別の採取方法については上記に示した結果と概略同じと考えられる。

表2-8-4 採取方法と分析開始日に関する解析（硫黄酸化物）

採取方法	分析開始日	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
				SD (ppm)	CV%
1. 吸収瓶	1 週目	18	104	13.9	13.3
	2 週目	49	101	12.6	12.4
	3 週目	23	99.9	13.4	13.4
	4 週目	47	86.2	19.7	22.8
2. 真空フラスコ	1 週目	10	111	12.2	10.9
	2 週目	19	106	9.72	9.1
	3 週目	1	106	-	-
	4 週目	5	90.6	21.1	23.2
3. 注射筒	1 週目	0	-	-	-
	2 週目	2	84.2	-	-
	3 週目	1	90.6	-	-
	4 週目	3	71.9	27.1	37.7

（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。

吸収液：1週目と4週目、2週目と4週目、3週目と4週目

（注）採取方法内で検定している。

・試料溶液の希釈、注入量

イオンクロマトグラフ法による測定における試料溶液の希釈倍率は1～10であった。全体的には希釈して測定した回答は少なく、90%近くの回答は希釈せず（希釈倍率1）に測定していた。希釈による分析結果への影響はみられなかった。

試料溶液の注入量については、100 μ L以下の量が大部分であり、20、25、50、100 μ Lが多くみられた。5水準に区分して検定したところ、一部の水準間（20 μ L以上～50 μ L未満と50 μ L以上～100 μ L未満の間）に平均値の差がみられたが、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった。

・装置（溶離液、ガードカラム、サプレッサー）

溶離液については、多くが（75.5%）炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム溶液で、他に水酸化カリウム溶液（19.6%）、炭酸ナトリウム溶液（4.3%）などが使われていた。溶離液

の種類による分析結果の違いはみられなかった。

ガードカラムの使用については、使用は少なく、大部分は使用していなかった。

サブレッサーの使用については、大部分の回答（93.6%）は使用していた。一般に、サブレッサーの使用は高感度となるが、今回の試料溶液・濃度ではいずれの装置でも測定可能であったと考えられ、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

・空試験と試料指示値の比

空試験と試料指示値の比のほとんどの回答（94.8%）が0.1未満であり、その中でも0.01未満の回答は51.1%と半数程度であった（0.1以上の回答数は少なかった）。大部分は希釈等の操作は実施していないため（試料溶液の調製が適切であれば）空試験値は大きくなり、多くが0.1未満になったと考えられる。空試験と試料の指示値の比による平均値、室間精度の違いはみられなかった。

・標準液の最高濃度と試料の指示値の比

標準液の最高濃度と試料の指示値の比が1以上10未満で測定を行っている回答が最も多く（82%の回答）、10以上50未満（10%）であり、1未満（6%）及び50以上（2%）は少なかった。この指示値の比による平均値、室間精度の違いはみられなかった。

11) 分析方法（比濁法（光散乱法））

この方法の回答数は5と少ないため、一般的な適用例（多くの適用例）を主に示す。

・試料溶液の調製

試料ガスの採取方法としては、すべての回答は吸収瓶を用いる方法であった。

吸収液としては、すべて過酸化水素水の使用であった。

採取した試料ガス量は、1500、2000、5000、6000、6500 mL となっており、イオンクロマトグラフ法（1000 mL 程度）に比べて多かった。

吸収瓶は2個の使用であり、吸収液量は100 mL、150 mL が各1回答、250 mL が3回答であった。

以上のように試料溶液の調製については、前記10)のイオンクロマトグラフ法の場合と同様な操作であるが、試料ガスの採取量及び吸収液量は多くしていた。

・試料溶液の分取、吸光度測定

試料溶液の分取量は、すべて50 mL であった。

セルの光路長は10 mm が1回答、50 mm が4回答であった。外れ値とはなっていないがセルの光路長10 mm では吸光度が0.1を下回っており、分析結果は光路長50 mm の場合よりも小さい値となっていた。セルの光路長50 mm として吸光度を測定した方がよいと考えられる。

測定波長は、すべて420 nm であった。

・空試験の吸光度

空試験値は小さく、吸光度としては0（ゼロ）が3回答、0.002 が2回答であった。

・標準液、試料の吸光度

検量線の上限の吸光度は0.1~0.4 オーダーとして検量線を作成しており、すべての回答とも試料は検量線の範囲内での測定をしていた。

(c) 過去の結果との比較

排ガス中の硫黄酸化物を対象とした調査は、平成 15 年度に模擬排ガス吸収液試料、19 年度は模擬排ガス試料があり、今年度 (29 年度) の模擬排ガス試料を含めて結果の概要を表 2-2-11 に示す。

試料と分析方法を年度別に示すと、15 年度は排ガス中の硫黄酸化物を過酸化水素水に吸収させたものを想定した試料 (模擬排ガス吸収液試料) であり、分析方法としてはイオンクロマトグラフ法が最も多く、次に比濁法 (光散乱法)、沈殿滴定法 (アルセナゾⅢ法) の順であった (中和滴定法は 1 回答であった)。19 年度は模擬排ガス試料であり、分析方法は 15 年度と同様であり、イオンクロマトグラフ法が最も多く、次に比濁法 (光散乱法)、沈殿滴定法 (アルセナゾⅢ法) の順であった (中和滴定法は 2 回答であった)。29 年度は 19 年度と同様な模擬排ガス試料であり、分析方法はイオンクロマトグラフ法が最も多く、次に比濁法 (光散乱法) であり、他の方法の適用はなかった。

以上のように、15 年度は溶液試料 (排ガス吸収液試料)、19 及び 29 年度はガス試料 (排ガス試料) であり、19 及び 29 年度はガス試料から試料溶液の調製が必要であった。平均値と調製濃度の比は、15 年度 0.98 と 1 に近かったが、19 年度 0.70、29 年度 0.77 であり、ガス試料 (19 及び 29 年度) は試料溶液の調製の操作が多いためか 15 年度より小さい値になった (回収がよくなかった、特に 19 年度はよくなかった)。室間精度 CV は、15 年度は 4.7% と小さい値であったが、ガス試料では 29 年度は 17.5%、19 年度は 26.9% と大きい値となっていた (19 及び 29 年度、特に 19 年度は精度がよくなかった)。なお、分析方法としては前記したように、いずれの年度ともイオンクロマトグラフ法が多く、他に比濁法 (光散乱法)、沈殿滴定法 (アルセナゾⅢ法) 等の適用であり、分析方法間での精度の違い等はみられなかった。

上記に示したガス試料 (排ガス試料) の 29 年度と 19 年度の結果を比較すると、平均値と調製濃度の比及び室間精度 CV とともに、29 年度は 19 年度よりも大きな値であり、正確さ・精度が良かった。19 年度は正確さ・精度が悪く、前記 (b) の 7) と同様な解析結果において濃度減少がみられていた。29 年度は 19 年度よりも正確さ・精度が良くなり、経時的な濃度減少は明確とはいえなかった (はっきりしなかった)。このように、正確さ・精度と試料ガス中の硫黄酸化物の安定性 (経時的な変化) との関連がうかがわれた。

19 年度での濃度減少の原因は、アルミニウム製のスプレー缶内での吸着等と考えていた (アルミニウム缶内の表面での吸着等であり、表面にばらつきのないことが重要、特に内面の化学研磨 (洗浄) 等が重要と考えられた)。この 19 年度の原因から 29 年度はアルミニウム缶内での吸着等が減ったと思われる。

表 2-8-5 過去の結果 (外れ値棄却後の結果) との比較 (硫黄酸化物)

区分	試料	回答数	平均値 A	室間精度		A/B	備考 (調製濃度 B)
				S. D.	CV		
15年度	模擬排ガス 吸収液	284	50.4 mg/L	2.38 mg/L	4.7%	0.98 1	調製濃度 51.4 mg/L (水溶液: 過酸化水素水)

19年度	模擬排ガス	221	244ppm	65.5ppm	26.8%	0.697	調製濃度350ppm(窒素ベースのガス) (経時変化:濃度低下)がみられた)
29年度	模擬排ガス	186	97.3ppm	17.1ppm	17.5%	0.772	調製濃度126ppm(窒素ベースのガス)

(d) 総括評価・今後の課題

全体の回答数は192、そのうち外れ値等の回答は6(すべて Grubbs 検定により棄却されたもの)であった。外れ値等を棄却した186回答の平均値は97.3ppm、室間精度 CV17.5%であった。平均値は調製濃度(設定値)126ppmより小さい値となり、室間精度は同試料中の窒素酸化物の CV9.3%より大きい値となり、全体的には正確さ、精度とも窒素酸化物よりも悪かった。外れ値については、濃度計算の間違い以外の原因は明確にならなかったが、外れ値(小さい値)の原因としては試料ガス採取でのリークや吸収不足の可能性が考えられた。

分析方法としては、大部分はイオンクロマトグラフ法であり、他に比濁法(光散乱法)が若干であり、ふたつの分析方法間に違いはみられなかった。なお、ガスの採取方法としては、吸収瓶を用いる方法が多く適用されていたが、真空フラスコを用いる方法及び注射筒を用いる方法も適用されていた(いずれの過酸化水素水を吸収液とし、真空フラスコを用いる方法及び注射筒を用いる方法は窒素酸化物の場合と同様と想定される)。これらの採取方法間で平均値の違いがみられいずれも小さい値であったこと(表2-8-3参照)、またイオンクロマトグラフ法と比濁法で違いがみられなかったことから、試料溶液の調製の問題であり、試料ガス採取でのリークや吸収不足等に留意することが重要と考えられる。

この調査では試料ガス中の硫黄酸化物の安定性(硫黄酸化物の経時的な変化なし)は重要である。過去の試料ガスを用いた調査では硫黄酸化物の経時的な濃度減少がみられたが、今年度の濃度減少は明確とはいえず(はっきりせず)、上記(c)に示したように正確さ(平均値と調製濃度の比)や精度(室間精度)が過去よりも良くなっていた(硫黄酸化物の安定性と正確さ・精度との関連がうかがわれた)。濃度減少の原因としては、アルミニウム製のスプレー缶内での吸着等であると過去では考えており、缶内の表面のばらつきのないこと(内面の化学研磨等)が重要と思われる。

なお、前記(b)の7)に示したように分析開始が遅くなると良くない傾向が若干うかがわれ、早めの分析が望まれる。また、自己の分析結果の確認においては、分析開始日区分による平均値、平均値と調製濃度の比等を示している(表2-8-2参照)、必要に応じて参考にするとよい。

2. 3 模擬水質試料

(1) 1,1-ジクロロエチレン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

今回の調査では、合計で344の回答があった。そのうち、ND等の回答はなかったが、Grubbsの検定により外れ値として17回答が棄却された。外れ値を除いた327回答の平均値は0.0165 mg/L、室間精度 (CV) は18.5%であり、試料の調製濃度0.02 mg/Lよりも2割程度低い値であった。

分析方法別の回答数は、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) が292回答と最も多く、次いでパージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS) が52回答であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、Grubbsの検定による外れ値が17回答（小さい値が2回答、大きい値が15回答）あった。これらの回答について、棄却原因に関するアンケート調査に記載された当該機関の回答及び添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果を表2-3-1-1に示す。

外れ値となった17回答のうち、アンケート調査において単位間違いとの回答が4件あった。また、アンケート調査の回答がなかったものの、報告書やチャート等から単位間違いであることが確認あるいは推測されたものが4回答あり、外れ値の要因として、報告値の単位間違いが合計で8回答と最も多い原因であった。

また、希釈倍率を計算に含めなかった等の計算ミスや、濃度単位を μ g/Lからmg/Lに換算する際の記載ミスと思われるものが3回答あった。

上記を合わせた11件の回答については、分析担当者以外に1人あるいは複数人で結果の確認を行ったと回答しており、結果の確認が形式的なものにとどまっていることが懸念される。単なる形式的な確認ではなく、報告値を算出に至る全ての過程をチェックすることが必要と考えられる。

また、検量線用標準液の保存中あるいは調製時の揮発によるロスにより、試料の測定値が高い値となったと推定されるものが6回答あった。1,1-ジクロロエチレンは沸点が32°Cと低く揮発性が高いため、標準液の調製は適切な温度条件下で素早く行う必要がある。

表2-3-1-1 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
V01	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	結果報告の記載間違い	添付のチャートから濃度単位を μ g/L から mg/L に換算する際の記載ミスであることが確認できた。
V02	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	希釈した検体を測定したにもかかわらず、チャートから分析結果報告書への転記の際に希釈率を考慮し忘れたため。また分析結果報告書の確認を徹底していなかったため。	添付のチャートから希釈倍率を計算に含めなかった等の計算ミスであることが確認できた。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
V03	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	回答なし	検量線用標準液の保存中あるいは調製中の揮発によるロスにより、試料中の測定値が高い値になったことが考えられる。
V04	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	回答なし	検量線用標準液の調製中の揮発によるロスにより、試料の測定値が高い値になったことが考えられる。
V05	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	標準原液を測り取る際の揮発に伴う検量線の傾きの低下の可能性がある。精度管理測定の前後の検量線データを比較した結果、提出した検量線のピーク面積が最も小さいことが判明。	検量線用標準液の調製中の揮発によるロスにより、試料の測定値が高い値になったことが考えられる。
V06	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	塩析を行って測定すべきところ、今回はマトリックスがほぼないと判断し、塩析を省略してしまった。	塩析を行わなかったことにより、試料中濃度が高い値となったとは考えにくい。検量線用標準液の保存中あるいは調製中の揮発によるロスにより、試料の測定値が高い値になったことが考えられる。
V07	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	検量用試料作製時に対象物質が揮発したため。検量線の傾きが低くなり、測定値が上昇した。	検量線用標準液の調製中の揮発によるロスにより、試料の測定値が高い値になったことが考えられる。
V08	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	検量線用標準液の保存中あるいは調製中の揮発によるロスにより、試料の測定値が高い値になったことが考えられる。
V09	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	希釈倍率は考慮していたが、分取量を計算に入れ忘れた。	具体的な計算手順が記載されていないため、濃度を算出するまでの過程のどの段階でミスがあったのか確認できなかった。
V10	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	希釈倍率をかけて ppb 表記を mg/L に直すという計算をしていなかった。	添付のチャートから濃度単位の間違い (mg/L で報告すべきところを $\mu\text{g/L}$ で報告) が確認できた
V11	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/L の単位で報告すべきだったものを ng/L の単位で報告してしまった。	添付のチャートから濃度単位の間違い (mg/L で報告すべきところを $\mu\text{g/L}$ で報告) が確認できた。
V12	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/L で報告するところ、 $\mu\text{g/L}$ として記載をしてしまった。	チャートが添付されていなかったが、濃度単位の間違い (mg/L で報告すべきところを $\mu\text{g/L}$ で報告した) と思われる。
V13	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	添付のチャートから濃度単位の間違い (mg/L で報告すべきところを $\mu\text{g/L}$ で報告) が確認できた。
V14	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	濃度単位の間違い	添付のチャートから濃度単位の間違い (mg/L で報告すべきところを $\mu\text{g/L}$ で報告) が確認できた。
V15	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/L ではなく、 $\mu\text{g/L}$ で報告してしまった。	添付のチャートから濃度単位の間違い (mg/L で報告すべきところを $\mu\text{g/L}$ で報告) が確認できた。
V16	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	チャートが添付されていなかったが、濃度単位の間違い (mg/L で報告すべきところを $\mu\text{g/L}$ で報告した) と思われる。
V17	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	添付のチャートから濃度単位の間違い (mg/L で報告すべきところを

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
				μg/Lで報告)が確認できた。

PT-GC/MS：パージ・トラップガスクロマトグラフ質量分析法

HS-GC/MS：ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法

(b) 要因別の解析

上記の外れ値を除いた327回答を対象に、分析に関する様々な要因と結果との解析・評価を行った。結果の詳細については資料編を参照して頂きたい。

1) 分析機関・分析者の区分に関する解析

分析機関区分、分析機関の国際的な認証等の取得の有無、分析担当者以外の分析結果の確認の有無、分析者の経験度：分析業務経験年数、昨年度分析を行った試料数、揮発性有機化合物分析の経験（環境水・地下水・土壌等、有害大気）の有無について、複数の水準に区分し、水準間の平均値及び室間精度に違いがみられるかどうかを解析した。

幾つかの水準で精度の違いが認められたが、平均値の違いはみられず、これらの区分による分析精度の差は明確ではなかった。

2) 分析全般の条件に関する解析

分析開始日、分析に要した日数、室内測定回数、分析方法、使用した水の種類について、複数の水準に区分し、水準間の回答の平均値及び室間精度に違いが認められるかどうかを解析した。

1,1-ジクロロエチレンは沸点が32℃と低く揮発性が高いため、手早く試料調製・分析を行う必要があるが、分析に要した日数による平均値と精度の違いは水準間にみられなかった。また、その他の要因と、平均値あるいは室間精度CVの違いもみられなかった。

3) パージ・トラップ条件に関する解析

パージ・トラップ装置（メーカー）、パージ・トラップ装置（使用年数）、パージ管の容積、パージ条件（ガスの種類）、パージ条件（パージ管ヒーター）、パージ条件（パージ流量）、パージ条件（パージ時間）、トラップ管の充てん剤の種類、ドライ条件（ガス）、ドライ条件（流量）、ドライ条件（時間）、トラップ管の脱着温度、トラップ管の脱着時間、クライオフォーカスの使用の有無について、複数の水準に区分し、水準間の平均値及び室間精度に違いがみられるかどうかを解析した。

ほとんどの水準間に違いはみられなかった。幾つかの水準で平均値及び精度の違いが認められたものの、違いが認められた水準の回答数は少なく、科学的・合理的な説明も困難であるため、分析条件の違いによる一般的な傾向を表しているとは考えにくい。

4) ヘッド・スペース条件に関する解析

希釈操作の実施の有無、バイアル容積、塩析の有無、ヘッドスペース装置（メーカー）、ヘッドスペース装置（使用年数）、平衡化条件（温度）、平衡化条件（時間）、GCへの

導入方法について、複数の水準に区分し、水準間の平均値及び室間精度に違いがみられるかどうかを解析した。

ほとんどの水準間に違いはみられなかった。幾つかの水準で平均値及び精度の違いが認められたものの、科学的・合理的な説明が困難であり、分析条件の違いによる一般的な傾向を表しているとは考えにくい。

塩析については274回答中、255回答が実施していたが、塩析の実施による平均値及び精度の違いはみられなかった。

5) GC/MS条件に関する解析

MS（メーカー）、MS（使用年数）、MS（装置型式）、MS（イオン検出法）、GCカラム（型式）、GC昇温条件（初期温度）、GC条件（注入口温度）、GC条件（注入方式）、GC/MS法の定量用質量数について、複数の水準に区分し、水準間の平均値及び室間精度に違いがみられるかどうかを解析した。

ほとんどの水準間に違いはみられなかった。幾つかの水準で平均値及び精度の違いが認められたものの、科学的・合理的な説明が困難であり、分析条件の違いによる一般的な傾向を表しているとは考えにくい。

6) 標準原液に関する解析

標準原液の購入及びそのメーカーについて、複数の水準に区分し、水準間の平均値及び室間精度に違いがみられるかどうかを解析した。全機関が混合標準液を購入していると回答した。

7) 検量線に関する解析

検量線用標準液の保存状況、検量線用標準液の保存日数、検量線用標準液の保存温度について、複数の水準に区分し、水準間の平均値及び室間精度に違いがみられるかどうかを解析した。

検量線用標準液を冷蔵または冷凍保存した場合、直ちに分析した場合と比べて平均値が高い傾向がみられた。検量線用標準液を保存した場合、保存中の揮発により濃度が低下し、その結果試料の測定値が高めに出る可能性が考えられるが、検量線用標準液の保存日数及び保存温度と平均値との間に違いはみられなかった。

8) 定量方法に関する解析

定量方法、内標準物質の使用の有無、定量に使用した内標準物質、空試験と試料の指示値の比、試料と標準液の最高濃度の指示値の比について、複数の水準に区分し、水準間の平均値及び室間精度に違いがみられるかどうかを解析した。

試料と標準液の最高濃度の指示値の比については、1を超えた場合、検量線の最高濃度を超えた濃度で定量していることとなり分析上不適切であるが、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS）を用いた261回答のうち、2回答が1.0 以上1.25未満、3回答が1.25 以上あった。

9) 試料の保存に関する解析

試料の保存状況、試料の保存温度、試料の保存時間について、複数の水準に区分し、水準間の平均値及び室間精度に違いがみられるかどうかを解析した。水準間に違いはみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

1,1-ジクロロエチレンについて、過去に調査は行われていない。

(d) 総括評価・今後の課題

今回の1,1-ジクロロエチレンの調査では、合計で344の回答があった。そのうち、ND等の回答はなかったが、Grubbsの検定により外れ値として17回答が棄却された。外れ値を除いた327回答の平均値は0.0165 mg/L、室間精度 (CV) は18.5%であり、試料の調製濃度0.02 mg/Lよりも2割程度低い値であった。

今回の調査では、Grubbsの検定による外れ値が17回答（小さい値が2回答、大きい値が15回答）あった。これらの回答を除いた327回答について、複数の水準に区分し、水準間の平均値及び室間精度CVに違いがみられるかどうかを解析したところ、ほとんどの水準間に違いはみられなかったが、検量線用標準液の保存の有無等で平均値が異なる傾向がみられた。また、試料と標準液の最高濃度の指示値の比が1を超える不適切な分析を行っている機関が複数存在した。

外れ値となった17回答のうち、報告値の単位間違い及び計算ミスとのアンケート回答あるいは添付資料からそう推定される回答が合計11回答あった。これら11回答の全てにおいて、分析担当者以外が1人あるいは複数人で結果の確認を行ったと回答しており、結果の確認が形式的なものにとどまっていることが懸念される。形式的な確認ではなく、報告値を算出に至る全ての過程をチェックすることが必要と考えられる。

また、検量線用標準液の保存中あるいは調製時の揮発によるロスにより、試料の測定値が高い値となったと推定されるものが6回答あった。1,1-ジクロロエチレンは沸点が32℃と低く揮発性が高いため、標準液の調製は適切な温度条件下で素早く行う必要がある。

(2) ジクロロメタン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

ジクロロメタンの回答数は352であり、そのうち18回答が外れ値として棄却された(棄却率5.1%)。棄却の理由は、不検出 (ND) 等により棄却された回答数が3、Grubbsの検定により統計的外れ値として棄却された回答数が15であり、後者はいずれも大きい値として棄却された。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が0.000835 mg/L、上限値は0.00306 mg/Lであった。棄却された回答のうち、ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析方法 (PT-GC/MS) による分析が2回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析方法 (HS-GC/MS) による分析が16回答であった。棄却率はPT-GC/MSが3.7%、HS-GC/MSが5.4%であり、分析方法と棄却回答数との間に特定の傾向は見られなかった。報告値の分布を図2-1-4 (1) のヒストグラムに示すが、0.95~1.05の級の度数が約30%と、報告値は平均値付近にまとまっていた。

棄却された回答を除いた334回答の報告値を用いて計算した平均値は0.00195 mg/Lと、設定値 (0.0020 mg/L) の97.5%であった。また、CVで表した室間精度は15.2%であった。なお、今回の調査において、Grubbsの検定により棄却されなかった報告値の平均値に対する比は、最も小さい値で48.7%、最も大きい値で155%となった。

2) 個別機関外れ値等の評価

今回の調査で棄却された18回答について、外れ値を提出した機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果、及び報告書に添付された資料等から棄却原因を推定された結果を表2-3-2-1に示す。

表 2-3-2-1 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
V18	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	分析機器の調製不足。 機器の常日頃のメンテナンスは行い、現在も正常に動作しているが、メーカーメンテナンスを行っていないため、行うよう検討する。	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0032 mg/Lと報告値に近い値となった。クロマトグラム等の添付がなく、原因の推定はできなかった。
V03	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	回答なし	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0027 mg/Lと設定値に近い値となった。添付資料にある未報告の測定値は設定値に近かったことから、積分の際のベースラインの取り方の問題が考えられたが、確定的でない。
V19	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0037 mg/Lと報告値に近い値であった。クロマトグラム等に問題はなく、原因は不明である。
V20	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	社内ではジクロロメタンを使った別の分析が行われているため、VOC 実験室内の空気が汚染した可能性がある。	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0037 mg/Lと報告値に近い値となった。空試験値を差し引いてこの値であったため雰囲気からの汚染とは断定はできないが、他の調査項目は設定値に近い値であり、ジクロロメ

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
				タン固有の原因があった可能性がある。
V09	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	希釈倍率は考慮していたが、分取量を計算に入れ忘れた。	報告書に試料指示値が記入されていなかった。添付資料に記載の定量値から濃度を計算すると 0.0012 mg/L と報告値の約 1/10 となり、アンケートの回答は妥当と思われる。
V21	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	生データから結果報告書へデータを転記する際に 1 桁間違えた値を記載した。	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0016 mg/L となった。報告値はこれより一桁高く、アンケート調査の回答通り、転記ミスであると推定。
V22	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.035 mg/L と報告値に近い値となった。他の調査項目は外れ値となっておらず、ジクロロメタンに固有の原因があったと考えられるが、空試験の試料指示値は特に大きい訳ではなく、原因は不明である。
V16	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	クロマトグラム等の添付がない。報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0016 mg/L と設定値に近い値となった。他の調査項目も同様の傾向であり、報告時の単位間違いと推定。
V14	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	濃度単位の違い	報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0021 mg/L と設定値に近い値となった。アンケートの回答通り、報告時の単位間違いと推定。
V12	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/L で報告するところ、 μ g/L として記載をしてしまった。	クロマトグラム等の添付がない。報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0018 mg/L と設定値に近い値となった。アンケートの回答通り、報告時の単位間違いと推定。
V15	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/L ではなく、 μ g/L で報告してしまった。	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0020 mg/L と設定値に近い値となった。アンケートの回答通り、報告時の単位間違いと推定。
V11	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/L の単位で報告すべきだったものを ng/L の単位で報告してしまった。	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0020 mg/L と設定値に近い値となった。アンケートの回答の通り、報告時の単位間違いと推定。
V13	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0022 mg/L と設定値に近い値となった。報告時の単位間違いと推定。
V10	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	希釈倍率をかけて ppb 表記を mg/L に直すという計算をしていなかった。	報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0029 mg/L と設定値に近い値となった。アンケートの回答通り、報告時の濃度単位間違いと推定。
V17	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0044 mg/L であった。添付資料には 4.41 μ g/L との記載があり、報告時の単位間違いと推定されたが、それを考慮してもなお Grubbs 検定の棄却上限値よりも高く、原因は不明である。
V23	ND	HS-GC/MS	当センターの定量下限値未満	報告書のデータから濃度を計算した

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
			であったため検出下限値として報告しており、分析値としては、0.00141mg/Lの値を得ている。	ところ、0.0015 mg/Lとなった。添付のクロマトグラムでは問題なく検出されており、アンケートの回答どおり、検出下限値を高く設定したために不検出となったと推定。
V24	ND	HS-GC/MS	回答なし	添付のクロマトグラムから標準試料、精度管理試料ともにピークが出ていない。当該機関はオフラインで分析しており、ヘッドスペースガス採取やGC注入等の操作上の問題により不検出となったと推測される。
V25	ND	HS-GC/MS	回答なし	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0015 mg/Lとなった。添付のクロマトグラムが小さく判読は困難であったが、他の成分のピーク高から測定はできていると推測され、検出下限値の設定が高かったため不検出となったと推定。

PT-GC/MS：パージ・トラップガス chromatography 質量分析法

HS-GC/MS：ヘッドスペースガス chromatography 質量分析法

棄却原因として、報告時の単位間違いが7回答、計算間違いと転記ミスが各1回答あり、検出下限値を高く設定したために不検出となったものが2回答など、ケアレスミスや確認不足が原因であると推測された例が多くあった。アンケート調査によると、棄却された18回答のうち2回答で担当者以外の者による結果の確認がされていなかった。ケアレスミスを少なくするためには、分析結果を確認する体制の確立が望まれる。

また、棄却原因に直接関係があるとは判断できないが、検量線の下端付近（最高濃度の0.1倍未満）で定量していたものが6回答あった。検量線の濃度範囲は適切に設定し、その中央付近で定量を行うことが望ましい。

(b) 要因別の解析

今回のジクロロメタンの調査で得られた結果に関し、測定結果に影響を与えると考えられる様々な操作上の要因について、解析・評価を行った結果を以下に示す。

1) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の者による分析結果の確認の有無と結果の関係について解析した。分析結果の確認が無かったとする回答数は52であり、およそ6分の1の機関で確認が行われていなかった。平均値、室間精度に有意差は見られなかったが、(a)に述べた通り、ケアレスミスを少なくするためには分析担当者以外の者による確認があることが望ましい。

2) 経験年数に関する解析

分析担当者の経験年数について、2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して結果を比較した。平均値、室間精度ともに特定の傾向は見られなかった。

3) 昨年度分析した試料数に関する解析

分析担当者が昨年度分析した試料数を、100未満、100以上500未満、500以上1000未満、1000以上の4水準に区分して結果を比較した。平均値に特定の傾向は見られなかった。室間精度は1000以上の水準で良好になるようにも見られたが、有意差はなかった。

4) 揮発性有機化合物分析の経験の有無に関する解析

分析担当者の揮発性有機化合物分析の経験の有無と結果との関係について解析した。ほとんどの分析担当者は環境水・地下水等の分析経験があった(回答数322)。一方で、有害大気については、分析経験が無いと回答が多かった(回答数262)。平成28年度の調査では、分析経験がある場合に平均値が低く室間精度は有意に良好であったが、今年度の調査では、平均値や室間精度に違いは見られなかった。

5) 分析開始日、分析に要した日数に関する解析

分析開始日について、7月25日～7月31日、8月1日～8月7日、8月8日～8月14日、8月15日～8月21日、8月22日～8月28日、8月29日～9月4日の6水準に区分して結果を比較した。全体の約8割が8月7日までに分析開始していたが、8月29日以降に分析開始したとする回答もあった(回答数15)。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

分析に要した日数について、1日未満、1～2日、2～5日、5日以上の4水準に区分して結果を比較した。全体の約8割が1日以内、または1～2日で分析を完了していた。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

6) 室内測定回数に関する解析

室内測定回数と分析結果との関係について解析した。3回または5回実施したとする回答が多かった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

7) 分析方法に関する解析

分析方法について、ページ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析方法(PT-GC/MS)が52回答、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析方法(HS-GC/MS)が282回答であり、その他の分析方法は回答がなかった。平成28年度と同様にHS-GC/MSとした回答が多かった。平均値、室間精度に有意差はなかった。分析方法別にヒストグラム(図2-3-2-1)を作成して比較すると、PT-GC/MSでは中央値(0.00194 mg/L)付近の頻度が高いが高濃度側に裾を引いており、平均値は中央値より高くなった(0.00202 mg/L)。一方、HS-GC/MSでは中央値(0.00190 mg/L)、平均値(0.00193 mg/L)付近で幅の広いピークを成していた。

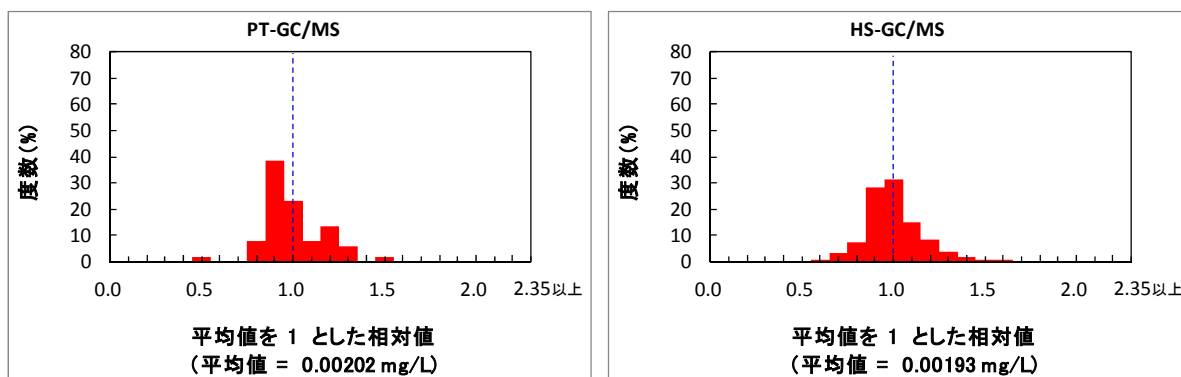


図 2-3-2-1 PT-GC/MS 及び HS-GC/MS におけるジクロロメタンのヒストグラム

8) 使用した水及びメーカーに関する解析

使用した水の種類は、ミネラルウォーターが 220 回答、超純水が 97 回答と多かった。水の種類による平均値、室間精度の違いは見られなかった。ミネラルウォーターのメーカー（商品）については、商品 A が 81 回答、商品 B が 57 回答、商品 C が 35 回答とこれら 3 商品が多かった。商品間で平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

9) パージ・トラップ装置（メーカー、使用年数）に関する解析

9) から 21) までは、PT-GC/MS 分析におけるパージ・トラップ条件に関する解析である。

パージ・トラップ装置のメーカー別の回答数は、A 社が 26、B 社が 20 とこれら 2 社が多かった。メーカー間で平均値、室間精度に違いは見られなかった。

パージトラップ装置の使用年数は、5 年以上 10 年未満の水準で 22 回答と多く、次いで 10 年以上 15 年未満が 16 回答、1 年以上 5 年未満が 12 回答であり、15 年以上とした回答はなかった。使用年数と平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

10) パージ管の容積に関する解析

使用したパージ管の容積は、10 mL 未満が 34 回答と最も多く（32 回答が 5 mL）、次いで 25 mL 以上 50 mL 未満が 14 回答（12 回答で 25 mL）であった。25 mL 以上 50 mL 未満の水準で平均値がやや低く、室間精度がやや良いようにも見えたが、有意差はなかった。

11) パージ条件（ガスの種類）に関する解析

使用したガスの種類は、He が 39 回答、N₂ が 13 回答であった。N₂ を使用した水準でやや低く、室間精度がやや良いようにも見えたが、有意差はなかった。平成 28 年度の調査では、N₂ を使用した水準で室間精度が有意に良好であった。

12) パージ条件（パージ管ヒーター）

パージ管ヒーターの使用の有無及び設定温度と分析結果との関係について解析した。ヒーターを使用しなかったとする回答数は 20、使用したとする回答数は 31 であった。平均値はヒーターを使用したとする水準で有意に高かった。また、室間精度はヒーターを使用したとする水準で良いようにも見えたが、有意差はなかった。設定温度は、40℃以上 60℃未満が 12 回答、

20℃以上 40℃未満が 11 回答、60℃以上が 7 回答であった。40℃以上 60℃未満の水準で平均値が設定値に近く、室間精度も良好に見られたが、有意ではなかった。平成 28 年度の調査では、ヒーターを使用しなかった場合に室間精度が良いように見られ（有意差なし）、今回とは反対の傾向であった。

13) パージ条件（パージ流量）に関する解析

パージガスの流量について、10 mL/分以上 50 mL/分未満が 39 回答と最も多く（40 mL が 33 回答）、次いで 100 mL/分が 8 回答であった。平均値、室間精度ともに特定の傾向は見られなかった。

14) パージ条件（パージ時間）に関する解析

パージ時間について、5 分以上 10 分未満が 43 回答と最も多く（8 分が 23 回答）、次いで 5 分未満が 6 回答であった。5 分未満の水準で室間精度が有意に良好であったが、特定の傾向を示しているというには回答数が少なかった。平成 28 年度の調査では、パージ時間と分析結果との間に特定の傾向は確認されなかった。

15) トラップ管の充填剤に関する解析

トラップ管の充填剤の種類について、ポリマー（TENAX TA 等）とグラファイトを併用したとする回答数が 27 と多く、ポリマーとカーボンモレキュラーシートの併用が 14 回答、その他が 11 回答であった。平均値、室間精度ともに特定の傾向は見られなかった。

16) ドライ条件（ガス）に関する解析

ドライガスの種類について、He が 40 回答、N₂ が 10 回答であった。室間精度は N₂ を使用した水準で有意に良好であった。平成 28 年度の調査ではドライガスの種類と分析結果との間に特定の傾向は確認されず、今回の調査で違いがあった理由は不明である。

17) ドライ条件（流量）に関する解析

ドライガスの流量について、50 mL/分未満が 39 回答と最も多かった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

18) ドライ条件（時間）に関する解析

ドライパージ時間について、5 分未満が 44 回答と最も多く、5 分以上 10 分未満が 7 回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

19) トラップ管の脱着温度に関する解析

トラップ管の脱着温度について、200℃以上 250℃未満が 35 回答と最も多く、250℃以上が 8 回答、150℃以上 200℃未満が 7 回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

20) トラップ管の脱着時間に関する解析

トラップ管の脱着時間について、5分未満が26回答、5分以上10分未満が24回答とほぼ同数であった。平均値、室間精度に違いは見られなかった。

21) クライオフォーカスに関する解析

クライオフォーカスを使用しないとする回答数が48とほとんどであった。使用の有無で平均値、室間精度に違いはなかった。

22) 希釈操作に関する解析

22) から 28) までは、HS-GC/MS 分析におけるヘッドスペース条件に関する解析である。

希釈操作について、実施しなかったとする回答数が246、実施したとする回答数が31と、多くの機関で希釈操作を実施していなかった。実施の有無で平均値、室間精度に違いはなかった。

23) バイアル容積に関する解析

使用したバイアルの容積について、20 mL が187回答、20 mL 超が77回答（22 mL が70回答）であり、ほとんどの機関で20 mL 前後の容積のバイアルを使用していた。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

24) 塩析に関する解析

塩析の実施の有無や塩の添加量と分析結果との関係について解析した。塩析有りとした回答数は253、無しとした回答数は24であり、多くの機関で塩析を実施していた。塩（塩化ナトリウム）の添加量は3 g が187回答で最も多く、次いで4.5 g が34回答、3 g 以上4.5 g 未満が17回答であった。塩析の実施の有無や塩化ナトリウムの添加量と平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

25) ヘッドスペース装置（メーカー、使用年数）に関する解析

ヘッドスペース装置のメーカー別の回答数は、A社が79、B社が43、C社が96、D社が40、E社が9、その他が10であった。メーカーによる平均値、室間精度の違いは確認されなかった。

ヘッドスペース装置の使用年数は、1年以上5年未満の水準と5年以上10年未満の水準とともに91回答と多く、次いで10年以上15年未満が62回答と多く、15年以上も20回答あった。1年未満の水準で室間精度が良好であり、一部の水準との間で有意差があった。

26) 平衡化条件（温度）に関する解析

平衡化の温度について、60°C以上70°C未満が173回答と最も多く、次いで70°C以上80°C未満が78回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

27) 平衡化条件（時間）に関する解析

平衡化の時間について、30分以上40分未満が195回答と最も多く（30分が194回答）、次いで20分未満が44回答、20分以上30分未満が25回答であった。40分以上の水準で平均値

が有意に低かったが、回答が少ないこともあり結果との関係については不明である。平衡化時間が 10 分未満とした回答が 11 あり（最短で 0.1 分）、適切な平衡化時間を取る必要があると思われた。

28) GC への導入方法に関する解析

試料の GC への導入方法について、ループ方式が 133 回答、圧力バランス式が 90 回答、トラップ方式が 32 回答であった。導入方法と平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

29) 質量分析計（メーカー、使用年数）に関する解析

質量分析計のメーカー別の回答数は、A 社が 92、B 社が 141、C 社が 36、D 社が 0、E 社が 4、F 社が 4、その他が 4 であった。一部のメーカー間で平均値、室間精度に違いが確認された。

質量分析計の使用年数は、5 年以上 10 年未満が 92 回答、1 年以上 5 年未満が 84 回答、10 年以上 15 年未満が 69 回答と多く、15 年以上も 24 回答あった。使用年数と平均値、室間精度の間に特定の傾向は見られなかった。

30) 質量分析計（装置型式）に関する解析

ほとんどの回答で四重極型の質量分析方法を使用していた。室間精度はイオントラップ型で良くないようにも見えたが、特定の傾向を示しているというには回答数が少なかった。平均値に特定の傾向は見られなかった。

31) 質量分析計（イオン検出法）に関する解析

ほとんどの回答で SIM（選択イオン検出）を採用していた。一部のイオン検出法の間で平均値、室間精度に違いがあったが、いずれも回答数が少なく、特定の傾向を示しているとは考えづらかった。

32) GC カラム（型式）に関する解析

GC カラムの型式について、624 系中極性カラムが 136 回答と多く、次いで AQUATIC 中極性カラムが 92 回答、CP7410 VOC 用カラムが 21 回答、VOCOL 中極性カラムが 15 回答であった。一部のカラムの間で室間精度に有意差があったが、いずれも回答数が少なく、特定の傾向を示しているとは考えづらかった。

33) GC 昇温条件（初期温度）に関する解析

GC 昇温条件の初期温度について、40°C が 211 回答と最も多く、次に 35°C が 54 回答と多かった。初期温度と平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

34) GC 条件（注入口温度）に関する解析

GC 注入口温度について、200°C が 117 回答と多く、次いで 150°C が 63 回答、200°C 超 250°C 未満が 32 回答であった。一部の水準間で平均値に有意差があったが、特定の傾向を示しているとは考えづらかった。

35) GC 条件（注入方式）に関する解析

GC 注入方式について、スプリット注入が 111 回答、ダイレクト注入が 82 回答、パルスドスプリット注入が 37 回答、スプリットレス注入が 27 回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

36) 定量用質量数に関する解析

定量用質量数について、84 が 255 回答、49 が 69 回答、86 が 4 回答であった。PT-GC/MS において 49 を定量用質量数にした場合に平均値が有意に低かったが、HS-GC/MS や分析全体ではそのような傾向は確認できなかった。

37) 標準原液の購入に関する解析

全ての回答で標準原液を購入していた。標準原液のメーカーは、A が 155 回答、B が 31 回答、C が 136 回答であった。平均値、室間精度に違いは見られなかった。

38) 検量線用標準液の保存状況に関する解析

検量線用標準液の調製後の保存状況について、冷蔵保存が 79 回答、冷凍保存が 105 回答、保存しないが 143 回答であった。平均値、室間精度に違いは見られなかった。保存した場合の保存日数について、2 日以内が 76 回答であり、30 日以上保存しているケースも 48 回答であった。保存日数と平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。保存温度については、 -20°C 以上 0°C 未満が 80、 0°C 以上 5°C 未満が 60 と多かった。保存温度と平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

39) 定量方法に関する解析

全体及び分析方法ごとに、定量方法について解析した。いずれの分析方法においてもほとんどの回答が内標準法を採用していた。HS-GC/MS において、絶対検量線法に比べて内標準法で室間精度が悪いように見られたが、有意差はなかった。平成 28 年度の調査においても同様の傾向は確認されていた。

40) 内標準物質の使用に関する解析

分析方法ごとに、内標準物質の使用の有無とその種類について解析した。PT-GC/MS では 51 回答で内標準物質を使用しており、25 回答でフルオロベンゼン、22 回答で 4-ブロモフルオロベンゼンを定量に用いていた。4-ブロモフルオロベンゼンを使用した水準で平均値が有意に高く、室間精度はやや悪いように見られた。HS-GC/MS では 254 回答で内標準物質を使用しており、142 回答でフルオロベンゼン、96 回答で 4-ブロモフルオロベンゼンを定量に用いていた。4-ブロモフルオロベンゼンを使用した水準で平均値が有意に高く、室間精度はやや悪いように見られた。

平成 28 年度の調査でも同様の傾向を示していたことから、ジクロロメタン分析の内標準物質としては、4-ブロモフルオロベンゼンよりもフルオロベンゼンの方が適当であると考えられ

た。

41) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

分析方法ごとに、空試験指示値と試料指示値の比と結果との関係について解析した。ほとんどの回答は指示値の比は 0.1 未満であったが、PT-GC/MS では 4 回答、HS-GC/MS では 18 回答、全体で 22 回答が 0.1 を超えていた。指示値の比が大きくなるほど平均値が小さくなり、室間精度が悪くなる傾向が伺え、一部の水準間で平均値に有意差が確認された。

平成 28 年度調査と比較すると、設定濃度が引き下げられたため、0.1 以上とする回答が増加したようである。平均値や室間精度に特定の傾向が確認されたことから、低濃度試料の分析では、空試験値の一層の低減に留意する必要があると考えられた。

42) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

分析方法ごとに、試料指示値と最高濃度の標準液指示値の比と結果との関係について解析した。PT-GC/MS では 0.25 未満が 22 回答、0.25 以上 0.5 未満が 14 回答と多かった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。HS-GC/MS では 0.25 未満が 203 回答、0.25 以上 0.5 未満が 37 回答と多かった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

平成 28 年度調査では、設定値が今回調査より 6 倍高かったことから 0.5 以上 0.75 未満とした回答が最多であり、今回の調査では指示値の比が小さい方向にシフトしていた。検量線範囲は試料の濃度に応じて適切に設定することが望ましい。

43) 試料の保存状況に関する解析

試料の保存状況に関して、冷暗所保存したとする回答数が 301 と最も多く、直ちに分析したとする回答は 24 であった。保存時間については、24 時間未満が 51 回答、24 時間以上 48 時間未満が 55 回答、48 時間以上 120 時間未満が 58 回答、120 時間以上 240 時間未満と 240 時間以上がそれぞれ 71 回答であった。保存温度は 3℃以上 5℃未満が 173 回答、5℃以上 10℃未満が 114 回答と、冷蔵保存が多かった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

44) その他

参加機関の分析上の留意点・注意点に関するコメントから、代表的なものを以下の通りまとめた。

- ・ジクロロメタンの揮散に関して：気泡を立てないように分取、開封後速やかに分取・分析、室温を下げて分析、操作は手早く実施、保存中の揮発を避けるため他のガラス容器に満水で保存
- ・汚染に関して：ガラス器具は加熱乾燥後に汚染のない部屋で放冷、器具はメタノールで洗浄して使用、作業は専用室や有機溶媒を使用しない部屋で実施、塩析用塩化ナトリウムは加熱放冷後直ちに使用
- ・前処理に関して：内標準を添加するマイクロシリンジの操作に注意、
- ・標準液に関して：標準系列は器具・溶媒を冷却しながら調製、濃度に応じて検量線範囲を設定、高濃度と低濃度の調査項目があるので検量線範囲の設定が難しい、

- ・機器分析に関して：直線性の高い検量線の作成に留意、農薬分析と機器を共用しているため汚染に注意、機器の状態を日常的に確認して性能を維持、装置老朽化や部品劣化による感度低下
- ・その他：転記する項目が多すぎる、複数試料の配布を希望する

(c) 過去の結果との比較

ジクロロメタンは平成6、7、28年に模擬水質試料、また平成14、15、17、18年には模擬大気試料として本調査の対象項目となっている。このうち、模擬水質試料の調査結果について、表2-3-2-2にまとめた。

表2-3-2-2 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（ジクロロメタン）

調査年度	試料	回答数 (棄却後)	平均値 (mg/L)	室間精度 CV (%)	設定値 (mg/L)	設定値比
平成6年度	模擬河川水	299	0.0105	29.4	0.011	0.955
平成7年度	模擬排水	372	0.112	29.0	0.12	0.933
平成28年度	模擬水質	303	0.0121	15.7	0.012	1.01
平成29年度	模擬水質	352	0.00195	15.2	0.0020	0.975

過去の調査での外れ値棄却後の回答数は299～372と今回の調査と同程度の規模であった。平成6、7年度の調査では、平均値は設定値を若干下回り、CVで表した室間精度は29.0～29.4%であった。平成28年度の調査では、平均値は設定値により近い値となり、室間精度も大幅に改善された。今回の調査では、設定値が過去の調査より一桁低くなったにもかかわらず、平均値の設定値比や室間精度は平成28年度の調査と同様に非常に良好であった。

(d) 総括評価・今後の課題

ジクロロメタンの回答数は352であり、外れ値棄却後の334回答の平均値は0.00195 mg/L（設定値の97.5%）、室間精度は15.2%であった。ジクロロメタンは平成28年度の調査対象となっており、平成6、7年度の調査結果と比較して室間精度が著しく改善されている。今回の調査では、その平成28年度調査より設定値が6分の1に引き下げられているが、引き続き良好な結果が得られており、水質環境基準値の1/10の値まで精度良く分析できることが示された。

結果の要因別解析において、両側危険率5%での統計処理により各水準間で平均値または室間精度に有意な差が見られたのは、「パージ管ヒーターの使用の有無」、「パージ時間」、「ドライガスの種類」、「ヘッドスペース装置の使用年数」、「平衡化時間」、「質量分析計のメーカー」、「質量分析計の装置型式」、「イオン検出法」、「GCカラムの型式」、「注入口温度」、「定量用質量数」、「内標準物質の使用及び添加物質」、「空試験と試料の指示値の比」の諸要因であった。「パージ管ヒーター」は、平成28年度調査でも影響する要因として抽出されたが、室間精度に関しては反対の傾向を示した。「パージ時間」や「ドライガスの種類」、「平衡化時間」については、平成28年度調査では抽出されなかった要因であり、分析結果との

関係については不明である。「質量分析計の装置型式」、「イオン検出法」は質量分析計、また「GCカラムの型式」、「注入口温度」はGC測定条件に係る要因であるが、回答数が少ないこともあり、分析結果との関係は不明であった。「内標準物質の使用」については、フルオロベンゼンを使用した水準と比較して4-ブロモフルオロベンゼンを使用した水準で平均値が高く、室間精度も良くなかった。これは平成28年度調査と同様の結果であった。このことから、内標準物質としてフルオロベンゼンを使用することが適当であることが示された。

要因別解析で有意差があった要因の他にも、「分析担当者以外の者による分析結果の確認」がおよそ6分の1の回答で実施されていなかった。報告時の単位間違いや計算ミス等のケアレスミスが依然として外れ値の原因として大きなものであることから、これを少なくするためにも確認体制の確立が必要である。

(3) トランス-1,2-ジクロロエチレン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

トランス-1,2-ジクロロエチレンの回答数は 343 で、そのうち、ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法) が 52 回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS 法) が 291 回答であった。ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 (PT-GC/FID 法) は 0 回答であった。

343 回答のうちの 17 回答が棄却された (棄却率 5.0%)。ND など検出不足による棄却は 0 回答で、棄却理由は全て Grubbs 検定による統計的外れ値であり、いずれも大きい値として棄却されたものであった。棄却された 17 回答を除いた 326 回答の平均値は 0.00836 mg/L であり、設定値 (0.010 mg/L) の 83.6% に相当する値となった。また、CV として表した室間精度は 14.9% であった。棄却後の最小値は 0.00371 mg/L、最大値は 0.0126 mg/L であり、棄却後の平均値 0.00836 mg/L のそれぞれ 44.4%、151% に相当する値であった。

分析方法ごとにみると、棄却された 17 回答のうち、PT-GC/MS 法によるものは 2 回答 (棄却率 3.8%) で、いずれも大きい値として棄却されたものであった。一方、HS-GC/MS 法によるものは 15 回答 (棄却率 5.2%) で、いずれの回答も大きい値として棄却された。このように、棄却率で比較する限りは PT-GC/MS 法と HS-GC/MS 法との間に著しい違いはみられなかった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、17 回答が Grubbs 検定による外れ値として棄却された。これらの外れ値を提出した機関に対して実施した棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果及び添付報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果を表 2-3-3-1 に示す。

外れ値の原因として、明らかな単位の間違いが 4 回答、明らかな計算の間違いが 2 回答、装置の調整不足によるものが 2 回答、不適切な検量線を用いたものが 1 回答、及び不明なものが 1 回答であった。アンケートに対する回答がなかった 7 機関を除外すると、10 回答中の 6 回答が機器分析自体とは無関係な不注意に起因するものであり、分析技術及び精度の向上とともに、最終的な測定結果の品質を機関内で検証するためのシステム構築が必要であると考えられる。

表 2-3-3-1 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
V26	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	分析機器の調製不足。 産廃等の分析を日常的に行っているため、その影響を受けやすい。	機器の調整不足が一因 測定結果は 0.0136 mg/L (棄却限界値 (上限値)の 105%)であり、検量線の 精査等も必要であろう
V03	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	回答なし	原因不明 測定結果は 0.0143 mg/L (棄却限界値 (上限値)の 110%)
V27	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	不明	原因不明 測定結果は 0.0149 mg/L (棄却限界値 (上限値)の 115%)
V08	Grubbs	HS-GC/MS	回答なし	原因不明

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
	(大きい値)			測定結果は 0.0158 mg/L (棄却限界値 (上限値) の 122%)
V18	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	分析機器の調製不足。 機器の常日頃のメンテナンスは行い、現在も正常に動作しているが、メーカーメンテナンスを行っていないため、行うよう検討する。	機器の調整不足が一因 測定結果は 0.0163 mg/L (棄却限界値 (上限値) の 125%) であり、検量線の精査等も必要であろう
V28	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	検量線の最高濃度 (0.05 μ g/L) の直線性が悪かった。	不適切な検量線が原因と推察される 測定結果は 0.0166 mg/L (棄却限界値 (上限値) の 128%)
V19	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	原因不明 測定結果は 0.0169 mg/L (棄却限界値 (上限値) の 130%)
V29	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS		原因不明 測定結果は 0.0172 mg/L (棄却限界値 (上限値) の 132%)
V09	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	希釈倍率は考慮していたが、分取量を計算に入れ忘れた。	計算の間違い
V10	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	希釈倍率をかけて ppb 表記を mg/L に直すという計算をしていなかった。	計算及び単位の間違い
V11	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/L の単位で報告すべきだったものを ng/L の単位で報告してしまった。	単位の間違い
V12	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/L で報告するところ、 μ g/L として記載をしてしまった。	単位の間違い
V14	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	濃度単位の間違い	単位の間違い
V15	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/L ではなく、 μ g/L で報告してしまった。	単位の間違い
V16	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	原因不明 分析結果は 9.30 mg/L であり、単位の間違いが推察される
V13	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	原因不明 分析結果は 10.8 mg/L であり、単位の間違いが推察される
V17	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	原因不明 分析結果は 15.2 mg/L であり、少なくとも一部には、単位の間違いが寄与していると推察される

PT-GC/MS : パージ・トラップガスクロマトグラフ質量分析法

HS-GC/MS : ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法

(b) 要因別の解析

今回の模擬水質試料を用いたトランス-1,2-ジクロロエチレンの調査で得られた結果について、様々な操作上の要因に関する解析・評価を行った結果を以下に示す。

1) 分析機関区分に関する解析

外れ値を示した 17 回答のうち、4 回答が公的分析機関、13 回答が民間分析機関であった。外れ値棄却後の公的及び民間分析機関の平均値はそれぞれ 0.00835 mg/L、0.00836 mg/L であり、外れ値棄却後の全体の平均値 0.00836 mg/L とほぼ一致した。また、外れ値棄却後の室間

精度 (CV) は公的分析機関 16.0%、民間分析機関 14.9%であり、分析機関区分による大きな差異はみられなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ISO 9001～9003、ISO 17025、MLAP、環境省受注資格及び QMS 構築については、認証等の取得の有無にかかわらず、平均値に大きな差異はみられなかった。また、室間精度については、QMS 構築 (CV 22.1%) とその他 (CV 14.4%) の間、ならびに環境省受注資格有 (CV 10.6%) と無 (CV 15.5%) の間で若干大きな差異が認められたものの、それ以外はほぼ同等の結果であった。

3) 揮発性有機化合物分析の経験に関する解析

有害大気及び環境水・地下水等の揮発性有機化合物の分析経験の有無については、経験の有無による平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

4) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の者による分析結果の確認については、確認の有無による平均値及び室間精度の有意な差異はみられなかった。

5) 昨年度に分析した試料数に関する解析

昨年度の分析試料数が 100 未満、100 以上 500 未満、500 以上 1000 未満及び 1000 以上の 4 つの水準に区分して比較した結果、水準間で平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

同様に、100 未満、100 以上 500 未満及び 500 以上の 3 つの水準に区分して比較した場合も、水準間で平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

6) 経験年数に関する解析

測定者の分析業務経験年数が 2 年未満、2 年以上 5 年未満、5 年以上 10 年未満及び 10 年以上の 4 つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

7) 分析開始日に関する解析

分析開始日を 7 月 25 日～31 日、8 月 1 日～7 日、8 日～14 日、15 日～21 日、22 日～28 日、29 日～9 月 4 日の 6 つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

同様に、7 月 25 日～31 日、8 月 1 日～14 日、15 日～9 月 4 日の 3 つの水準に区分して比較した場合も、水準間で平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

8) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を 1 日未満、1 日以上 2 日未満、2 日以上 5 日未満及び 5 日以上の 4 つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

9) 室内測定回数に関する解析

室内測定回数は、5回が最も多く（154回答）、ついで3回（111回答）、2回（27回答）、4回（20回答）及び1回（14回答）の順であった。いずれの水準間にも、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

10) 分析方法に関する解析

ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析計法（PT-GC/MS法）によって測定を行ったものが50回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計法（HS-GC/MS法）によるものが276回答であった。PT-GC/MS法とHS-GC/MS法の間には、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

11) 使用した水及びメーカーに関する解析

ミネラルウォーターを使用して測定を行ったものが215回答、超純水を使用したものが92回答であった。その他に、蒸留水を使用したもの9回答、イオン交換水を使用したもの2回答及びその他4回答があった。いずれの水準間にも、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。一方、使用したミネラルウォーターのメーカーについて解析を行った結果においても、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-1) ページ・トラップ条件（ページ管の容積）に関する解析

PT-GC/MS法に使用するページ管の容積は、10 mL未満が31回答、10 mL以上25 mL未満が4回答、25 mL以上50 mL未満が14回答であった。いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-2) ページ・トラップ条件（ガスの種類）に関する解析

PT-GC/MS法で試料水のページに使用するガスの種類について比較した。Heを使用したものが37回答（75.5%）及びN₂を使用したものが12回答（24.5%）であり、水準間で平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-3) ページ・トラップ条件（ページ管ヒーター）に関する解析

PT-GC/MS法で試料水をページする際に使用するサンプルヒーターについて、使用の有無を比較した。使用した場合（28回答）と使用しなかった場合（20回答）で、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。一方、ページ管ヒーターの温度について、20℃未満（1回答）、20℃以上40℃未満（9回答）、40℃以上60℃未満（13回答）及び60℃以上（6回答）の4つの水準に区分して比較したが、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-4) ページ・トラップ条件（流量）に関する解析

PT-GC/MS法で試料水をページする際のガスの流量について、10 mL/分未満（1回答）、10 mL/

分以上 50 mL/分未満 (36 回答)、50 mL/分以上 100 mL/分未満 (3 回答) 及び 100 mL/分以上 (9 回答) の 4 つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-5) パージ・トラップ条件 (パージ時間) に関する解析

PT-GC/MS 法で試料水をパージする際の時間について、5 分未満 (5 回答)、5 分以上 10 分未満 (42 回答)、10 分以上 15 分未満 (2 回答) 及び 15 分以上 (5 回答) の 4 つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-6) パージ・トラップ条件 (トラップ管の充てん剤) に関する解析

PT-GC/MS 法で使用するトラップ管の充てん剤について比較した。その結果、ポリマー (Tenax TA 等) + グラファイト (25 回答)、ポリマー (Tenax TA 等) + カーボンモレキュラーシープ (14 回答) 及びその他 (Tenax TA のみ、Tenax GR + カーボンモレキュラーシープ) (10 回答) の各水準間の平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-7) パージ・トラップ条件 (クライオフォーカス) に関する解析

PT-GC/MS 法でクライオフォーカス装置を使用する場合 (3 回答) と使用しない場合 (46 回答) について、平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

12-8) パージ・トラップ条件 (脱着温度) に関する解析

PT-GC/MS 法でトランス-1, 2-ジクロロエチレンをトラップ管から脱着させる際の温度について、150°C未満 (1 回答)、150°C以上 200°C未満 (7 回答)、200°C以上 250°C未満 (33 回答)、250°C以上 (7 回答) の 4 つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

12-9) パージ・トラップ条件 (脱着時間) に関する解析

PT-GC/MS 法でトランス-1, 2-ジクロロエチレンをトラップ管から脱着させる際の時間について、5 分未満 (25 回答)、5 分以上 10 分未満 (22 回答) 及び 10 分以上 15 分未満 (1 回答) の 3 つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

12-10) パージ・トラップ条件 (ドライパージガスの種類) に関する解析

PT-GC/MS 法でトラップ管のドライパージに使用するガスの種類について比較した。He を使用したものが 38 回答 (79.2%) 及び N₂ を使用したものが 10 回答 (20.8%) であり、水準間で平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

12-11) パージ・トラップ条件 (ドライパージガスの流量) に関する解析

PT-GC/MS 法でトラップ管のドライパージを行う際のガスの流量について、50 mL/分未満 (36

回答)、50 mL/分以上 100 mL/分未満 (3 回答)、100 mL/分以上 200 mL/分未満 (5 回答) 及び 200 mL/分以上 (4 回答) の 4 つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

12-12) パージ・トラップ条件 (ドライパージ時間) に関する解析

PT-GC/MS 法でトラップ管のドライパージを行う際の時間について、5 分未満 (41 回答) 及び 5 分以上 10 分未満 (7 回答) の 2 つの水準に区分して比較した。その結果、平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

13-1) ヘッドスペース条件 (バイアル容量) に関する解析

HS-GC/MS 法で使用するバイアルの容量を 20 mL 未満 (9 回答)、20 mL (181 回答) 及び 20 mL 超 (78 回答) の 3 つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

13-2) ヘッドスペース条件 (希釈操作) に関する解析

HS-GC/MS 法で、試料水の希釈操作を実施しない (217 回答) 及び実施する (54 回答) の 2 つの水準に区分して比較した。その結果、平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

13-3) ヘッドスペース条件 (塩析) に関する解析

試料水に塩化ナトリウムを添加するのが 248 回答、何も添加しないのが 21 回答であったが、両水準の平均値及び室間精度には有意な差異は認められなかった。また、塩化ナトリウムの添加量に関しては、3 g/バイアル未満が 1 回答、3 g/バイアルが 182 回答、3 g/バイアル超~4.5 g/バイアル未満が 17 回答、4.5 g/バイアルが 33 回答であった。いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

13-4) ヘッドスペース条件 (平衡化温度) に関する解析

試料水を入れたバイアルの平衡化温度について、60°C 未満 (7 回答)、60°C 以上 70°C 未満 (169 回答)、70°C 以上 80°C 未満 (74 回答) 及び 80°C 以上 (17 回答) の 4 つの水準に区分して比較を行った。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度の有意な差異は認められなかった。

13-5) ヘッドスペース条件 (平衡化時間) に関する解析

試料水を入れたバイアルの平衡化時間について、20 分未満 (43 回答)、20 分以上 30 分未満 (24 回答)、30 分以上 40 分未満 (190 回答) 及び 30 分以上 (8 回答) の 4 つの水準に区分して比較を行った。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度の有意な差異は認められなかった。

13-6) ヘッドスペース条件 (GC への導入方法) に関する解析

ヘッドスペースガスの GC への導入方法として、ループ方式による装置が 127 回答、圧力バランス方式によるものが 90 回答、トラップ方式によるものが 32 回答、その他（シリンジによる手注入）が 8 回答であった。いずれの水準間でも、平均値及び室内精度の有意な差異は認められなかった。

13-7) 分析装置（試料導入装置）に関する解析

HS-GC/MS 法で使用した試料導入装置のメーカーについて比較を行った。その結果、いずれの水準間でも、平均値及び室内精度の有意な差異は認められなかった。

13-8) 分析装置（GC/MS）に関する解析

HS-GC/MS 法で使用した GC/MS のメーカーについて比較を行った。その結果、いずれの水準間でも、平均値及び室内精度の有意な差異は認められなかった。

13-9) 分析装置（試料導入装置）の使用年数に関する解析

HS-GC/MS 法で使用した試料導入装置の使用年数について、1 年未満（10 回答）、1 年以上 5 年未満（88 回答）、5 年以上 10 年未満（89 回答）、10 年以上 15 年未満（60 回答）及び 15 年以上（19 回答）の 5 つの水準に区分して比較を行った。その結果、いずれの水準間でも、平均値及び室内精度の有意な差異は認められなかった。

13-10) 分析装置（GC/MS 装置）の使用年数に関する解析

HS-GC/MS 法で使用した GC/MS の使用年数について、1 年未満（11 回答）、1 年以上 5 年未満（72 回答）、5 年以上 10 年未満（73 回答）、10 年以上 15 年未満（53 回答）及び 15 年以上（21 回答）の 5 つの水準に区分して比較を行った。その結果、いずれの水準間でも、平均値及び室内精度の有意な差異は認められなかった。

14-1) 標準原液の購入に関する解析

すべての機関（319 回答）が市販の標準原液を使用しており、混合標準原液を購入しているものが 316 回答、単品の標準原液を購入しているものが 1 回答であった。標準原液のメーカーの違いに起因する平均値及び室間精度の差異は認められなかった。

14-2) 検量線用標準液の保存状況に関する解析

検量線用標準液の保存状況は、冷暗所で保存したもの（75 回答）、冷凍庫で保存したもの（104 回答）、保存せずに直ちに分析に使用したもの（141 回答）及びその他（75 回答）であった。これらの水準について比較を行った結果、いずれの水準間でも、平均値及び室内精度の有意な差異は認められなかった。

14-3) 検量線用標準液の保存日数に関する解析

検量線用標準液の保存日数は、2 日未満（73 回答）、2 日以上 5 日未満（22 回答）、5 日以上 10 日未満（23 回答）、10 日以上 20 日未満（15 回答）及び 20 日以上 30 日未満（13 回答）であ

った。これらの水準について比較を行った結果、いずれの水準間でも、平均値及び室内精度の有意な差異は認められなかった。

14-4) 検量線用標準液の保存温度に関する解析

検量線用標準液の保存温度は-20℃未満 (20 回答)、-20℃以上 0℃未満 (78 回答)、0℃以上 5℃未満 (56 回答)、5℃以上 10℃未満 (24 回答) 及び 10℃以上 (7 回答) であった。10℃以上で保存したものと、-20℃以上 10℃未満で保存したそれぞれの水準の間の平均値に有意な差異が認められた。

15-1) 定量方法に関する解析

定量方法については、絶対検量線法による定量が 20 回答、標準添加法によるものが 8 回答、内標準法によるものが 292 回答及び内標準法(サロゲート物質)によるものが 1 回答であった。これらの水準間で平均値及び室内精度の有意な差異は認められなかった。

15-2) 分析方法別の定量方法に関する解析

PT-GC/MS 法 (50 回答) では、内標準法による定量が 48 回答 (96.0%)、絶対検量線法によるものが 1 回答 (2.0%) 及び標準添加法によるものが 1 回答 (2.0%) であった。一方、HS-GC/MS 法 (271 回答) では、内標準法による定量が 244 回答 (90.0%)、絶対検量線によるものが 19 回答 (7.0%) 及び標準添加法によるものが 7 回答 (2.6%) 及び内標準法 (サロゲート物質) によるものが 1 回答 (0.4%) であった。同一の分析法内の水準間では、いずれの場合も平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

16) 内標準物質の使用に関する解析

内標準物質の使用の有無に関しては、使用したものが 299 回答、使用しなかったものが 20 回答であった。定量に使用した内標準物質関については、PT-GC/MS 法では、内標準物質としてフルオロベンゼンを使用したものが 25 回答、4-ブロモフルオロベンゼンを使用したものが 21 回答、及びその他 (トルエン- d_8) を使用したものが 1 回答であった。これらのうち、フルオロベンゼン及び 4-ブロモフルオロベンゼンの水準間で平均値に有意な差異が認められた。一方、HS-GC/MS 法では、内標準物質としてフルオロベンゼンを使用したものが 141 回答、4-ブロモフルオロベンゼンを使用したものが 95 回答、及びその他 (トルエン- d_8) を使用したものが 4 回答であった。HS-GC/MS 法の場合には、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

17) 定量用イオンの質量数に関する解析

PT-GC/MS 法及び HS-GC/MS 法による定量を行った 309 回答のうち、定量イオンとして m/z 96 を使用したものが 145 回答及びその他 (m/z 61, 98) を使用したものが 164 回答であった。いずれの水準間でも平均値及び精度に有意な差異はみられなかった。

18) 装置に関する解析

GC/MS 法による測定に使用した質量分析計の型式は、四重極型 266 回答、イオントラップ型 4 回答、タンデム (MS/MS) 型 3 回答及び単収束型 1 回答であった。いずれの水準間でも、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

19) イオン検出法

イオン検出法について比較を行った。SIM による測定を行ったものが 252 回答、MC による測定を行ったものが 21 回答、その他 (SCAN と SIM の併用、SIM + MC、SCAN) が 3 回答であった。いずれの水準間でも、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

20) 空試験と試料の指示値の比

PT-GC/MS 法及び HS-GC/MS 法のいずれの分析方法においても、空試験と試料の指示値の比は全回答が 0.1 未満であった。

21) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料及び最高濃度の標準液の指示値の比について比較を行った。PT-GC/MS 法では、0.25 未満のもの 7 回答、0.25 以上 0.50 未満のもの 21 回答、0.50 以上 0.75 未満のもの 4 回答 (27.3%)、及び 0.75 以上 1.0 未満のもの 11 回答であり、1.0 以上の回答はなかった。これらの水準間で平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

一方、HS-GC/MS 法では、0.25 未満のもの 68 回答、0.25 以上 0.50 未満のもの 98 回答、0.50 以上 0.75 未満のもの 36 回答、0.75 以上 1.0 未満のもの 35 回答、1.0 以上 1.25 未満のもの 3 回答、1.25 以上のもの 0 回答であった。これらのうち、0.25 未満の水準と、0.25 以上 0.5 未満及び 0.75 以上 1.0 未満の水準の間、並びに 0.5 以上 0.75 未満と 0.75 以上 1.0 未満の水準の間で、室間精度に有意な差異が認められた。

22) 試料の保存状況に関する解析

試料を冷暗所で保存したもの 291 回答、保存せずに直ちに分析したもの 23 回答及びその他 (冷蔵庫、冷蔵保存) が 3 回答であった。これらの他に、冷凍保存と回答したものが 2 回答あった。いずれの水準間でも、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

23) 試料の保存温度に関する解析

試料の保存温度を 3℃未満 (7 回答)、3℃以上 5℃未満 (169 回答)、5℃以上 10℃未満 (111 回答) 及び 10℃以上 (10 回答) の 4 つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

24) 試料の保存時間に関する解析

試料の保存時間を 24 時間未満 (51 回答)、24 時間以上 48 時間未満 (51 回答)、48 時間以上 120 時間未満 (58 回答)、120 時間以上 240 時間未満 (67 回答) 及び 240 時間以上 (71 回答) の 5 つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値に有意な差異はみられなかったが、保存時間 24 時間未満と 240 時間以上の水準間で室間精度に有意な差異が認め

られた。

(c) 過去の結果との比較

今までに、トランス-1,2-ジクロロエチレンを対象とした水質にかかる統一精度管理調査は実施されていない。

(d) 総括評価・今後の課題

今回のトランス-1,2-ジクロロエチレンの調査は全回答数が 343、棄却後の回答数が 326、棄却率は 5.0%であった。棄却された 17 回答のうち、明らかな単位の間違いが 4 回答あった他、分析結果の値から単位の間違いが原因と推察されるものが 3 回答あり、計算の間違いによる 2 回答を合わせて、合計で 9 回答 (52.9%) が単純な不注意を原因とする棄却であった。また、残りの 8 回答は棄却限界値 (上限値) を超えたことによるものであるが、測定値は上限値の 105% から 132% の範囲であり、後述するように試料と標準液の最高濃度の指示値の比や内標準物質の選択などを精査することによって測定精度の向上が期待される。

今回の調査で用いられた分析法は、PT-GC/MS 法 15.2%及び HS-GC/MS 法 84.8%であった。PT-GC/MS 法の平均値は 0.00865 mg/L (調製濃度の 86.5%)、室間精度 (CV) は 15.1%、HS-GC/MS 法の平均値は 0.00831 mg/L (調製濃度の 83.1%)、室間精度は 14.8%であり、いずれの分析法を用いた場合も全体として遜色のない良好な結果であった。

平均値及び室間精度に影響を及ぼす要因について解析を行った結果、統計的に有意な要因として次のようなものが特定された。

平均値に影響を及ぼす要因：内標準物質 (PT-GC/MS 法)、検量線用標準液の保存温度 (HS-GC/MS 法)

室間精度に影響を及ぼす要因：試料と標準液の最高濃度の指示値の比 (HS-GC/MS 法)、試料の保存時間 (HS-GC/MS 法)

これらの要因の中で、留意すべき点は、試料と標準液の最高濃度の指示値の比 (HS-GC/MS 法) であろう。0.75 以上 1.0 未満で定量を行った水準の室間精度が、0.25 未満の水準及び 0.5 以上 0.75 未満の水準と比較して、良好な値となった。換言すれば、HS-GC/MS 法の場合、検量線の下方 1/4 の領域での定量は、室間精度を向上させる上では好ましくないということになる。この理由は明らかではないが、低濃度域における検標準液の測定結果と量線の乖離が一因となっている可能性もあり、検量線の妥当性を十分に確認することが望まれる。一方、今回の調査結果から、内標準物質の選択 (PT-GC/MS 法) も平均値に影響を及ぼすことが示された。したがって、測定対象物質の近傍に溶出する適切な内標準物質を選択するなどの注意が必要であると考えられる。

(4) シス-1, 2-ジクロロエチレン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

今回の調査では、ピークが検出されたが、算出濃度が基準値の 1/10 (0.005) 未満になったために ND と報告したところが 1 機関あった。Grubbs の検定で外れ値となる結果を報告した機関は、15 機関で、原因は濃度単位の表記のミスと推測されたのが 7 機関、最終濃度算出の手順の間違いと推測されたのが 3 機関、報告データに問題を見つけないことができず標準液の濃度自体の誤りが疑われたのが 2 機関、原因を推測できなかつたのが 3 機関あった。

2) 個別機関外れ値等の評価

今回の調査で棄却された18回答について、外れ値を提出した機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果、及び報告書に添付された資料等から棄却原因を推定された結果を表2-3-4-1に示す。

表 2-3-4-1 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
V29	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	他の物質は低いとはいえ、外れ値となるほど低くはなく、内標準を入れていることから希釈間違い、セプタム空の漏れ、打ち方のミスは考えにくく、計算間違い、記載ミスもない。	検量線作成用標準液の点数が3点で、試料の指示値が最小濃度の指示値よりも低いので、定量値の確度が損なわれていると判断される。また、標準試料及び配布試料の繰り返し分析における内標準物質の指示値のCV% (n=6) が20%弱になっており、測定の繰り返し精度にも問題がある。ただし、これらの要因を総合しても、外れ値にまではならないと予想される。分析条件の報告では、試料を20 mL 入れたとなっているが、使用装置で汎用されているバイアル瓶に試料20 mL を入れて測定することが難しいので、実際の試料量が10 mL であり、標準液の濃度が1/2 だった可能性が疑われる。
V03	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	回答なし	報告された測定条件、クロマトグラムのピーク形状及び計算方法に問題を見つけないことができなかった。消去法でいうと標準液の濃度が疑われるので、原液の希釈手順、バイアル瓶に入れた精製水への添加手順を確認されたい。
V18	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	分析機器の調製不足。機器の常日頃のメンテナンスは行い、現在も正常に動作しているが、メーカーメンテナンスを行っていないため、行うよう検討する。	分析方法に問題を見つけないことができなかった。クロマトグラム、検量線のデータが報告されていないので、原因を追跡することができなかった。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
V19	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	報告された測定条件、クロマトグラムのピーク形状及び計算方法に問題を見つけることができなかった。消去法でいうと標準液の濃度が疑われるので、原液の希釈手順、バイアル瓶に入れた精製水への添加手順を確認されたい。
V30	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	分液条件の報告に未記入のセルがあるが、報告されたパラメータの設定に問題を見つけることはできなかった。クロマトグラムと検量線データが報告されていないので原因を特定することができなかった。
V09	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	希釈倍率は考慮していたが、分取量を計算に入れ忘れた。	配布試料のピーク形状、同測定の室内精度及びヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計の条件設定に問題は見つけられなかった。検量線のデータ、報告値の導出手順が報告されていないこともあり、原因を特定することができなかった。
V31	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	濃度算出方法の誤りと推察する。報告された配布試料の指示値は、標準液 0.5 ng/mL (検量線では 5 ng に相当)、当該機関は、精製水 9 mL に配布試料 1 mL を添加したものを検液としてしていると予想されるので、配布試料の濃度は、5 ng/mL 即ち 0.005 mg/L となる。
V10	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	希釈倍率をかけて ppb 表記を mg/L に直すという計算をしていなかった。	報告値に希釈率をかけて単位をそろえるても定量値は Grubbs の検定で大きい値として外れ値 (設定値の約 1.3 倍) になった。報告された分析条件、クロマトグラム、検量線のデータに問題が見つからなかったため、標準試料作成中の揮散もしくは精製水に添加する際の絶対量が少なかった可能性が疑われる。
V12	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/L で報告するところ、 μ g/L として記載をしてしまった。	報告値の濃度単位に誤りがあることを確認した。
V14	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	濃度単位の間違い	報告値の濃度単位に誤りがあることを確認した。
V11	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/L の単位で報告すべきだったものを ng/L の単位で報告してしまった。	報告値の濃度単位に誤りがあることを確認した。
V16	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	報告値の濃度単位に誤りがあることを確認した。
V15	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/L ではなく、 μ g/L で報告してしまった。	報告値の濃度単位に誤りがあることを確認した。
V13	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	報告値の濃度単位に誤りがあることを確認した。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
V17	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	報告値の濃度単位に誤りがあることを確認した。
V25	ND	HS-GC/MS	回答なし	報告されたクロマトグラムでは一見してS/N>100以上のピークが確認され、検量線のデータとあわせて試算した濃度は、設定値の1/10に相当した。希釈操作を行わなかったと報告しているのに、低くなった原因を特定することができなかった。

PT-GC/MS：パージ・トラップガス chromatography 質量分析法

HS-GC/MS：ヘッドスペースガス chromatography 質量分析法

棄却原因として、報告時の単位間違いが7回答、計算間違いが2回答あり、ケアレスミスや確認不足が原因であると推測された例が多くあった。アンケート調査によると、棄却された16回答のうち2回答で担当者以外の者による結果の確認がされていなかった。ケアレスミスを少なくするためには、分析結果を確認する体制の確立が望まれる。

また、棄却原因に直接関係があるとは判断できないが、検量線の下端付近（最高濃度の0.1倍未満）で定量していたものが3回答あった。検量線の濃度範囲は適切に設定し、その中央付近で定量を行うことが望ましい。

(b) 要因別の解析

今回のシス-1, 2-ジクロロエチレンの調査で得られた結果に関し、測定結果に影響を与えると考えられる様々な操作上の要因について、解析・評価を行った結果を以下に示す。

1) 分析機関区分

参加 355 機関の内訳は、都道府県 41、市 47、民間 267 だった。外れ値を報告した機関の割合、外れ値を除いた平均値及び室間精度に分析機関区分の間で明瞭な違いは認められなかった

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

204 機関が分析精度管理に係る ISO9001～9003、ISO17025、MLAP、環境省受注資格の認証を受けていた。認証を受けていない 131 機関の中には、自主的な品質管理システムを構築しているところが 17 機関あった。認証にかかる区分間の平均値、室間精度にかかる検定は行っていないが、平均値と室間 CV% に明瞭な違いは認められなかった。外れ値を報告した機関は、分析精度管理に係る認証を受けているか品質管理システムを構築している機関において 6 機関、品質管理を構築していない機関で 10 機関あった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析結果を“分析担当者以外が確認している”と回答したのが 300 機関で、そのうちの 13 機関が外れ値を報告していた。一方、“していない”と回答した 55 機関の内の 3 機関が外れ値を報告していた。両水準の間で外れ値を報告した機関の割合に明瞭な差は見られなかった。外

れ値を除外した後の平均値及び室間 CV%には、両水準間で有意差は認められなかった。

4) 担当者の経験度

担当者に揮発性有機化合物だけでなく分析経験が全くなかったと回答した機関が 3 機関、揮発性有機化合物以外の化合物の分析経験があったと回答した機関が 3 機関あったが、これらの 6 機関は外れ値を報告していなかった。分析経験年数に基づいて設けた 4 水準、揮発性有機化合物の分析の有無に基づいて設けた水準及び昨年度分析した試料数に基づいて設けた 4 水準の間で、外れ値を除外したあとの平均値、室間 CV%に有意差は認められなかった。

5) 分析期間他

配布試料製造から分析開始までの期間は最短で 13 日、最長で 54 日かかっていた。この期間の長さや測定濃度との間に関連は認められなかった。保存時間に基づいて設定した水準の間では、24 時間未満の室間 CV%が、他の全ての水準（24 以上 48 時間未満、48 以上 120 時間未満、120 時間以上 240 時間未満、240 時間以上）よりも有意に小さかった。

保管方法に関する回答の選択肢を“冷暗所、冷凍、すぐに分析、その他”に設定した結果、保管温度から判断して冷蔵保管した機関が冷暗所とその他にまたがっていた。実際は冷蔵庫保管が多かったと予想される。冷凍保管したと回答した 2 機関の 1 方は保管温度を 5℃と回答しており、もう一方は温度を報告していなかった。冷暗所保管と回答した機関の中には保管温度を -5℃と報告したところが 1 機関あった。冷凍保管により、水質中の揮発性有機化合物は揮散するといわれており、かつ試料ビンが破損する危険性があるので、絶対に行ってはならない。ちなみにこれら 3 機関の分析結果は、全データの平均値に近かった。

測定に要した日数が 1 日未満と 1 日以上 2 日未満の水準の間で、外れ値を除外した後の平均値に有意差が認められた。これら水準内の濃度の分布を比較すると、1 日未満の水準のみに 0.0025 mg/L 以下の 3 機関が含まれ、1 日以上 2 日未満の水準のみに 0.0060 mg/L 以上の 6 機関含まれていた。このことが平均値の差に反映されたと推測された。これらの機関が報告したクロマトグラム、検量線データを精査したが、分析上の問題を見つけることはできなかった。これらの結果は、配布試料保存中のシス-1,2-ジクロロエチレンの揮散による濃度の変化がなかったことを示唆している。

繰り返し測定回数は、約半分の機関が 5 回で最も多く、次いで 3 回が 3 割強、以下 2 回、4 回、1 回の順に多かった。これら 5 つの繰り返し水準間で、外れ値棄却後の平均値、室間 CV%に有意差は認められなかった。

標準試料調製及び必要に応じて行う配布試料の希釈には、参加機関の 7 割弱がミネラルウォーター（銘柄様々）を、3 割弱が超純水を、残りの機関がイオン交換水、RO 水、地下水を使用していた。使用した水の種類で設けた水準間で、外れ値を棄却した後の平均値と室間 CV%に有意差は認められなかった。

シス-1-2-ジクロロエチレンの空試験における応答値と配布試料の応答値の比（希釈率は考慮していない）が 0.01 を超過したところが 9 機関、0.02 以上が 2 機関で、最大で 0.071 だった。今回の調査結果は、シス-1-2-ジクロロエチレンのブランクレベルを試料濃度の 1/100 に相当する 0.00005 mg/mL 以下に保つことが比較的容易であることを示唆している。

6) 分析方法の概要

ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法で測定した機関が 52 機関（全体の 15%）、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法で測定した機関が 301 機関（全体の 85%）で、外れ値を報告した機関はそれぞれ 1 機関と 15 機関だった。2 つの分析法の水準間で、外れ値を棄却した後の平均値がページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法で有意に高かった。報告値の分布を比較すると 0.004 mg/L 未満の値を報告した機関数が前者で 2 機関（4%弱）、後者で 51 機関（18%弱）だったことが、平均値の違いに反映されたと思われるが、その原因を特定することはできなかった。

分析方法別にヒストグラム（図 2-3-4-1）を作成して比較すると、PT-GC/MS では中央値（0.00448 mg/L）付近の頻度が高いが高濃度側に裾を引いており、平均値は中央値より高くなった。一方、HS-GC/MS では中央値（0.00443 mg/L）、平均値付近で幅の広いピークを成していた。

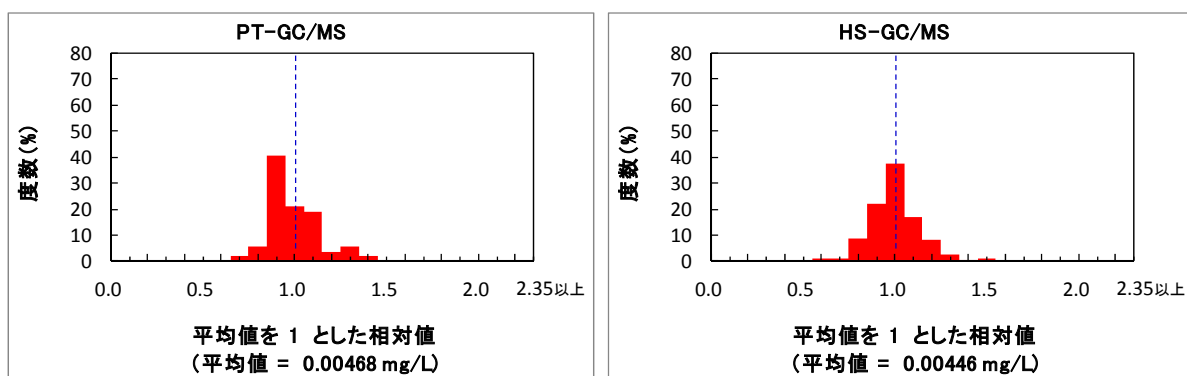


図 2-3-4-1 PT-GC/MS 及び HS-GC/MS におけるシス-1,2-ジクロロエチレンのヒストグラム

7) 分析方法（ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法）

ページ・トラップ法に関して分析精度に関わる要因として検定したのは、ページ・トラップサンプラーの型式、使用年数、ページ管の容積、ページガスの種類、ページ中の試料の加温温度、ページガス流量、ページ時間、トラップ管の充填剤の種類、ドライページガスの種類、流量及び時間、トラップ管の脱着温度及び時間、クライオフォーカスの実施の有無についてである。各パラメータに水準を設け、外れ値を除外した後の平均値と室間 CV% に有意差が認められた条件はなかった。

今回採用されていたページ・トラップ条件をまとめると、TenaTA+グラファイトカーบอนを充填したトラップ管を使用するときのページガス流量は、試料量が 2 mL の場合 20 mL/分、5 mL 又は 8 mL の場合 15~60 mL/分、20mL 以上の場合に 40~100 mL/分、試料量を考慮しないときのページ時間は 2~12 分間、温度は室間~60℃の幅があった。Tenax+カーボンモレキュラーシーブトラップ管を使用するときのページガス流量は、試料量が 5 mL の場合 35 又は 40mL/分、10mL 以上の場合 40 又は 100 mL/分、試料量を考慮しないときのページ時間が 4~8 分間、温度が室間~60℃の幅があった。上記 2 種以外のトラップ管を使用した場合、ページガス流量は、試料量が 5 mL の場合 35~135 mL/分、20 mL 以上の場合 55 又は 100 mL/分、試料量を考慮しな

いときのパージ時間が 4.5～12 分間、温度が室間～135℃の幅があった。

8) 分析方法（ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法）

ヘッドスペース法に関して分析精度に関わる要因として検定したのは、バイアルの容積、塩析の有無、ヘッドスペースサンプラーの型式と使用年数、気液平衡化温度及び時間、試料導入方式についてである。これらの条件の中で、外れ値棄却後の平均値及び室間 CV%に有意差が認められた条件はなかった。

採用されていた条件をまとめると、ループ方式のループ容量は 1 mL が 7 割弱、3 mL が約 2 割だった。圧力バランス方式の注入時間は、0.1 分以下が 1 割、0.1 分以上 0.2 分未満が 2 割、0.2 分が 3 割弱、0.25 分が 2 割強、1 分以上が 1 割あった。トラップ方式では、トラップ回数 3 回が 6 割、1 回が 3 割、2 回が 1 割だった。

9) GC/MS 法

GC/MS 法に関しては、装置モデル、使用年数、質量分離方式、イオン検出法、GC 分離カラムモデル、GC オープン昇温条件、GC 注入口温度、注入方式、定量イオンの質量についてそれぞれ水準を設定して平均値と室間 CV%との関連性を検証した。

ヘッドスペース-質量分析法に用いた GC-MS の使用年数に基づいて設けた 5 年以上 10 未満の水準は、10 年以上 15 年未満の水準に比べて室間 CV%が有意に低かった。両水準のデータ分布を見ると、10 年以上 15 年未満で分析した結果に 0.003mg/L 未満のデータが含まれていたことが、有意差に反映されたことをうかがうことができたが、その原因を特定することはできなかった。

GC カラムの型式で設けた水準の間では、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法で 624 系細径カラムの CP7410 を使って得られた濃度の平均値が、100%メチルシロキサン系カラムで得られた平均値に比べて有意に低いことが示された。後者に該当する 3 個のデータを精査した結果、2 機関が使用した検量線の検量点が少なかったため、定量値の確度が悪くなった可能性が考えられた。

定量に用いた注入方式に基づいて設けた水準間の検定では、パージ・トラップ-及びヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法を合わせた場合のダイレクト法の室間 CV%がスプリットレス法に比べて有意に大きかった。データの分布を比較すると、スプリットレス法に 0.0034 mg/L 未満と 0.0054 mg/L 以上のデータが含まれないことがわかったが、こうなった原因を特定することはできなかった。

10) 標準試料調製

標準試料調製の精度に係る要因として、標準原液メーカー、検量線作成用標準液の保存方法、保存日数、保存温度について測定結果との関係について検定した。

全機関が市販の混合標準原液を使用していた。標準原液メーカーに基づいて設けた水準間で、外れ値を除外した後の平均値及び室間 CV%に有意差は認められなかった。なお、複数の試薬メーカーから、JCSS 認証グレードと水質試験用グレードの混合標準原液が市販されているが、参加機関にグレードを尋ねておらず、比較していない。

検量線作成用に希釈調製した標準液の保存方法に関して、冷蔵が 78 機関、冷凍が 105 機関、保存せず直ちに使用した機関が 137 機関あった。保存方法に基づいて設けた水準間でも平均値及び室間 CV%に有意差は認められなかった。

保存期間は、2 日未満が最多数の 82 機関、次いで 30 日以上 48 機関だった。保存日数に基づいて設定した 6 水準の間で 5 日以上 10 日未満と 10 日以上 20 日未満の濃度の平均値に有意差が認められたが、標準液の保存時間が長くなると測定結果の平均値が高くなる（シス-1, 2-ジクロロエチレンが揮散することで、指示値が小さくなる結果、定量値高くなる）傾向は認められなかった。したがって、ここで認められた有意差は、測定対象物質の揮散以外の要因が作用したと推察される。

調製した標準液の保存は、ディープフリーザー（22 機関）、冷凍庫（77 機関）、冷蔵庫（25 機関）、室内（4 機関）に相当する温度で行われており、これらの水準の間で、外れ値を除外した後の平均値及び室間 CV%に有意差は認められなかった。

11) 定量方法

定量方法に関しては、検量線の種類、内部標準の種類、ブランクレベル（空試験試料のピーク面積）、検量線濃度範囲における試料の応答値の位置について検定した。

検量線の種類について、335 機関の 9 割が内標準法を、1 割弱が絶対検量線法を、残りが標準添加法又はサロゲート法を採用したと回答していた。報告されたデータを精査した結果、標準添加法を採用したと回答した 8 機関のうち検量線及び配布試料の TIC データを提出した 7 機関全てが内標準法で定量していた。また、サロゲート法を採用したと回答した 2 機関の検量線及び配布試料の TIC データでは内標準物質としてフルオロベンゼンを使った内標準検量線を採用していた。検量線の種類について設けた水準間で平均値、室間精度に有意差は認められなかった。

内標準法を採用した 303 機関で使用していた内標準物質は、フルオロベンゼン、4-ブロモフルオロベンゼン、トルエン- d_8 の 3 種類だった。内訳は、フルオロベンゼンがパージ・トラップ法とヘッドスペース法を合わせて 172 機関、4-ブロモフルオロベンゼンが 120 機関、トルエン- d_8 が 6 機関あり、内部標準物質について設けた水準間では、全体とパージ・トラップ法において、フルオロベンゼンの水準が、4-ブロモフルオロベンゼンの水準に比べて、平均値が有意に低く、室間 CV%が小さかった。ヘッドスペース法においては、フルオロベンゼンの水準が、4-ブロモフルオロベンゼンの水準に比べて、室間 CV%が有意に小さかった。全体の濃度の平均値が設定値と一致しなかったため、どちらの内部標準物質を使った方が確度がよかったかを判断できなかった。

今回、1, 1-ジクロロエチレンの空試験試料で検出されたピーク面積に対する配布試料のピーク面積割合が 1%を超えた機関は 335 機関中 2 機関で、最大でも 1.6%だった。したがって、今回の調査において操作ブランクによって 1, 1-ジクロロエチレンの定量精度が損なわれたとは考えられない。

配布試料と標準液の最高濃度の指示値の比を報告したパージ・トラップ法とヘッドスペース法をあわせた 296 機関のうち、0.25 未満が 148 機関、0.25 以上 0.5 未満が 115 機関、0.5 以上 0.75 未満が 15 機関、0.75 以上 1 未満が 14 機関、1 以上が 4 機関あった。これらの水準間で外

れ値を除外した後の平均値及び室間 CV%に有意差は認められなかったが、パージ・トラップ法において、0.5 以上 0.75 未満の水準の平均値が、水準 0.25 未満、水準 0.75 以上 1 未満に比べて有意に高かった。0.5 以上 0.75 未満の水準に該当する 4 個のデータのクロマトグラム、検量線を精査したが、定量値が高くなった原因を特定することができなかった。データ数が少ないので、定量に用いた検量線の位置の影響と判定するには至らなかった。

(c) 過去の結果との比較

シス-1, 2-ジクロロエチレンについて、過去に調査は行われていない。

(d) 総括評価・今後の課題

パージ・トラップー及びヘッドスペース-質量分析法を合わせた外れ値を除外した後の平均値は、設定値の約9割に相当した。この差は配布試料の調製が原因していると推測している。今回の調査で最も沸点が低い1, 1-ジクロロエチレンに比べて、シス-1, 2-ジクロロエチレンは、設定濃度が約1/3だったにもかかわらず、全体の室間CV%が14%で低かった。このことは、シス-1, 2-ジクロロエチレンが比較的高沸点なために、標準試料を含めて検液調製中の揮散が起き難かったことが原因と推測される。

パージ・トラップ-質量分析法とヘッドスペース-質量分析法でそれぞれ算出した平均値と室間CV%に有意差はなかった。今回の調査の参加機関が採用したパージ・トラップサンプラーとヘッドスペースサンプラーの設定条件は多様であったが、採用されたどの条件であっても環境分析に要求される精度で分析可能であることがわかった。

(5) 1,2-ジクロロエタン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

1,2-ジクロロエタンの回答数は358であり、そのうち17回答が外れ値として棄却された(棄却率4.7%)。棄却の理由は、ND等の検出不足による分析結果が1回答、16回答がGrubbsの検定による統計的外れ値であり、全てが大きい値として棄却されたものである。

大きい値として棄却された回答数の方が多いのは、2)で述べるようにmg/Lで回答するところを μ g/L、ng/Lと単位を間違えて回答したことによると見られる。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が0.000964mg/L、上限値は0.00284mg/Lであった。棄却された回答のうちページ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法(PT-GC/MS)による分析が3回答、ヘッド・スペースーガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS)による分析が13回答であった。棄却率は、PT-GC/MSが5.4%、HS-GC/MSが4.2%であり分析方法と棄却回答数との間に特定の傾向は見られなかった。報告書のばらつきの程度を図2-1-4(1)のヒストグラムに示すが、0.95~1.05の級の度数が30%弱と、報告値は平均値付近にまとまっていた。

棄却された回答を除いた358回答の報告値を用いて計算した平均値は0.00190mg/Lと、設定値(0.0020mg/L)の95%であった。また、CVで表した室間精度は13.2%であった。なお、今回の調査において、Grubbsの検定により棄却されなかった報告値の平均値に対する比は、最も小さな値で56%、最も大きな値で145%となった。

2) 個別機関外れ値等の評価

今回の調査で棄却された17回答について、外れ値を提出した機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果、及び報告書に添付された資料等から棄却原因を推定された結果を表2-3-5-1に示す。

棄却原因を特定できた例は少なかったが、報告時の単位間違いが8回答、希釈倍率の間違い(分取量の間違い)が1回答あるなど、誤記入のケアレスミスや確認不足が原因であると推測できる例が少なからずあった。ケアレスミスを少なくするためには、分析結果を確認する体制の確立が望まれる。

表2-3-5-1 棄却された回答の個別の原因・理由(1,2-ジクロロエタン)

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
V32	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	回答なし	チャートなし。
V18	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	分析機器の調製不足。 機器の常日頃のメンテナンスは行い、 現在も正常に動作しているが、メーカ ーメンテナンスを行っていないため、 行うよう検討する。	チャートなし。検量線の直線性、室 内繰り返し測定の再現精度に問題が 認められず、外れ値の原因を使用時 の装置性能に帰納できず、濃度が高 くなった原因が他にあると推測され る。
V19	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	原因不明。
V33	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	回答なし	チャートなし。
V03	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	回答なし	情報不足なので原因不明。2回の測 定値だけで判断するのは厳しい。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
V09	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	希釈倍率は考慮していたが、分取量を計算に入れ忘れた。	情報不足。5回の測定値のCV%が49.2%。原因は、1回目に報告された測定値は0.00134、2回目以降は、0.0124~0.0136の大きい値が報告された結果であった。測定値5回分のバラツキの時に気づくべきであろう。確認不足。
V34	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	原因不明。
V11	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/Lの単位で報告すべきだったものをng/Lの単位で報告してしまった。	mg/Lで報告するところをμg/Lとして報告したものと推定した。
V12	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/Lで報告するところ、μg/Lとして記載をしてしまった。	チャートなし。mg/Lで報告するところをμg/Lとして報告したものと推定した。
V15	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/Lではなく、μg/Lで報告してしまった。	mg/Lで報告するところをμg/Lとして報告したものと推定した。
V14	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	濃度単位の違い	mg/Lで報告するところをμg/Lとして報告したものと推定した。測定回数1回で結果を出すのは厳しい。
V16	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし。	チャートなし。mg/Lで報告するところをμg/Lとして報告したものと推定した。
V13	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	mg/Lで報告するところをμg/Lとして報告したものと推定した。
V10	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	希釈倍率をかけてppb表記をmg/Lに直すという計算をしていなかった。	mg/Lで報告するところをμg/Lとして報告したものと推定した。
V17	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	mg/Lで報告するところをμg/Lとして報告したものと推定した。2回の測定値で判断するのは厳しい。
V35	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	5回の測定値の平均値が40.8、CVが223%でかけ離れた数字の報告であったが、4回分の測定値0.00193~0.00206であり平均値に近似しており 5回目の測定値について小数点の入力漏れがあり、204が報告されたため、とんでもない報告値となった。結論としては、204の誤入力である。
V25	ND	HS-GC/MS		下限値が高い。もしくは標準試薬濃度をチェック必要。情報不足。

HS-GC/MS : ヘッドスペース-ガス chromatography 質量分析法

PT-GC/MS : パージ・トラップガス chromatography 質量分析法

(b) 要因別の解析

今回の模擬水質試料を用いた1,2-ジクロロエタンの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は、以下のとおりである。

1) 分析機関区分に関する解析

外れ値を示した16回答のうち、13回答は民間、3回答は公的機関であった。外れ値を棄却した値では、公的機関全体の平均値が民間の平均値よりもやや高いとなったが、これは市(88回答)の平均値が高めの値であることによる。室間精度(ばらつき)は民間の値が公的機関の値よりもやや高かった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

平均値は取得有無にかかわらず同様の値であったが、室間精度については、ISO9001～9003、ISO 17025 有より、無の方がやや大きかった。検定は行っていない。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の確認の有無による平均値、室間精度の有意差はなかった。

4) 経験年数に関する解析

経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定したところ、平均値、室間精度の有意差はなかった。

5) 昨年度分析を行った試料数に関する解析

各機関が昨年度に取り扱った試料数を100未満、100以上500未満、500以上1000未満、1000以上の4水準に区分して比較した。平均値、室間精度の有意差はなかった。

6) 揮発性有機化合物分析の経験（環境水・地下水・土壌等、有害大気）に関する解析

分析担当者の有害大気汚染物質や環境水・地下水・土壌等の分析経験の有無と、結果との関係について解析した。今回は平均値、室間精度の有意差はなかった。

7) 分析開始日に関する解析

分析開始日について、分析開始日の7月25日～31日、8月1日～7日、8月8日～14日、8月15日～21日、8月22日～28日、8月29日～9月4日の6水準に区分して結果を比較した。全体の8割が8月7日までに分析開始していたが、8月29日以降に分析開始したところもあった（17回答）。設定した水準間で平均値、室間精度共に違いは見られなかった。

8) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日未満、1日以上2日未満、2日以上5日未満、5日以上の4水準に区分して解析した。ほとんどの回答は5日以内に分析を完了しており、5日以上の水準で平均値がやや高く見えるが、平均値、室間精度の有意差はなかった。

9) 室内測定回数に関する解析

測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回の5水準に区分して比較した。3回又は5回とした回答が多く、平均値や室間精度に特定の傾向は見られなかった。

10) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。341回答中52回答がページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法（PT-GC/MS）で、289回答がヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS）での測定を行っていた。室間精度に差はなかったが、平均値がそれぞれ0.0020 mg/Lと0.0019 mg/Lであり近似しているが、検定の結果は有意差がみられた。

11) 使用した水に関する解析

ミネラルウォーター使用が 223 回答、超純水使用が 102 回答で大半を占めていたが平均値、室間精度の有意差はなかった。ミネラルウォーターの種類によっても差はなかった。

12-1) パージ・トラップ装置（メーカー）に関する解析

12-1)から 12-14)は、PT-GC/MS 分析におけるパージ・トラップ条件に関する解析である。平均値及び精度の違いはメーカー間にはみられなかった。

12-2) パージ・トラップ装置（使用年数）に関する解析

使用年数について 1 年未満、1 年以上 5 年未満、5 年以上 10 年未満、10 年以上 15 年未満、15 年以上の 5 水準に区分して解析を行ったが、1 年以上 5 年未満で 12 回答、5 年以上 10 年未満 22 回答、10 年以上 15 年未満 16 回答があり、平均値に違いはなく、室間精度も有意差はなかった。

12-3) パージ管の容積に関する解析

パージ管の容積について、10 mL 未満が 36 回答と多く、次いで 25 mL 以上 50 mL 未満が 12 回答であった。平均値に違いがなく、室間精度がやや悪く見えるが有意差はなかった。

12-4) パージ条件（ガスの種類）に関する解析

ドライ条件（ガス）の種類で、He 使用の 37 回答と N₂ 使用の 14 回答の間で平均値及び精度の違いはみられなかった。

12-5) パージ条件（パージ管ヒーター）に関する解析

パージ管ヒーターの使用について、未使用が 20 回答、使用が 30 回答であった。使用した場合の設定温度が 20℃以上 40℃未満が 9 回答、40℃以上 60℃未満が 13 回答、60℃以上が 7 回答であり、平均値に違いがなく、高い設定温度では室間精度が良好に見えたが、有意差はなかった。

12-6) パージ条件（パージ流量）に関する解析

パージガス流量について、10 mL/分以上 50 mL/分未満が 37 回答と最も多く、次いで 100 mL/分以上が 9 回答、50 mL/分以上 100 mL/分未満が 4 回答であった。100 mL/分以上の水準で室間精度は良好に見えたが平均値は低かった。しかし、有意差はなかった。

12-7) パージ条件（パージ時間）に関する解析

パージ時間について、5 分以上 10 分未満が 42 回答と最多であり、次いで 10 分以上 15 分未満が 3 回答、5 分未満が 6 回答であった。5 分未満の水準で室間精度は良好に見えたが平均値は低かった。しかし、有意差はなかった。

12-8) トラップ管の充てん剤に関する解析

トラップ管の充てん剤の種類について、ポリマー (Tenax TA 等) とグラファイトを併用したとする回答が 26 と多く、ポリマーとカーボンモレキュラーシートの併用が 13 回答、その他が 12 回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

12-9) ドライ条件 (ガス) に関する解析

ドライガスは He が 38 回答と多く、次いで N₂ が 11 回答であった。この両者には、精度に違いはなかったものの平均値 (0.00204mg/L、0.00185 mg/L) に有意な差が見られた。

12-10) ドライ条件 (流量) に関する解析

ドライパージガスの流量 50 mL/分未満が 37 回答で最も多く、あとの 200 mL/分以上までの 3 水準は 3、6、4 の回答であった。いずれも平均値、室間精度に違いは見られなかった。

12-11) ドライ条件 (時間) に関する解析

ドライパージ時間については、5 分未満が 42 回答で最も多く、次いで 5 分以上 10 分未満の 8 回答であった。いずれも平均値、室間精度に違いは見られなかった。

12-12) トラップ管の脱着温度に関する解析

脱着温度について、200°C以上 250°C未満が 34 回答と多かった。150°C以上 250°C未満の水準で室間精度が良好と見られたが、全体として平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

12-13) トラップ管の脱着時間に関する解析

脱着時間について 5 分未満が 26 回答、5 分以上 10 分未満が 23 回答 10 分以上 15 分未満が 1 回答であった。平均値、室間精度に違いは見られなかった。

12-14) クライオフォーカスに関する解析

クライオフォーカスを使用しないとした回答が 47 と多く、使用の有無で平均値、室間精度に違いはなかった。

13-1) 希釈操作に関する解析

13-1) から 13-8) は、HS-GC/MS 分析におけるヘッドスペース条件に関する解析である。希釈操作については、実施しなかったとする回答が 252、したとする回答が 32 あった。平均値、室間精度共に特定の傾向は見られなかった。

13-2) バイアル容積に関する解析

バイアル容積は 20 mL が 191 回答と多かった。容積 20 mL を超えるバイアルも 81 回答あった。平均値、室間精度に違いはなかった。

13-3) 塩析に関する解析

ほとんどの回答 (259) で塩化ナトリウムを添加していた。バイアルあたりの添加量については、3 g が 190 回答と最も多く、次いで 4.5 g が 36 回答、3~4.5 g が 17 回答であった。平均値、室間精度共に特定の傾向は見られなかった。

13-4) ヘッドスペース装置 (メーカー) に関する解析

平均値及び精度の違いはメーカー間にはみられなかった。

13-5) ヘッドスペース装置 (使用年数) に関する解析

使用年数について 1 年未満、1 年以上 5 年未満、5 年以上 10 年未満、10 年以上 15 年未満、15 年以上の 5 水準に区分して解析を行ったが、1 年以上 5 年未満で 92 回答、5 年以上 10 年未満 94 回答、10 年以上 15 年未満 61 回答、15 年以上 22 回答があり、平均値に違いはなく、室間精度も有意差はなかった。

13-6) 平衡化条件 (温度) に関する解析

平衡化の温度について、60°C 以上 70°C 未満が 174 回答と最も多く、70°C 以上 80°C 未満が 82 回答、80°C 以上が 18 回答あった。平均値、室間精度共に特定の傾向は見られなかった。

13-7) 平衡化条件 (時間) に関する解析

平衡化条件 (時間) において、20 分未満、20 分以上 30 分未満、30 分以上 40 分未満、40 分以上の 4 つの水準に区分して検定の結果、20 分未満 45 回答 (CV% : 10.9) と 40 分以上 9 回答 (23.6) の組み合わせと、20 分以上 30 分未満 26 回答 (8.44) と 40 分以上 9 回答 (23.6) の組み合わせに室間精度に有意差がみられた。

13-8) GC への導入方法に関する解析

GC への導入方法についてループ方式 135 回答、圧力バランス方式 93 回答、トラップ方式 32 回答、その他 (シリンジ方式等) 8 回答に区分して検定した結果、圧力バランス方式 (CV%:11.2) とその他 (22.0) の間と、トラップ方式 (10.4) とその他 (22.0) との間で、室間精度に有意差がみられた。

14-1) MS (メーカー) に関する解析

14-1) から 14-8) は、GC/MS 条件に関する解析である。精度の違いはみられないが、偏り (平均値の差) の違いがページ・トラップガスクロマトグラフ質量分析法 (PT - GC/MS) で B 社と C 社の間で認められた。

14-2) MS (使用年数) に関する解析

使用年数について 1 年未満、1 年以上 5 年未満、5 年以上 10 年未満、10 年以上 15 年未満、15 年以上の 5 水準に区分して解析を行ったが、いずれも平均値、室間精度共に特定の傾向は見られなかった。

14-3) MS (装置型式) に関する解析

ほとんどの回答 (277) は四重極型の質量分析計を使用していた。イオントラップ型のものと平均値に違いは見られないが、室間精度の違いが認められた。

14-4) MS (イオン検出法) に関する解析

ほとんどの回答 (263) はSIM法を採用していた。次に使っていたのはMC法 (21回答) であり、その他が3回答あった。精度の違いはみられないが、平均値についての有意差がSIM法とMC法の間で、MC法とその他の間で認められた。

14-5) GC カラム (型式) の種類に関する解析

全般に中極性のカラムが用いられていた。全体としても、PT-GC/MS法、HS-GC/MS法のいずれにおいても、カラムの種類による平均値、精度の違いは認められなかった。

14-6) GC 昇温条件 (初期温度) に関する解析

ほとんどが初期温度 40°C で 217 回答あった。次に多かったのは 35°C の 55 回答であった。平均値、室間精度に特に有意差はなかった。

14-7) GC 条件 (注入口温度) に関する解析

注入口温度が 200°C と回答したのが 122 で、次いで 150°C と回答したのが 65、200°C 超 250°C 未満が 33 回答であった。平均値、室間精度に特に有意差はなかった。

14-8) GC 条件 (注入方式) に関する解析

注入方式の多い順は、スプリット方式、ダイレクト方式、パルスドスプリット方式、スプリットレス方式となっていた。平均値、室間精度に特に有意差はなかった。

15) GC/MS 法の定量用質量数に関する解析

定量用イオンの質量数について 62 (m/z) が 326 回答、64 (m/z) が 6 回答、その他 (49、98 (m/z)) が 2 回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向はなかった。ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) において、全体としては、平均値の違いはなかったが、精度の違いが、62 の 278 回答と 64 の 4 回答との間で認められた。

16) 標準原液の購入に関する解析

ほとんどの回答 (333) で標準原液を購入したとしていた。標準原液のメーカーは、A が 160 回答、C が 136 回答と多く、次いで B が 32 回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

17-1) 検量線用標準液の保存状況に関する解析

検量線用標準液の保存しない (直ちに分析) ところが 148 回答、冷凍保存が 104 回答、冷蔵保存が 82 回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

17-2) 検量線用標準液の保存日数に関する解析

検量線用標準液の保存日数が2日未満が81回答、次いで多いのは30日以上49回答であり、冷蔵、冷凍の程度で日数が違ってくると思われる。平均値、室間精度に特に有意差はなかった。

17-3) 検量線用標準液の保存温度に関する解析

検量線用標準液の保存温度は、保存状況に左右されることから、 -20°C 未満、 -20°C 以上 0°C 未満のものは、冷凍保存と考えられる。これ以外は 10°C 未満の冷蔵保存であろう。平均値、室間精度に特に有意差はなかった。

18) 分析方法別の定量方法に関する解析

定量方法は、大別して絶対検量線法、標準添加法、内標準法の3つに限定されるが、一番多く採用されているのが、内標準法であり、全体では305回答、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS)では、255回答であった。これらの回答と比較して、平均値に違いはみられないが、室間精度に有意差が見られたのは全体での内標準法と絶対検量線法、さらにHS-GC/MSでの内標準法と絶対検量線法の組み合わせにおいてであった。

19) 内標準物質の使用に関する解析

分析方法ごとに、内標準物質の使用の有無とその種類について検討した。全体では、312回答で内標準物質を使用しており、PT-GC/MSでは51回答、HS-GC/MSでは、261回答であった。

定量に使用した内標準物質の種類について検討した。全体では、174回答がフルオロベンゼン、119回答が4-ブロモフルオロベンゼン、6回答がその他であった。4-ブロモフルオロベンゼンを使用している回答が、フルオロベンゼンを使用している回答に比較して、平均値が高く、室間精度が有意に劣っていた。同様の傾向を示したのが、PT-GC/MSでの4-ブロモフルオロベンゼンを使用している22回答とフルオロベンゼンを使用している26回答との比較であった。HS-GC/MSでは、148回答がフルオロベンゼン、97回答が4-ブロモフルオロベンゼン、5回答がその他であった。4-ブロモフルオロベンゼンを使用している回答が、フルオロベンゼンを使用している回答に比較して精度に違いはないが、平均値が有意に高かった。

20) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

分析法ごとに、空試験と試料の指示値の比と結果との関係について解析した。いずれの方法においても、ほとんどの回答で0.1未満であり空試験の指示値は十分低いものであると考えられた。

21) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

分析法ごとに、試料と標準液の最高濃度の指示値の比と結果との関係について解析した。PT-GC/MSでは、0.25未満の水準が28回答と最も多く、次いで0.25以上0.50未満の水準が17回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

HS-GC/MS では、0.25 未満の水準が 199 回答と最も多く、次いで 0.25 以上 0.50 未満の水準が 39 回答、0.50 以上 0.75 未満の水準が 8 回答、0.50 以上 0.75 未満の水準が 4 回答であった。精度の違いはみられないが、0.50 以上 0.75 未満のものと 0.50 以上 0.75 未満のものとで平均値が有意な差が認められた。

22-1) 試料の保存状況に関する解析

試料は冷蔵保存したとする回答が 307 と多く、保存せず直ちに分析したとする回答が 25 あった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

22-2) 保存時間に関する解析

試料の保存時間は、240 時間以上が 73 回答、次いで 120 時間以上 240 時間未満が 71 回答、48 時間以上 120 時間未満が 60 回答、24 時間以上 48 時間未満が 56 回答、24 時間未満が 52 回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

22-3) 試料の保存温度に関する解析

試料の保存温度は、3℃以上 5℃未満が 178 回答、5℃以上 10℃未満が 115 回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

(c) 過去の結果との比較

1,2-ジクロロエタンについて、過去に調査は行われていない。

(d) 総括評価・今後の課題

1,2-ジクロロエタンの回答数は 358 であり、外れ値棄却後の 341 回答の平均値は 0.00190 mg/L (設定値の 95%)、室間精度は 13.2%であった。過去の別種の揮発性有機化合物を対象とした調査では、室間精度が 10 数%を超えることが多かったが、1,2-ジクロロエタンの室間精度は良好であった。調査結果の要因別解析において、両側危険率 5%での統計処理により各水準間で平均値又は室間精度に有意な差が見られたのは、「分析方法」、「平衡化条件 (時間)」、「GC への導入方法」、「MS (メーカー)」、「MS (装置型式)」、「MS (イオン検出法)」、「GC/MS 法の定量用質量数」、「分析方法別の定量方法」、「内標準物質の使用」、「定量に使用した内標準物質」、「試料と標準液の最高濃度の指示値の比」の諸要因であった。

「平衡化条件 (時間)」では、平衡化に要する時間が短いほど精度が良好であることが伺われた。「GC への導入方法」では、シリンジ方式による手注入では安定した容量が見込めないものと思われる。「分析方法別の定量方法」の HS-GC/MS において絶対検量線法の精度が、内標準法よりも良い傾向であったが、内標準物質の添加量の再現精度が確保できれば、質量分析計の感度変動を補正する方法として内標準法は有効である。

要因別解析で有意差があった要因の他にも「分析担当者以外の分析結果の確認」は、誤記入や報告時の単位間違い等のケアレスミスが依然として外れ値の原因として大きなものであることから、これを少なくするためにも確認体制の確立が必要であろう。

(6) 参照項目 (7項目)

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

表 2-1-4(1)に示すように、参照項目の回答数は、最小が 1,4-ジオキサン の 229、最大がベンゼンの 302 で、詳細項目に比べると 50~130 少なかった。参照 7 項目のうちトリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、1,4-ジオキサン、1,1,2-トリクロロエタンでそれぞれ 1 機関が ND と報告した。これら項目の設定濃度は、基準値または指針値の 1/10 以上で、環境試料の測定で設定している濃度範囲内と予想されるので、各分析法の定量下限の確保が必要な機関があると考えられた。

Grubbs の検定で外れ値と判定された回答は、詳細項目とほぼ同数だった。これらの中で、小さい値のために外れ値と判定されたのは、1,1,1-トリクロロエタンの 5 機関だけだった (表 2-1-10(6)-1~表 2-1-10(12)-1 参照)。この結果は、1,1,1-トリクロロエタンの濃度が 0.01 mg/L を超過していたために、前処理操作で希釈する必要があったことと関係している可能性がある。一部の項目についてのみ行った前処理操作が、濃度算出段階で正確に反映されるような記録の取り方及び分析担当者間での伝達方法について点検が重要と考えられた。

表 2-1-7 に示すように、外れ値棄却後の参照項目の平均値は、設定値の 80~100%、室間精度 CV は、12~16%で、詳細項目と同程度だった。平成 28 年度の環境測定分析統一精度管理調査の水質中揮発性有機化合物の調査結果における外れ値棄却後の平均値は、設定値のほぼ 100%で室間精度 CV が 12~16%だった。外れ値棄却後の平均値と設定値の一致性に本年度と昨年度で違いがあったが、室間精度 CV には違いがなかったことから、本年度の参照項目の定量値の精度を悪化させる系統要因があったとは考えられない。

表 2-1-10(6)-2~2-1-10(12)-2 に示すように分析方法別の外れ値棄却後の平均値を比較すると、1,1,1-トリクロロエタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、テトラクロロエチレンで PT-GC/MS 法の平均値が HS-GC/MS 法の平均値に比べて有意に高かった。室間精度 CV に関しては、1,1,1-トリクロロエタンと 1,2-ジクロロプロパンで PT-GC/MS 法の方が有意に変動していた。この結果の要因として、PT-GC/MS 法の標準試料をオートサンプラーバイアルビンに標準液を添加して調製する場合の濃度算出に用いるバイアルビンの容積としてメーカーカタログの記載値 (例えば 27 mm×95 mm バイアルで 40 mL) を使用したか、実測の平均値 (同バイアル 42.7 mL、n=20) を使用したかの違い等が考えられる。因みに、40 mL を使用した場合、約 3%の過大評価になる。本年度の調査では、シス-1,2-ジクロロエチレンを除き有意差が認められなかった詳細項目を含め全項目で外れ値棄却後の平均値が PT-GC/MS 法で高かった。しかしながら、昨年度の調査対象のジクロロメタン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサンの 3 項目では、分析法による水準間の有意差は認められておらず、トリクロロエチレンでは HS-GC/MS 法の平均値の方が高かった。これらの結果からは、PT-GC/MS 法における標準試料濃度の算出方法が、分析法による平均値の有意差の主要因だったとはいえないものの、バイアルビンの容積の見直しは測定値の精度を向上につながると考える。

2) 個別機関外れ値等の評価

参照項目について検出下限値未満であった機関と Grubbs の棄却検定の結果、棄却された機

関について、その要因について推測した結果を表 2-3-6-1 及び表 2-3-6-2 に示す。

7 項目全てで推測された主な棄却原因は、濃度単位の間違い、計算間違い・転記ミス of ケアレスミスであった。その他、不適切な検量線濃度範囲、装置の汚染、ピークアサインミス等が原因と推測される機関が認められた。

表 2-3-6-1 棄却された回答の個別の原因・理由

測定項目	推測される原因	濃度単位間違い	誤記入・計算間違い	検量線濃度範囲不適切	装置の汚染	ミス	ピークアサイン	高く設定	検出下限値を	装置の感度不足	不明
1, 1, 1-トリクロロエタン		6	6	2	1						5
ベンゼン		6				1					8
トリクロロエチレン		7						1			11
1, 2-ジクロロプロパン		5	1					1			3
1, 4-ジオキサン		5	1	1						2	3
1, 1, 2-トリクロロエタン		6						1			8
テトラクロロエチレン		6									11

(注) 1 機関で 2 つ以上の原因が推測された場合は原因別にカウントしている。例えば、濃度単位と計算間違い・転記ミスの両方によると推測された場合には、濃度単位間違い 1、希釈率の計算間違い 1 としている。

表 2-3-6-2(1) 機関別棄却された回答の個別の原因・理由 (1, 1, 1-トリクロロエタン)

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
V14	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、0.016 mg/L、添付書類においても測定結果が 16.1ppb であり、回答どおり濃度単位の間違いと推測される。
V10	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 100 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、0.020 mg/L であった。また添付書類においても測定結果が約 2ppb であり、希釈倍率の計算ミスと単位間違いと推測される。
V40	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1/10 の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.015 mg/L と平均値に近い値となった。また添付書類の測定結果が約 15ppb (10 倍希釈) であり、転記ミスと推測される。
V05	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、0.029 mg/L であり、また添付書類においても測定結果が約 5ppb (5 倍希釈) であり、原因は不明。
V51	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1/10 の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、16 μg/L と設定値に近い値となった。また添付書類においても測定結果が約 15.98ppb であり、希釈倍率の計算ミス又は誤記入と推測される。
V53	Grubbs (小さい値)	PT-GC/MS	平均値の約 1/10 の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、0.018 mg/L と設定値に近い値となった。また添付書類においても測定結果が約 1.8ppb であり、希釈倍率の計算ミス又は誤記入と推測される。
V06	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ、0.029 mg/L となり、計算結果に誤りはなかった。10 倍希釈して測定を実施しているが、希釈無しのクロマトしか添付されておらず、原因について特定できなかった。
V08	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値が記入されていないため、添付書類で確認したが、検量線データが無く、原因は特定できなかった。
V44	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1/10 の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ 0.019mg/L であった。チャート類等の添付が無く、原因は特

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
			定できなかったが、希釈倍率の計算ミス又は誤記入の可能性が考えられる。
V46	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1/10 の濃度であったが、添付書類で濃度確認したところ 19ppb であり、希釈倍率の計算ミス又は誤記入の可能性が考えられる。
V19	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ報告値と同様な値となり、計算間違いはなかった。検量線の点数が 3 点と少なく、また 5 倍希釈後の濃度が検量線の最大濃度 (5 μ g/L) を超えており、定量誤差が一因となっている可能性が考えられる。
V11	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類にも参照項目の情報は添付されていなかったため原因不明であるが、詳細項目の外れ値アンケートにおいても「mg/L の単位で報告すべきだったものを ng/L の単位で報告してしまった」との回答があり、濃度単位間違いと推察される。
V13	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、約 19 mg/L であり、計算間違いではなかった。添付書類で濃度を確認したところ、希釈無し濃度が約 22 μ g/L であり、濃度単位間違いと推察される。但し、検量線の最高濃度 20 μ g/L を超えており、検量線の濃度範囲が不適切であった。
V49	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ報告値と同様な値となり、計算間違いはなかった。添付書類でクロマトを確認したがピーク形状は良好であったが、検量線の点数が 3 点と少なく、プラス切片が認められたことから、メモリー等装置汚染によるプラスの誤差等が生じた可能性が考えられる。
V03	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値が記入されていなかったため、添付書類で濃度を確認したところ、希釈無し濃度で約 37 μ g/L であり、検量線の最高濃度 (5 μ g/L) を大きく超えていたため、不適切な検量線範囲が一因となっている可能性が考えられる。
V12	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.016 mg/L で計算間違いではなかったことから、濃度単位間違いと推察される。
V16	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、約 19 mg/L であり、計算間違いではなかったことから、濃度単位間違いと推察される。
V50	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1/10 の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類にも検量線情報等が無かったため原因については不明。

表 2-3-6-2(2) 棄却された回答の個別の原因・理由 (ベンゼン)

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
V14	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、0.017 mg/L、添付書類においても測定結果が 1.66ppb であり、詳細項目の外れ値アンケートにおいて、「濃度単位の間違い」との回答があり、濃度単位の間違いと推測される。
V10	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1500 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0027mg/L で計算に間違いは無かった。添付書類を確認すると希釈無しで 1.34ppb であった。クロマトグラムを確認すると妨害物質が被っており、濃度単位の間違いの他、ピークアサインに問題があった可能性が考えられた。
V29	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 1.5 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0027mg/L で計算に間違いは無かった。チャート類等の添付書類は無く、原因については不明。
V06	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1.5 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0026mg/L で計算に間違いは無かった。チャート類等の添付書類を確認すると 2.6 μ g/L と間違いは無く、クロマトグラムも良好であり原因については不明。

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
V08	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値が記入されていなかったため、添付書類で確認すると 2.9ppb であり、報告値と同じ濃度であったため、計算間違い以外の原因によるものと推察されるが、検量線データがなかったため原因は特定できなかった。
V18	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0030mg/L で計算に間違いは無かった。チャート類等の添付書類は無く、原因については不明。
V19	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0036mg/L で計算に間違いは無かった。チャート類等の添付書類においても 3.6ppb で報告値と同じ濃度であり、クロマトグラムも良好であり原因については不明。検量線の点数が 3 点と少なかった。
V11	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類にも参照項目の情報は添付されていなかったため原因は不明であるが、詳細項目の外れ値アンケートで「mg/L の単位で報告すべきだったものを ng/L の単位で報告してしまった」との回答があり、濃度単位間違いと推察される。
V13	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1250 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ報告値と同様な値となり、添付書類で濃度を確認したところ 2.2ppb であり、濃度単位の間違いと推察される。
V03	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類で濃度を確認すると 10 倍希釈した試料で 3.2ppb であり、報告値と同じ濃度であったため、計算間違い以外の原因によるものと推察されるが、検量線データがなかったため原因は特定できなかった。
V09	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 5 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類で濃度を確認すると 10 倍希釈した試料で 1.0ng であり、試料量が 10mL だったので、1ng/mL (1 μ g/L)、10 倍すると報告値と同じ濃度であったため、計算間違い以外の原因によるものと推察されるが、検量線データがなかったため原因は特定できなかった。
V04	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 1.5 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0023mg/L と報告値とほぼ同等で計算に間違いは無かった。参照項目のチャート類等の添付書類はを無かったため原因については不明。
V12	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍濃度が高く、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.017 mg/L であった。チャート類等の添付書類の提出が無くそれ以上の確認はできなかったが、濃度単位の間違いと推測される。
V16	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍濃度が高く、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.016 mg/L であった。チャート類等の添付書類の提出が無くそれ以上の確認はできなかったが、濃度単位の間違いと推測される。

表 2-3-6-2(3) 棄却された回答の個別の原因・理由（トリクロロエチレン）

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
V37	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 3 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0045 mg/L であった。チャート類等の添付書類は無く、原因については不明。
V14	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.00018 mg/L、添付書類においても測定結果が 1.89ppb であり、単位濃度の間違いと推測される。
V10	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1500 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0028 mg/L、添付書類においても希釈無し試料の測定結果が 2.984ppb であり、また詳細項目の外れ値アンケート調査結果の回答が「希釈倍率をかけて ppb 表記を mg/L に直すという計算をしていなかった。」であったことから、濃度単位の間違いがあったことは推察されるが、ピーク形状、検量線は良好であり、1.5 倍の差の原因については不明である。

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
V29	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 1.5 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0030mg/L で計算に間違いでは無いと考えられるが、チャート類等の添付書類は無く、原因については不明。
V52	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 30,000 の濃度であったが、報告書の検量線最高濃度と試料指示値データから濃度を計算したところ 1.8 mg/L。添付書類の測定結果は 1.8ppb で 1000 倍異なっていたことから濃度単位の間違いがあったことは推察されるが、ピーク形状、検量線は良好であり、30 倍の差の原因については不明。
V06	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1.5 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0029mg/L で計算に間違いは無かった。チャート類等の添付書類を確認すると 2.9 μ g/L と間違いは無く、クロマトグラムも良好であり原因については不明。
V08	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値が記入されていないため、添付書類で確認すると 3.6ppb であり、報告値と同じ濃度であったため、計算間違い以外の原因によるものと推察されるが、検量線データがなかったため原因は特定できなかった。
V18	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0034mg/L で計算に間違いは無かった。チャート類等の添付書類は無く、原因については不明。
V19	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0038mg/L で計算に間違いは無かった。チャート類等の添付書類においても 3.8ppb で報告値と同じ濃度であり、クロマトグラムも良好であり原因については不明。検量線の 3 点と少なかった。
V11	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類にも参照項目の情報は添付されていないため原因は不明であるが、詳細項目の外れ値アンケートにおいて、「mg/L の単位で報告すべきだったものを ng/L の単位で報告してしまった。」との回答があり、濃度単位間違いと推察される。
V13	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ約 2.4 μ g/L であったことから、単位濃度の間違いと推測される。
V03	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無かったことから添付書類における測定結果を確認したところ 3.4 μ g/L であり、計算間違いはなかった。ピーク形状、検量線は良好であり、2 倍の差の原因について不明である。
V09	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 5 倍の濃度であり、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類で濃度を確認すると希釈無し試料で 0.84 ng であり、試料量が 10 mL だったので、0.084 ng/mL (0.084 mg/L) であり、なお 10 倍の差を説明できなかった。検量線データがなかったため原因は特定できなかった。
V25	N. D.	HS-GC/MS	報告された検出下限値は 0.003 mg/L、チャート類の添付書類で確認できた測定結果は 0.0013 mg/L であり、Grubbs の棄却限界の範囲内であった。平均値と同程度の濃度であった。ピークもしっかり検出されていたことから、検出下限値を高く設定したために不検出とされたものと推察される。
V04	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0025 mg/L と報告値とほぼ同等で計算に間違いは無かった。参照項目のチャート類等の添付書類は無かったため原因については不明。
V12	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、0.017 mg/L であった。チャート類等の添付書類の提出が無くそれ以上の確認はできなかったが、濃度単位の間違いと推測される。
V16	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、0.017 mg/L であった。チャート類等の添付書類の提出が無くそれ以上の確認はできなかったが、濃度単位の間違いと推測される。

表 2-3-6-2(4) 棄却された回答の個別の原因・理由 (1,2-ジクロロプロパン)

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
V14	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ 0.0053 mg/L、添付書類においても測定結果が 5.3ppb であり、単位濃度の間違いと推測される。
V10	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 100 倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ 0.0077 mg/L、添付書類においても 10 倍希釈試料の測定結果が 0.793ppb であり、また詳細項目の外れ値アンケート調査結果の回答が「希釈倍率をかけて ppb 表記を mg/L に直すという計算をしていなかった。」であったことから、濃度単位と計算間違いによるものと推察される。
V39	N. D.	HS-GC/MS	報告された検出下限値は 0.006 mg/L、チャート類の添付書類で確認できた測定結果は 5.59 μ g/L であり、平均値とほぼ同じ濃度であった。ピークもしっかり検出されていたことから、検出下限値を高く設定したために不検出とされたものと推察される。
V29	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 1.5 倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ 0.0087 mg/L で計算に間違いでは無いと考えられるが、チャート類等の添付書類は無く、原因については不明。
V41	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 3 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、参照項目についてはチャート類の添付書類が無かったことから原因については不明。
V18	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ 0.0090 μ g/L で計算に間違いは無かった。チャート類等の添付書類は無く、原因については不明。
V11	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類にも参照項目の情報は添付されていなかったため原因は不明であるが、詳細項目の外れ値アンケートにおいて、「mg/L の単位で報告すべきだったものを ng/L の単位で報告してしまった。」との回答があり、濃度単位間違いと推察される。
V13	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ約 7.1 μ g/L であったことから、単位濃度の間違いと推測される。
V16	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ、5.2 mg/L であった。チャート類等の添付書類の提出が無くそれ以上の確認はできなかったが、濃度単位の違いと推測される。

表 2-3-6-2(5) 棄却された回答の個別の原因・理由 (1,4-ジオキサン)

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
V14	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ 0.006 mg/L、添付書類においても測定結果が 8.0ppb であり、単位濃度の間違いと推測される。
V38	N. D.	PT-GC/MS	報告された検出下限値は 0.001 mg/L であり、チャート類の添付書類も無かったため原因は不明。
V10	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ 0.013 mg/L、添付書類においても測定結果が 1.34ppb であり、単位濃度の間違いと推測される。
V52 (438)	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1/10 の濃度であったが、報告書の検量線最高濃度と試料指示値データから濃度を計算したところ 0.010 mg/L であったが、添付書類の測定結果は、1.03ppb で 10 倍異なっていたことから検量線の濃度間違いや希釈率の計算倍率の計算ミス等が考えられる。
V43	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、チャート類の添付書類もなく原因は不明。
V45	Grubbs (大きい値)	SE-GC/MS	平均値の約 2.5 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.024 mg/L、添付書類における 10 倍希釈試料の測定結

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
			果が 2.4ppb であり、計算間違いはなく、クロマトも良好であったことから原因は不明である。
V11	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、参照項目についてはチャート類の添付書類がなかったが、参照項目の外れ値アンケート調査結果の回答より、濃度単位の間違いによるものと推察される。
V13	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ約 10 μ g/L であったことから、単位濃度の間違いと推測される。
V03	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1.5 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無かったことから添付書類における測定結果を確認したところ 16 μ g/L であり、計算間違いはなかった。検量線の最高濃度 (20 μ g/L) においても S/N 比が 3~5 程度であり、感度不足が誤差の一因と推察される。
V12	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0089 mg/L で計算間違いは無かった。チャート類の添付書類がなかったが、参照項目の外れ値アンケート調査結果の回答より、濃度単位の間違いによるものと推察される。
V50	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1.5 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類におけるクロマトグラムも検量線用標準液濃度の記載が無く、確認ができなかった。試料のクロマトグラムの S/N 比が 3 程度であり、装置の感度不足が誤差の一因と推察される。

表 2-3-6-2(6) 棄却された回答の個別の原因・理由 (1, 1, 2-トリクロロエタン)

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
V14	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0018 mg/L、添付書類においても測定結果が 1.9ppb であり、単位濃度の間違いと推測される。
V10	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0025 mg/L、Grubbs の棄却限界の範囲内であり、添付書類においても希釈無し試料の測定結果が 2.5ppb であり、単位濃度の間違いと推測される。
V29	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0032mg/L で計算間違いでは無いと考えられるが、チャート類等の添付書類は無く、原因については不明。
V42	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 10 倍の濃度であったが、報告書の検量線最高濃度と試料指示値データから濃度を計算したところ 0.0046 mg/L、報告書の試料指示値と添付書類の検量線から計算した測定結果は 49ppb であり、何れも報告値と一致せず、原因については不明。
V46	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 10 倍の濃度であったが、報告書の検量線最高濃度と試料指示値データから濃度を計算したところ 1.7 mg/L、報告書の試料指示値と添付書類の検量線から計算した測定結果は 4.5ppb であり、何れも報告値と一致せず、原因については不明。
V11	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類にも参照項目の情報は添付されていなかったため原因は不明であるが、詳細項目の外れ値アンケートにおいて、「mg/L の単位で報告すべきだったものを μ g/L の単位で報告してしまった。」との回答があり、濃度単位間違いと推察される。
V13	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ 2.3 μ g/L、添付書類においても測定結果が 2.1ppb であり、単位濃度の間違いと推測される。
V32	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 1.5 倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ 0.00037mg/L と報告値と異なって結果であった。チャート類等の添付書類が無かったため原因については不明。
V03	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 1.5 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類で濃度を確認すると希釈無し試料で 3.1ppb であり、

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
			報告値と同じ濃度であったため、計算間違い以外の原因によるものと推察されるが、検量線データがなかったため原因は特定できなかった。
V09	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 10 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類で濃度を確認すると希釈無し試料で 1.3 ng であり、試料量が 10 mL だったので、0.13ng/mL (0.13 mg/L) であり、なお報告値と 10 倍の差を説明できなかった。検量線データが無かったため原因は特定できなかった。
V25	N. D.	HS-GC/MS	報告された検出下限値は 0.006mg/L、チャート類の添付書類で確認できた測定結果は約 0.0019mg/L であり、平均値とほぼ同じであった。ピークの S/N 比についてクロマトから確認できなかったが、検出下限値を高く設定したために不検出とされたものと推察される。
V04	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 1.5 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0020 mg/L で平均値とほぼ同程度となった。参照項目のチャート類等の添付書類は無かったため原因については不明。
V12	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0018 mg/L であった。チャート類等の添付書類の提出が無くそれ以上の確認はできなかったが、濃度単位の間違いと推測される。
V16	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0018 mg/L であった。チャート類等の添付書類の提出が無くそれ以上の確認はできなかったが、濃度単位の間違いと推測される。
V50	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 10 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類におけるクロマトグラムも STD の濃度の記載が無く、原因は不明である。

表 2-3-6-2(7) 棄却された回答の個別の原因・理由 (テトラクロロエチレン)

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
V14	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1000 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0016 mg/L、添付書類においても測定結果が 1.6ppb であり、単位濃度の間違いと推測される。
V10	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 1500 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0024 mg/L、Grubbs の棄却限界の範囲内であり、添付書類においても希釈無し試料の測定結果が 2.6ppb であり、単位濃度の間違いと推測される。
V29	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約 2 倍濃の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0028 mg/L で計算間違いでは無いと考えられるが、チャート類等の添付書類は無く、原因については不明。
V06	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0028 mg/L で計算に間違いは無かった。チャート類等の添付書類を確認すると 2.8 μg/L と間違いは無く、クロマトグラムも良好であり原因については不明。
V30	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 3 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値が記入されておらず、チャート類の添付書類も無かったため原因不明。
V08	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2.5 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値が記入されていなかったため、添付書類で確認すると 4.1ppb であり、報告値と同じ濃度であったため、計算間違い以外の原因によるものと推察されるが、検量線データがなかったため原因は特定できなかった。
V18	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 2 倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0030 mg/L で計算に間違いは無かった。チャート類等の添付書類は無く、原因については不明。
V47	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約 10 倍の濃度であったが、報告書に試料指示値が記入されておらず、チャート類の添付書類も参照項目については無かったため原因不明。

機関	分析結果	分析方法	推測される原因等
V19	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約2倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0031 mg/L で計算に間違いは無かった。チャート類等の添付書類においても 3.2ppb で報告値と同じ濃度であり、クロマトグラムも良好であり原因については不明。検量線の点数が3点と少なかった。
V11	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約1000倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類にも参照項目の情報は添付されていなかったため原因は不明であるが、平均値の約1000倍濃度が高く、詳細項目の外れ値アンケートにおいて、「mg/L の単位で報告すべきだったものを μ g/L の単位で報告してしまった。」との回答があり、濃度単位間違いと推察される。
V13	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約1000倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ 2.0 μ g/L、添付書類においても測定結果が 1.9ppb であり、単位濃度の間違いと推測される。
V48	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約2倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ 0.0028 mg/L で計算に間違いは無かった。チャート類等の添付書類がなかったため原因については不明。
V03	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約2倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類で濃度を確認すると希釈無し試料で 2.9ppb であり、報告値と同じ濃度であったため、計算間違い以外の原因によるものと推察されるが、検量線データがなかったため原因は特定できなかった。
V09	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約5倍の濃度であったが、報告書に試料指示値の入力が無く、添付書類で濃度を確認する倍希釈無し試料で 0.72ng であり、試料量が 10 mL だったので、0.072 ng/mL (0.072 mg/L) であり、なお報告値と10倍の差を説明できなかった。検量線データが無かったため原因は特定できなかった。
V04	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	平均値の約2倍の濃度であったが、報告書データから濃度を計算したところ 0.0019 mg/L で平均値とほぼ同程度となった。参照項目のチャート類等の添付書類は無かったため原因については不明。
V12	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約1000倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0015 mg/L であった。チャート類等の添付書類の提出が無くそれ以上の確認はできなかったが、濃度単位の間違いと推測される。
V16	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	平均値の約1000倍の濃度であったが、報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0014 mg/L であった。チャート類等の添付書類の提出が無くそれ以上の確認はできなかったが、濃度単位の間違いと推測される。

(b) 過去の結果との比較

参照項目7項目のうち過去に調査が実施されているトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,4-ジオキサンの4項目（及び比較対象として詳細項目のジクロロメタンの）調査結果を表2-6-2-2に示す。

表2-3-6-3 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（参照項目）

調査項目	調査年度	H2	H6	H7	H28	今回 (H29)
	模擬対象	排水	河川水	排水	水質	水質
	配布溶液	メタノール	メタノール	メタノール	水試料	水試料
トリクロロエチレン	回答数	283	365		313	283
	平均値	0.745	0.0132		0.00602	0.00181
	室間精度(CV%)	15.8	28.9		15.3	14.0
	設定値	0.813	0.015		0.0060	0.0020
	設定値比率(%)	91.6	88.0		100	90.5
	基準値	0.1	0.01		0.01	0.01
テトラクロロエチレン	回答数	283	369	412		281
	平均値	0.147	0.00490	0.0351		0.00156
	室間精度(CV%)	16.9	34.5	25.6		15.2
	設定値	0.158	0.0055	0.040		0.0020
	設定値比	93.0	89.1	87.8		78.0
	基準値	0.1	0.01	0.1		0.01
1,1,1-トリクロロエタン	回答数	287				276
	平均値	0.236				0.0164
	室間精度(CV%)	23.3				16.1
	設定値	0.278				0.020
	設定値比率(%)	84.9				82.0
	基準値	3				1
1,4-ジオキサン	回答数				263	219
	平均値				0.0251	0.00978
	室間精度(CV%)				11.5	12.3
	設定値				0.026	0.010
	設定値比率(%)				96.5	97.8
	基準値				0.05	0.05
ジクロロメタン (詳細項目)	回答数		299	372	303	334
	平均値		0.0105	0.112	0.0121	0.00195
	室間精度(CV%)		29.4	29.0	15.7	14.8
	設定値		0.011	0.12	0.012	0.0020
	設定値比率(%)		95.5	93.3	101	97.5
	基準値		0.02	0.2	0.02	0.02

トリクロロエチレンについては、平成2年、6年、28年と3回調査が実施されており、回答数は283～365と今回の調査と同程度の規模であった。過去の調査と比較して今回の設定値は、最も低い濃度であったが、室間精度CVは14.0%と最も小さく、設定値に対する比率（設定値比率）も過去の調査（88.0～100%）とほぼ同程度（90.5%）とで良好な結果であり、詳細項

目のジクロロメタンと同様な傾向であった。

テトラクロロエチレンについては、平成2年、6年、7年、28年と4回調査が実施されており、回答数は283～412と今回の調査と同程度の規模であった。過去の調査と比較して今回の設定値は、これまでで最も低い濃度であったが、室間精度CVは23.3%から16.1%と小さくなったが、設定値比率は78.0%と過去の調査(87.8～93.0%)よりも低くなった。

1,1,1-トリクロロエタンについては、平成2年に1度調査が実施されており、回答数は287と今回の調査とほぼ同じ規模であった。今回の調査では、設定値が過去の調査より一桁低くなったにもかかわらず、室間精度CVは14.0%と最も小さく、設定値比率も過去の調査(84.9%)とほぼ同程度(82.0%)と良好な結果であった。

1,4-ジオキサンについては、平成28年度に初めて調査が実施され、回答数が263と今回の調査と同程度の規模であった。今回の調査は平成28年の調査の約1/2の濃度であったが、設定値比率及び室間精度CVはほぼ同程度で良好な結果であった。

(d) 総括評価・今後の課題

参照項目の回答数は、最小が1,4-ジオキサンの229、最大がベンゼンの302で、詳細項目に比べると50～130少なかった。参照7項目のうちトリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、1,4-ジオキサン、1,1,2-トリクロロエタンでそれぞれ1機関がNDと報告した。

Grubbsの検定で外れ値と判定された回答は、詳細項目とほぼ同数だった。推定された外れ値の原因についても、詳細項目と同様に報告時の濃度単位間違い、誤記入・計算ミス等のケアレスミスが最も多く、有効な確認体制の確立が必要であろう。Grubbsの検定で小さい値のために外れ値と判定されたのは、1,1,1-トリクロロエタンの5機関だけだった。この結果は、1,1,1-トリクロロエタンの濃度が0.01mg/Lを超過していたために、前処理操作で希釈する必要があったことと関係している可能性がある。また一部の項目についてのみ行った前処理操作が、濃度算出段階で正確に反映されずに他の項目の計算ミスを引き起こしていた機関が散見されたことから、一部の項目についてのみ行った前処理操作が、濃度算出段階で正確に反映されるような記録の取り方及び分析担当者間での伝達方法について点検が重要と考えられた。

外れ値棄却後の参照項目の平均値は、設定値の80～100%、室間精度CVは、12～16%であり良好な結果であった。

分析方法別の外れ値棄却後の平均値を比較すると、1,1,1-トリクロロエタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、テトラクロロエチレンでPT-GC/MS法の平均値がHS-GC/MS法の平均値に比べて有意に高く、室間精度CVに関しては、1,1,1-トリクロロエタンと1,2-ジクロロプロパンでPT-GC/MS法の方が有意に変動していた。この分析方法による差の原因については、本調査結果だけでは明らかにできなかったが、PT-GC/MS法の標準試料をオートサンプラーバイアルビンに標準液を添加して調製する場合の濃度算出に用いるバイアルビンの容積として、メーカーカタログの記載値を使用したか、実測の平均値を使用したかで濃度に差が生じる可能性があることから、今後留意すべきと考えられる。