

## 平成30年度環境測定分析統一精度管理調査結果の概要

### 1. 調査の目的等

本調査は、環境測定分析の精度の確認、向上及び信頼性の確保に資することを目的として、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、また多様な環境試料及び排水等を調査対象とするとともに、測定法の細部にまで踏み込んだ詳細な統計解析・評価を行い、公定法を含む測定手法の改善策についてHPや説明会等において提言するなど、他の精度確認調査にはない優れた特徴を有している。

本調査では、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。）に対して、均質に調製した共通試料を配布している。各参加機関は推奨された分析方法等によって測定を行い、測定結果及び測定条件等の詳細な記録を提出する。環境測定分析等の専門家で構成された調査部会・検討会が測定結果について前処理条件、測定機器の使用条件等との関係等の詳細を検討することにより、①参加分析機関及び分析データを利用する機関が全国の分析機関におけるデータのばらつきを把握し、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調査部会が分析手法の改善すべき点等を指摘している。

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。また、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. 調査試料及び対象項目の概要

調査試料については、環境省水・大気環境局に設置の環境測定分析検討会が策定した「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）において、「調査計画」として「基本精度管理調査」と「高等精度管理調査」に区分した。概要は以下のとおり。

#### （1）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として、平成30年度は以下の1試料とした。

- ・模擬排水試料（金属等分析用）

カドミウム、鉛、ひ素、鉄、マンガン、総水銀、アルキル水銀及び全燐の8項目を調査対象とした。

#### （2）高等精度管理調査

高等精度管理調査については、以下の2試料とした。

- ・模擬大気試料（有害大気汚染物質分析用）

模擬大気試料中の有害大気汚染物質を調査対象として、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、トリクロロエチレン、ジクロロメタンの5項目を詳細項目、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、塩化ビニルモノマー及び1,3-ブタジエンの7項目を参照項目として、一斉分析方法の精度確認のための調査とした。

- ・底質試料（PCB分析用）

底質試料中のPCBを調査対象として、総PCB及び塩化ビフェニル～十塩化ビフェニルの11項目を詳細項目として調査した。また、総水銀、アルキル水銀の2項目を参照項目として調査した。

### 3. 調査の経過と参加機関

- ・調査への参加機関募集 平成30年6月5日～7月5日
- ・試料及び関係文書・用紙（実施要領等）の送付

模擬排水試料・底質試料：平成30年7月26日～27日

模擬大気試料：平成30年8月23日～29日

- ・分析結果報告の提出期限（括弧内は用紙による期限）
  - 模擬排水試料・底質試料：平成 30 年 9 月 6 日（8 月 30 日）
  - 模擬大気試料：平成 30 年 9 月 14 日（9 月 14 日）
- ・外れ値等の極端な分析結果への参加機関アンケート調査 平成 30 年 11 月 20 日
- ・調査結果（中間報告）の公表 平成 30 年 12 月 14 日
- ・調査結果報告書の公表 平成 31 年 2 月を予定

（平成 30 年度調査の参加機関及び回答機関数）

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	66	66	100
	市	59	59	100
民間機関		348	344	98.9
合計		473	469	99.2

#### 4. 調査の結果及び精度管理

##### （1）共通試料 1（模擬排水試料：金属等分析用）

###### ① 試料

カドミウム標準液、鉛標準液、ひ素標準液、鉄標準液、マンガン標準液、水銀標準液（化学分析用、以上いずれも化学分析用（JCSS）、1000 mg/L）、塩化メチル水銀(II)標準品（環境分析用）、塩化エチル水銀(II)（環境分析用）、トリポリリン酸ナトリウム（鹿、一級）、塩化ナトリウム（特級）、L-システイン（鹿、特級）、硝酸 1.38（特級）の所定量（一部、溶媒としてベンゼン・アセトン溶液を含む）を超純水に溶かして混合・均一化し、1000 mL ポリエチレン瓶に約 1000 mL を入れ、配布用試料とした。共通試料 1 は参加機関が各自で配布用試料を水で 20 倍希釈して作製することとした。

共通試料 1（模擬排水試料：金属等）の分析方法については、「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 年環境庁告示第 64 号。以下、「環告 64 号」という）に定める方法により分析することとした。ただし、アルキル水銀については、「水質汚濁に係る環境基準」（昭和 46 年環境庁告示第 59 号。以下、「環告 59 号」という）付表 2、もしくは実施要領に記載する方法により測定してもよいこととした。また、鉄については水道法で規定されている ICP-MS 法による測定も評価の対象とした。

分析対象項目の試料中濃度は、排水基準の値の 0.07（鉄、マンガン）～0.8 倍とした。アルキル水銀については排水基準の「検出されないこと」の値に概ね該当する、告示（昭和 49 年環告 64 号付表 3、もしくは昭和 46 年環告 59 号付表 2）に記載の定量限界（Hg 0.0005 mg/L）の 0.2 倍とした。

###### ② 結果

回答数はアルキル水銀を除き 356～395 となっており、マンガンの回答が最も多く、次いでカドミウムの回答が多かった。外れ値等を除いた室間精度 CV はアルキル水銀を除き 4.24～11.2%であり、全燐が最も良い室間精度 CV を示した。

以下に共通試料 1（模擬排水試料：金属等分析用）の調査結果を示す。

分析項目	回答数	外れ値等による棄却数 <sup>*1</sup>	平均値 (mg/L) <sup>*2</sup>	室間精度 CV%	設定値 (mg/L) (調製濃度)
カドミウム	387	31 (3)	0.00478	8.62	0.00500
鉛	384	20 (3)	0.0145	11.2	0.0150
ひ素	373	22	0.0802	7.23	0.0800
鉄	378	16	0.686	7.67	0.700
マンガン	395	14	0.487	6.47	0.500
総水銀	356	23	0.00110	8.74	0.00110
全燐	363	18	4.91	4.24	5.00

\*1: ( ) 内は ND とした回答数 (内数)。

\*2: 外れ値及び ND を除く。

#### 【参考】<sup>\*1</sup>

分析項目	回答数	外れ値等による棄却数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV%	設定値 (mg/L) (調製濃度)
アルキル水銀 <sup>*2</sup>	101	—	—	—	0.000100
メチル水銀	101	—	—	—	0.0000500
エチル水銀	101	—	—	—	0.0000500

\*1: アルキル水銀の排水基準は検出されないこととされ、0.0005 mg/L の定量限界が定められている。分析技術の進歩向上により、一部の分析機関においてはそれ以下の濃度の分析も可能となっている事を考え、本調査ではアルキル水銀については定量限界未満の試料を作製・配布し、その分析精度等について検討を行った。101 の分析機関から報告があり、その内 79 機関から、定量限界未満との回答があり、これは正しい測定と言える。

\*2: メチル水銀の平均値とエチル水銀の平均値を合計したものをアルキル水銀の測定値としている。

#### ・カドミウム

カドミウムの外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 0.00478 mg/L 及び 8.62% であった。分析方法は、ICP 質量分析法が最も多く、次に、ICP 発光分光分析法、電気加熱原子吸光分析法、フレイム原子吸光方法の順となった。分析方法別の平均値及び室間精度 CV の比較ではフレイム原子吸光法及び ICP 質量分析法に比べ、電気加熱原子吸光法及び ICP 発光分光分析法は室間精度が大きかった。

#### ・鉛

鉛の外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 0.0145 mg/L 及び 11.2% であった。分析方法は、ICP 質量分析法が最も多く、次に、ICP 発光分光分析法、電気加熱原子吸光分析法、フレイム原子吸光方法の順となった。分析方法別の平均値及び室間精度 CV の比較では、電気加熱原子吸光法と ICP 発光分光分析法で、他の 2 つの方法に比べ平均値がやや小さく、室間精度 CV は大きくなった。

#### ・ひ素

ひ素の外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 0.0802 mg/L 及び 7.23% であった。分析方法は、ICP 質量分析法が最も多く、次に、水素化物発生原子吸光法、水素化物発生 ICP 発光分光分析法の順で、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法は 2 回答のみであった。分析方法別の平均値及び室間精度 CV の比較では、ICP 質量分析法と、水素化物発生法の平均値に違いがあり、また、水素化物発生原子吸光法と水素化物発生 ICP 発光分光分析法、水素化物発生原子吸光法と ICP 質量分析法、水素化物発生 ICP 発光分光分析法と ICP 質量分析法との間に精度の違いが認められたが、いずれも 10% 未満であった。

#### ・鉄

鉄の外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 0.686 mg/L 及び 7.67% であった。分析方法は、ICP 発光分光分析法が最も多く、次に、ICP 質量分析法、フレイム原子吸光分析法、電気加熱原子吸光法の順となった。分析方法別の平均値及び室間精度 CV の比較では、ICP 発光分光分析法の平均値がやや小さかったものの、室間精度 CV は 5～8% 程度であった。

#### ・マンガン

マンガンの外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 0.487 mg/L 及び 6.47% であった。分析方法は、ICP 発光分光分析法が最も多く、次に、ICP 質量分析法、フレイム原子吸光分析法、電気

加熱原子吸光方法の順となった。分析方法別の平均値及び室間精度 CV の比較では、ICP 発光分光分析法の平均値がやや小さく、室間精度 CV は 5～7%程度であった。

・総水銀

総水銀の外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 0.00110 mg/L 及び 8.74%であった。分析方法は、ほとんどが還元気化原子吸光法 (329 回答) で、加熱気化原子吸光法は 3 回答と少なかった。分析方法別の平均値及び室間精度 CV には違いはなかった。

・アルキル水銀

設定濃度が告示(環告 59 号付表 2 及び環告 64 号付表 3)に記載されている定量限界 0.0005 mg/L の 0.2 倍であるため、告示に則った測定を行った場合、一般的には報告値は定量限界未満 (ND) となる。分析方法は 1 回答を除き全て告示に基づいたガスクロマトグラフ法 (GC-ECD) で、その内の 79 回答が ND とする回答であった。

一方で、定量限界未満ながら、分析法の高感度化を実現し、測定値を回答した機関が 21 あった。参考までに、この報告値を用いて平均値及び室間精度 CV を計算した結果ではアルキル水銀 (合算値、n=21) では 0.000212 mg/L 及び 104%、メチル水銀 (n=18) では 0.0000904 mg/L 及び 93.8%、エチル水銀 (n=15) では 0.0000725 mg/L 及び 91.9%であった。

・全燐

全燐の外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 4.91 mg/L 及び 4.24%であった。分析方法は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が最も多く、次に、流れ分析法、硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法の順となった。分析方法別の比較では、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と流れ分析法との間に平均値の違いが認められた。

## (2) 共通試料 2 (模擬大気試料：有害大気汚染物質分析用)

### ① 試料

#### ・試料ガスの調製

詳細項目 5 項目 (1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、トリクロロエチレン、ジクロロメタン) 及び参照項目 7 項目 (四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン) を含んだ混合ガスを原ガスとした。原ガスの作製は住友精化 (株) に依頼した。この原ガスを 2 工程の希釈作業を通じ、222 倍希釈し安定化させた調製ガスを作製した (15 L キャニスター、充填圧力 200 kPa)。原ガスの希釈作業は Entech4700 標準ガス自動精密希釈装置を用いた。それぞれのガス調製時には容器容量 6 L ごとに約 100  $\mu$ L の純水を添加した。

#### ・試料採取容器 (キャニスター) への充填

この調製ガスを参加機関が「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に従い十分に洗浄したうえで送付してきたキャニスター (6 L) に、窒素ガスで 45 倍に希釈し 150 kPa まで充填した上で返送した。充填作業は Entech4700 標準ガス自動精密希釈装置を用いた。なお、調製濃度は、各物質の全国における環境大気の濃度レベルと過去の本調査における濃度設定を検討したうえで設定した。

### ② 結果

共通試料 2 (模擬大気試料：有害大気汚染物質分析用) の調査結果を以下に示す。

分析項目		回答数	外れ値等による棄却数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) <sup>*1</sup>	室間精度 CV% <sup>*1</sup>	設定値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (調製濃度)
詳細項目	1,2-ジクロロエタン	72	1	0.164	16.5	0.158
	ベンゼン	72	1	0.824	12.0	0.812
	トルエン	70	2	5.76	14.0	5.75
	トリクロロエチレン	73	1	0.399	14.7	0.414
	ジクロロメタン	72	2	1.83	12.8	1.77
参照項目	四塩化炭素	43	1	0.570	19.6	0.599
	1,1,1-トリクロロエタン	39	2	0.257	17.0	0.262
	1,2-ジクロロプロパン	36	5	0.0452	26.4	0.0471
	1,1,2-トリクロロエタン	37	2	0.463	17.8	0.469
	テトラクロロエチレン	61	3	0.197	18.8	0.203
	塩化ビニルモノマー	59	3	0.0452	26.6	0.0483
	1,3-ブタジエン	62	1	0.140	17.5	0.147

\*1：外れ値等を除く

回答数は36～73に対して、外れ値は1～5であり、共通試料1及び2に比べると少ない結果となった。これは、試料採取容器（キャニスター）のみを分析方法として採用しており、かつ前処理工程が少ない方法のためこのような結果になっている事が考えられる。

外れ値を除いた平均濃度と設定濃度とのズレは、詳細項目、参照項目で6%以下であり、よく一致していた。

室間精度 CV については、参照項目の1,2-ジクロロプロパンと塩化ビニルモノマーが20%を超過していた。両化合物の設定濃度は、他の項目に比べて低かったことの影響が考えられた。室間精度 CV と設定濃度の関係においては、設定濃度が低いと室間精度 CV が悪化する傾向があった。

今年度の調査と同じ測定方法を対象にした平成26年度の調査で、項目としてはベンゼンとジクロロメタンが重複し、それらの設定濃度は今回とほぼ同じだった。これら2項目について2回の調査の正確度及び室間精度 CV に差はみられなかった。

### (3) 共通試料3（底質試料：PCB分析用）

底質試料中の PCB を測定対象（詳細項目）とし、総水銀とアルキル水銀を参照項目として測定対象とした（詳細な調査は実施せず、分析結果の報告のみとした）。

#### ① 試料

分析対象項目が測定可能な海底質を採取し、約50℃において乾燥後、夾雑物を除去した。その後、ふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化し、100 mL のガラス製の瓶に約60 g を入れたものとして、国立研究開発法人産業技術総合研究所より入手した試料を共通試料3とした。

#### ② 結果

共通試料3（底質試料：PCB分析用）の調査結果を分析法別に以下の表に示す。また総水銀（参照項目）及びアルキル水銀（参照項目）の結果も併せて以下に示す。

## (パックドカラム-ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD))

分析項目	回答数	外れ値等による棄却数	平均値 ( $\mu\text{g/kg}$ ) <sup>*1</sup>	室間精度 CV% <sup>*1</sup>
塩化ビフェニル	0	—	—	—
二塩化ビフェニル	10	0	5.41	58.0
三塩化ビフェニル	12	0	25.7	49.7
四塩化ビフェニル	12	0	27.8	47.5
五塩化ビフェニル	12	2	17.4	46.8
六塩化ビフェニル	12	0	8.47	55.2
七塩化ビフェニル	12	1	5.54	51.9
八塩化ビフェニル	10	0	1.21	57.3
九塩化ビフェニル	2	0	0.0880	—
十塩化ビフェニル	0	—	—	—
総 PCB	83	7	88.1	44.8

\*1: 外れ値等を除く

## (キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD))

分析項目	回答数	外れ値等による棄却数	平均値 ( $\mu\text{g/kg}$ ) <sup>*1</sup>	室間精度 CV% <sup>*1</sup>
塩化ビフェニル	0	—	—	—
二塩化ビフェニル	6	1	4.28	101
三塩化ビフェニル	7	1	10.2	31.7
四塩化ビフェニル	7	1	18.2	66.1
五塩化ビフェニル	7	1	15.6	29.5
六塩化ビフェニル	7	1	9.89	21.7
七塩化ビフェニル	7	1	8.15	26.5
八塩化ビフェニル	5	1	1.56	29.1
九塩化ビフェニル	5	2	0.0876	62.1
十塩化ビフェニル	0	—	—	—
総 PCB	43	4	76.9	42.5

\*1: 外れ値等を除く

## (キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法 (GC/HRMS))

分析項目	回答数	外れ値等による棄却数	平均値 ( $\mu\text{g/kg}$ ) <sup>*1</sup>	室間精度 CV% <sup>*1</sup>
塩化ビフェニル	6	1	0.411	34.7
二塩化ビフェニル	6	1	2.36	21.5
三塩化ビフェニル	6	1	12.8	22.6
四塩化ビフェニル	6	1	29.2	10.3
五塩化ビフェニル	6	1	17.4	10.7
六塩化ビフェニル	6	1	12.4	13.4
七塩化ビフェニル	6	1	8.64	18.7
八塩化ビフェニル	6	1	2.25	8.69
九塩化ビフェニル	6	1	0.213	6.16
十塩化ビフェニル	6	1	0.160	13.9
総 PCB	6	1	85.8	9.15

\*1: 外れ値等を除く

## (参照項目)

分析項目 (参照項目)	回答数	外れ値等による棄却数	平均値 (mg/kg)* <sup>1</sup>	室間精度 CV%
総水銀	72	7	0.489	11.5
アルキル水銀	23	—	—	—
メチル水銀	23	—	—	—
エチル水銀	23	—	—	—

\*1: 外れ値等を除く

参加機関の回答数は総 PCB で 134 機関、総水銀で 72 機関、アルキル水銀で 23 機関であった。Grubbs 検定及び平均値の 0.113 倍以下で棄却した後の回答数は総 PCB で 122、総水銀で 65、アルキル水銀で 3 となった。外れ値等を除いた平均値及び室間精度 CV は総 PCB で 84.5  $\mu$ g/kg 及び 43.2%、総水銀で 0.489 mg/kg 及び 11.5%であった。アルキル水銀では、検出例が 3 回答と少なく、かつ、8 割以上の回答が検出下限未満であることから統計的な解析を行っていない。なお、PCB の同族体は ECD 法での分離が難しいため参考情報とした。

### ・PCB

分析方法（測定操作）は、パックドカラム-ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD) が最も多く、次にキャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD)、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法 (GC/HRMS)、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法 (GC/QMS) の順となった。総 PCB における室間精度 CV は、パックドカラム-ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD)、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD) でそれぞれ 44.8%、42.5%と大きく、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法 (GC/HRMS) で 9.15%であった。キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法 (GC/QMS) は回答数が少なかった (MS/MS 及び NCI-MS による各 1 回答) ため、室間精度 CV の確認は行っていない。

GC/ECD は底質暫定除去基準 10ppm(10000  $\mu$ g/kg) 程度の高濃度試料を対象として規定された分析法であり、今回の室間精度 CV の大きさは、同方法による環境中低濃度試料を分析対象とした場合の難しさを示している。

同族体毎分析値の室間精度 CV は、パックドカラム-ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD) とキャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD) でそれぞれ 46.8~58.0%、21.7~101%であり、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法 (GC/HRMS) で 6.16~34.7%であった。

底質調査方法における GC/ECD では同族体毎（パックドカラム）または異性体毎（キャピラリーカラム）に溶出順位を割り当てているが、GC/QMS、GC/HRMS と比較して

- ①ピーク分離能が低い（パックドカラム）
- ②塩素数が異なる異性体ピークの重なりは分離できない
- ③測定対象が二塩化～九塩化ビフェニルに限定される

などの理由で同族体毎分析値の精度が低いと考えられる。

分析方法（抽出操作）は、アルカリ分解、ソックスレー抽出、高速溶媒抽出、アセトン振とうの順であった。

### ・総水銀（参照項目）

分析方法は硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム法分解法が最も多く、次に硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解法、その他の順となっており、硝酸・塩化ナトリウム分解法の報告はなかった。分析方法別の平均値に違いはなかったが、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法で室間精度 CV が 21.3%と高い結果となった。

### ・アルキル水銀（参照項目）

分析方法は GC-ECD 法のみであり、また検出数が少なかったことから、分析方法別の平均値及び室間精度 CV の確認は行わなかった。なお、ND と回答した機関数はアルキル水銀で 20 機関、メチル水銀で 20 機関、エチル水銀で 23 機関であった。

## 5. 総評

### (1) 模擬排水試料（金属等）

#### ① カドミウム、鉛、鉄、マンガン

測定対象元素は低濃度、マトリックスは高濃度である試料にもかかわらず室間精度 CV が全般に 10%以下と小さく、全体として良い結果であった。分析に際してマトリックスの影響をどう取り除くかという課題はこれまでと同様であったが、高感度で大きな希釈度の測定が可能な ICP 質量分析法の採用が増えたこと、また、ICP 発光分光分析法でも内標準法により一定の精度で定量できたことが全体の精度の向上につながったと思われる。

計算ミス、記載ミスについては今回も見られ、確認作業を確実にを行う必要がある。

## ② ひ素

ICP 質量分析法で分析する回答が多くなり、水素化物発生原子吸光法(過去では一番多かった方法)の 2 倍以上、これまでの本調査で最も多い割合を占めた。

しかし、ICP 質量分析法ではわずかながら調製濃度より高い値となり、水素化物発生法(原子吸光法、ICP 発光分光分析法)との違いがみられ、共存する塩化物イオンからのスペクトル干渉が必ずしも確実に除去できていないことを疑わせる結果が含まれていた可能性が考えられた。今後、コリジョン・リアクションセルでは、より適切な操作が望まれる。

水素化物発生法では、原子吸光法と ICP 発光分光分析法に違いはみられなかったが、小さい値の外れ値が多くみられ、調製濃度より若干低い値となった。一般的に知られているように水素化物発生法では操作により低値になる傾向があり、適切な前処理の実施や適切な予備還元の実施等が重要と考えられる。

## ③ 総水銀

水銀を対象とした調査では、水質試料は平成 12 年度と今年度で行われた。12 年度(室間精度 CV 15.8%)と今年度の結果(室間精度 CV 8.74%)を比較すると、室間精度は低くなっており装置性能や分析技術の向上が図られたと推測されるが、それ以外の要因として設定した水銀濃度が平成 12 年度よりも約 1.7 倍高いことも、ばらつきが少なくなった要因の一つとして考えられる。

分析方法は還元気化原子吸光法が回答数の 98.8%を占めており、環境庁告示 64 号(59 号と同等の方法)を推奨したためと考えられる。回答数は 356 で外れ値など棄却した回答数は 23 回答で棄却率 6.4%であった。棄却された主な原因は、前処理時の希釈倍率などの計算の誤り、検量線範囲や高値の定量下限の問題、前処理の還元や酸化分解処理の不十分さ、測定装置の不備であった。

総水銀の正確な分析のためには、最初に分析手順の確認とそれに応じた希釈倍率なども含む計算方法を確認する必要がある。また、操作や器具による汚染の抑制、測定装置の整備、定量に適した検量線範囲、定量下限値、分析用試料量、前処理時の添加試薬量や加熱温度も注意を払う必要がある。

## ④ アルキル水銀

アルキル水銀の排水基準は検出されないこととされ、0.0005 mg/L の定量限界が定められている。分析技術の進歩・向上により、一部の分析機関においてはそれ以下の濃度の分析も可能となっている事を踏まえ、本調査ではアルキル水銀については定量限界未満の試料を作成・配布し、その分析精度等について検討を行った。その結果、約 8 割の機関から定量限界未満との回答があったが、これは正しい測定・報告である。

一方で、定量限界未満ながら、分析法の高感度化を実現し、測定値を回答した機関が 2 割あった。

今回の調査では定められている定量限界値未満での測定となった事から、外れ値アンケート等の詳細な解析は実施しなかった。今後、基準値が「検出されないこと」となっている項目の濃度設定に当たってはその報告下限値に留意する必要がある。

## ⑤ 全燐

全体としては平均値と調製濃度はよく一致しており、室間精度(CV)も良好であったが、流れ分析法では低値となる傾向が見られた。流れ分析法はペルオキシ二硫酸カリウム分解法と同様の原理に基づき、有機物分解から吸光度の測定を装置内で一連に操作する方法であるために、標準液等を用いた分解率(回収率)の確認や繰り返し性(CV)の確認が重要であるが、その実施率は低く、流れ分析法を採用するすべての機関で定期的に実施されることが望まれる。

## (2) 模擬大気試料 (VOC)

### ① 詳細項目

1) 1,2-ジクロロエタンは過去3回の調査で対象項目とされており(室間精度 CV 13.7%~20.1%)、今年度調査(室間精度 CV 16.5%)は平成26年度に引き続き良好な結果であった。

2) ベンゼンは過去の8回の調査(室間精度 CV 12.7%~25.0%)の中で、室間精度が最も良好な結果(室間精度 CV 12.0%)となり、試験を重ねるごとに精度の向上がみられている。

3) トルエンは過去4回の調査(室間精度 CV 11.4%~16.5%)に対し、室間精度は CV 14.0%と同程度で良好であった。

4) トリクロロエチレンは過去6回の調査(室間精度 CV 16.3%~23.5%)に対して、室間精度 CV が 14.7%と最も良好であった。

5) ジクロロメタンは過去8回の調査(室間精度 CV 13.0%~29.5%)に対して、室間精度 CV が 12.8%と最も良好であり、調査を重ねるごとに改善される傾向がみられた。全体的に平均値は概ね設定値に一致しており、良好であった。

### ② 参照項目

室間精度 CV は塩化ビニルモノマー(室間精度 CV 26.6%)と1,2-ジクロロプロパン(室間精度 CV 26.4%)を除いた5物質の室間精度 CV は 17.0%~19.6%で良好であった。平均値と設定濃度の比は 93.6~98.7%で良好であった。

本分析法は、複雑な前処理操作がなく、キャニスター中の試料ガスの一定量を GC/MS に導入するだけの操作であることが、精度が良好な一因であると考えられた。また、本法における唯一の前処理操作といえる希釈操作を3分2程度の機関が行っていなかったため、さらに精度が向上したと推察される。精確さを保つため、標準ガスの適切な調製、試料濃度に応じた検量線の濃度範囲と間隔の設定、分離カラム、濃縮部を含めた分析装置の管理と動作確認、キャニスターのブランク管理と回収試験の実施、分析から結果報告までのプロセス確認等を継続して実施し、併せて計算ミスや転記ミスを防ぐ精度管理体制を整備・運用することが望まれる。

## (3) 底質試料 (PCB)

### ① 詳細項目 (PCB)

測定操作別の結果としては、パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)での室間精度 CV (44.8%)に比べて、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD) (42.5%)は同等の室間精度 CV であったが、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS) (9.15%)において良好な室間精度 CV が得られている。昭和59年の調査で用いられたパックドカラム-GC/ECDでの室間精度 (43.4~52.2%)と比較するなら、今年度のパックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)での室間精度 CV (44.8%)と同様の値であった。

要因別の解析では、上記の測定操作の他に、分析に要した日数、抽出操作、クリーンアップ操作、スパイク(サロゲート及びシリンジスパイク)添加の有無、標準物質の種類(KC-300~KC-600の混合物、1~10塩素化合物を各ひとつ以上含む混合物)、定量方法(絶対検量線法、内標準法)により、室間精度 CV に違いがみられた。しかし、これらの違いは、上記に示した測定操作を反映した結果であった。

また、外れ値等となった結果の原因は、「記入間違い」、「計算間違い」が主であった。これらは分析結果の確定作業を慎重に行うことによって、回避することができる。具体的には、確認体制等の内部精度管理を整えることにより、間違い等に気づき、大部分の改善は可能になると考えられる。

### ② 参照項目(総水銀、アルキル水銀)

総水銀については、主な棄却原因は乾燥減量値の誤り、高い定量下限値、原子吸光測定条件の不備であった。分析時の注意点は、水試料の総水銀分析と同様に、分析手順の確認とそれに応じた希釈倍率なども含む計算方法を確認する必要がある。また、操作や器具による汚染の抑制、測定装置の整備、定量に適した検量線範囲、定量下限値、分析用試料量、前処理時の添加試薬量や加熱温度も注意・確認する必要がある。この他には、固体試料特有の乾燥減量値による補正計算

も、残量値との取り違いや乾燥減量測定の誤りにも注意する必要がある。

アルキル水銀については検出数が少なかったことから、今回は分析方法別の平均値及び室間精度 CV の確認は行わなかった。実試料を用いる場合、国内ではアルキル水銀が検出される底質試料はまれであると考えられ、今後の課題として標準物質を添加した試料を配布する等の検討が必要と考えられた。