

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究年度終了報告書

家庭用品中有害物質の試験法及び基準に関する研究

家庭用品中の溶剤試験法に関する研究

研究分担者 河上 強志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長  
研究協力者 菅谷 なえ子 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課 専門研究員

要旨

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」における溶剤 3 種（メタノール[MeOH]、トリクロロエチレン[TCE]、テトラクロロエチレン[PCE]）の試験法について対象 3 物質に加え、その他の揮発性有機化合物も同時分析可能なヘッドスペース/ガスクロマトグラフ質量分析（HS/GC-MS）法を開発した。本年度は対象 3 物質（MeOH、TCE 及び PCE）を基準値又はその 1/10 濃度含有するエアゾル試料を作製し、妥当性評価試験を実施した。それらの試料には、妨害物質として存在する可能性のある揮発性有機化合物も添加した。この試料を HS/GC-MS 法で分析した結果、対象 3 物質とその他の揮発性有機化合物とは十分に分離されること、作製した試料のボトル間差を評価し、ばらつきが少なく妥当性評価試験用として問題ないことを確認した。また、捕集時のノズル種類の影響を検討した結果、ノズル種類による回収率への影響はほとんどないと考えられた。さらに、試料捕集から採取・溶解までの時間による影響を検討した結果、採取・溶解までの時間が長くなると回収率が高くなることから、試料溶液中に含まれる噴射剤であるジメチルエーテルを十分に除去する必要があると考えられた。作製した試料を用いて 7 機関で妥当性評価試験を実施したところ、真度について TCE 及び PCE の基準値の 1/10 濃度試料で 1 機関のみ 120%をわずかに超えたものの、その他の機関では 70~120%の範囲であった。また、各機関における併行精度 ( $RSD_r$ ) は 10%を下回っていた。さらに、室間精度 ( $RSD_R$ ) も 15%を下回っており、室内精度についても十分に確保されていた。以上から、本法は改正試験法として有効であると考えられた。

A. 研究目的

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（家庭用品規制法）施行規則<sup>1)</sup>では、メタノール（MeOH）は昭和 57 年、

トリクロロエチレン（TCE）及びテトラクロロエチレン（PCE）は昭和 58 年の法律制定当時から試験法が改正されていない。現行試験法ではこれらの対象物質と夾雑

物質との分離が困難との報告<sup>2-6)</sup>及び家庭用品から未規制の有害な揮発性有機化合物(VOCs)の検出が報告<sup>7-9)</sup>されており、現在の分析水準に合わせた精度の高い試験法への改正並びに有害なVOCsを含めた一斉分析法の開発が求められている。

本分担研究では、平成30年度までに家庭用品規制法における対象3物質(MeOH、TCE、PCE)及び未規制のVOCsをヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計(HS/GC-MS)で一斉分析する方法を開発した。本年度は、対象3物質と妨害物質として存在する可能性のある揮発性有機化合物を既知濃度添加したエアゾル試料を作製し、試料の捕集方法の検討及び開発した試験法の妥当性評価を行ったので報告する。

## B. 研究方法

### B1-1. 妥当評価実施機関

国立医薬品食品衛生研究所、横浜市衛生研究所、神奈川県衛生研究所、独立地方研究開発法人大阪健康安全基盤研究所、東京都健康安全研究センター、堺市衛生研究所の6機関で実施した。なお、国立医薬品食品衛生研究所では、2名の分析者が分析機器、対象試料及び試薬類を全て別として、それぞれ分析を実施した。そのため、実施機関数は7機関として扱った(機関①~⑦)。

### B1-1. 試料及び試薬類

昨年度まで、エアゾル製の塗料及び消臭芳香剤について、添加回収試験を行った。今年度は、繊維用シミ抜き剤についてエアゾル製品1検体及び非エアゾル製品

9検体を対象に添加回収試験を実施した。

妥当性評価試料として、対象3物質が基準値濃度の試料A及び基準値濃度の1/10の試料Bの2種類のエアゾル試料を作製した(表1)。また、目的物質以外に、妨害物質として存在する可能性のある揮発性有機化合物も、表1の通り含有させた。試料はアセトンバランスとして100%とし、噴射剤にはジメチルエーテル(DME)を用いた。各機関には試料A及びBそれぞれ2本ずつ送付し、各機関では各試料について1本を分析に使用した。

GC-MS分析の標準品にはシグマアルドリッチジャパン社製のMeOH、TCE及びPCEを、内部標準物質にはCambridge Isotope Laboratories製のMeOH-d<sub>3</sub>及びTCE-dを用いた。標準品及び試料の溶解及び希釈には関東化学製残留溶媒試験用の乳酸エチル(EL)を用いた。ただし、機関③のみ関東化学製特級試薬の乳酸エチルを試験に用いた。

### B1-2. 装置及び分析条件

各分析機関におけるHS/GC-MS条件を表2に示した。HSサンプラーについて、4機関で専用サンプラー(機関①、⑤、⑥、⑦)を用い、3機関(機関②、③、④)でシリンジ注入する複合型サンプラーを使用していた。また、機関⑦ではサンプラーと分析カラムとを直接接続し分析した。各物質の保持時間(機関①)、定量及び定性イオンを表3に示した。

## B2. 試験方法

### B2-1. 標準溶液の調製

混合標準液(0.1%PCE、0.1%TCE及び

5%MeOH) を EL にて調製し、その溶液を EL で 50 倍、100 倍、500 倍、1000 倍、2000 倍に希釈し、検量線用標準溶液を正確に調製した。各濃度の検量線用標準液の 5 mL をヘッドスペースバイアルに正確に採り、EL で調製した混合内部標準液 (0.1%TCE-d 及び 5%MeOH-d<sub>3</sub>) 50 µL を加えて PTFE/シリコンセプタム付きアルミキャップで密栓した。

## B2-2. 試料溶液の調製

現行試験法に従い、200 mL 三角フラスコを氷冷し、エアゾル試料の内容物をプラスチックノズルにてフラスコ内に噴射させ捕集した。捕集試料 0.50 g を正確に量り採り EL で 50 mL とし、この溶解溶液 5 mL をヘッドスペースバイアルに正確に採り、混合内部標準液 (0.1%TCE-d 及び 5%MeOH-d<sub>3</sub>) 50 µL を加えて PTFE/シリコンセプタム付きアルミキャップで密栓した。分析法のフローを図 1 に示した。妥当性評価試験以外はすべて機関①にて実施した。

妥当性評価試験試料の確認では、試料 A 及び B をランダムに 4 ボトル (A-1~4、B-1~4) ずつ選定し、現行試験法に従って試料捕集し HS/GC-MS 法で分析した。試料捕集時のノズル種類の影響を評価するために、金属ノズル、プラスチックノズル及びノズル無しの 3 種類の条件を検討した。各ノズルの写真を図 2 に示す。その際、試料 B について試料捕集を 1 回、試料採取・溶解を捕集操作につき 1 回行い、溶解溶液 1 つにつき試料溶液を 4 つ調製した。

試料捕集から採取・溶解までの時間の影響の検討では、試料 A を用いて試料捕集を 1 回行い、捕集試料について 1.5、5、

10、15 分後に試料採取・溶解を 1 回ずつ行い、各溶解溶液につき試料溶液を 4 つ調製した。

妥当性評価試験では、各濃度 1 本のエアゾル試料について試料捕集を 4 回行い、各捕集操作につき採取・溶解を 1 回行い、溶解溶液 1 つにつき試料溶液を 1 つ調製した。

## C. 結果及び考察

### C1. 繊維用シミ抜き剤における添加回収試験及び妥当性評価試験試料の確認

繊維用シミ抜き剤を対象に添加回収試験を実施したところ、問題なく目的物質が測定できることを確認した (データ非掲載)。また、妥当性評価試験用に作製したエアゾル試料を HS/GC-MS 法で分析した結果、対象 3 物質と添加したその他の揮発性有機化合物は十分に分離することが確認できた (図 3)。

試料 A 及び B をランダムに 4 ボトルずつ選定し、現行試験法に従い試料捕集し HS/GC-MS 法で分析した結果、ボトル間の濃度差はほとんどなく、作製試料は妥当性評価試験に十分に用いることができることが確認された (表 4)。また、平均回収率は MeOH で 88~94%、TCE で 95~99%、PCE で 98~100%と良好であったことから、現行の試験法の捕集操作で精度よく分析できることが確認された。

### C2. 試料捕集時のノズル種類の影響

試料 B-1 について金属ノズル、プラスチックノズル及びノズルなしの 3 種類の条件で捕集操作を行い分析した結果、平均回収率は MeOH で 84~86%、TCE で 100%、PCE で 96~100%といずれも良好で

あった(表 5)。以上の結果からノズルの種類による回収率への影響はほとんどないと考えられた。そこで、以降の実験は全てプラスチックノズルを使用した。

### C3. 試料捕集から採取・溶解までの時間による影響

試料 A-3 を試料捕集から採取・溶解までの時間を 1.5、5、10、15 分と変えて分析した結果、回収率は MeOH で 86%(1.5 分)から 98%(15 分)と徐々に高くなり、TCE 及び PCE では 91 及び 92%(1.5 分)、95 及び 97%(5 分)と徐々に高くなった後、10 分で両物質とも 100%に達した。以上の結果から試料捕集から採取・溶解までの時間が回収率に影響することが確認され、採取・溶解までの時間が長くなると回収率が高くなることから、噴射剤である DME の試料溶液中の残留量が回収率に影響するものと推察された(表 6)。

### C4. 妥当性評価試験結果

各機関検量線については良好な直線性を示した機関と、2 次曲線化した機関とがあった。これは、測定に用いた GC-MS 装置の違い及びその装置状態が影響していると考えられた。今回は、各機関でそれぞれ適切な検量線を用いて定量した。機関②の検量線を代表例として示した(図 4)。

各機関の繰り返し 4 回分析における各分析値及び回収率を表 7 に示した。また、それぞれの平均値を図 5 に示した。ここで、図 5 の平均値は真度を意味している。また、各機関の各試験における併行精度 ( $RSD_r$ ) 並びに各試験の室間精度 ( $RSD_R$ ) を表 8 に示した。

MeOH では、回収率は試料 A で

73~102%、試料 B で 73~103%を示した。このうち、機関③では試料 B の繰り返し 4 回測定 of 全て、機関④で試料 A 及び B の繰り返し 4 回測定中 1 回で 80%を下回った。TCE では、回収率は試料 A で 77~110%、試料 B で 83~126%を示した。このうち、機関④で試料 A の繰り返し 4 回測定中 1 回で 80%を下回り、機関⑤で試料 B の繰り返し 4 回中 2 回で 120%を超えた。PCE では、回収率は試料 A で 77~121%、試料 B で 77~131%を示した。このうち、機関③で試料 A 及び B の繰り返し 4 回測定中 3 及び 2 回、機関④で試料 A の繰り返し 4 回中 1 回でそれぞれ 80%を下回り、機関⑤で試料 A 及び B の繰り返し 4 回中 1 回及び全てで 120%を超えた。機関③では、MeOH、TCE 及び PCE のどの試料についても、全体的に他の機関よりも低い傾向を示した。これは、前述したように試料捕集後に DME 除去が不十分な場合には、回収率が低下することが確認されている。そのため、機関③では DME の除去操作がやや不十分であったと推察された。また、機関④についても、各化合物の回収率が試料 A-2 及び試料 B-2 で他の試料よりもやや低いため、機関③と同じくこれらの試料での DME の除去が不十分であったと考えられた。一方、機関⑤では TCE 及び PCE について、他の機関よりもやや高い回収率を示した。MeOH についてはそのような傾向を示していないことから、試料調製の影響ではないと考えられた。そこで、HS 条件を比較すると、専用サンプラーを使用している機関のうち、機関⑤ではループ及びトランスファー温度が他よりも低く設定されてい

た。そのため、試料溶液の一部が凝集し、定量値に影響を与えた可能性が考えられた。

本研究における妥当性評価試験の結果を厚生労働省の「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」<sup>10)</sup>で示された基準（真度 70~120%、 $RSD_r$  10%未満、室内精度 15%未満）で検討した。このガイドラインでは分析の繰り返し回数を 5 回以上としているが、本研究では 4 回の繰り返し分析の結果で検討した。各機関の真度（平均回収率）は、機関⑤の試料 B における TCE 及び PCE が 122%及び 128%わずかに外れたものの、その他の 6 機関では全て基準を満たしており（図 5）。試験法全体としては真度に問題ないと考えられた。次に、各機関における  $RSD_r$  についてみると、MeOH で 0.38~7.7%、TCE で 1.0~7.8%、PCE で 1.7~7.7%と各試験において 10%を下回っており、試験法は十分な再現性を有していることが確認できた。室内精度については、今回の試験では各機関において求めている。一般的に理化学試験において、室内精度よりも  $RSD_R$  のほうが値のばらつきが大きいとされていること、先のガイドラインの Q&A<sup>11)</sup>において  $RSD_R$  が室内精度の目標を満たしていれば、室内精度も目標を満たしていると判断してよいとされている。そこで、 $RSD_R$  により室内精度を評価した。表 8 に示した通り、試験全体の  $RSD_R$  は 8.0~14%の範囲を示し、目標である 15%を下回ったことから、試験法は室内精度も十分に確保されていると確認できた。以上から、本法は改正試験法として有効であると考えられた。

## D. まとめ

妥当性評価試料として、対象 3 物質 (MeOH、TCE 及び PCE) を基準値又はその 1/10 濃度含有するエアゾル試料を作製した。それらの試料には、妨害物質として存在する可能性のある揮発性有機化合物も添加した。この試料を HS/GC-MS 法で分析した結果、対象 3 物質とその他の揮発性有機化合物とは十分に分離されることが確認できた。始めに作製した試料のボトル間差を評価し、ばらつきが少なく妥当性評価試験用として問題ないことを確認した。また、捕集時のノズル種類の影響を検討した結果、ノズル種類による回収率への影響はほとんどないと考えられた。さらに、試料捕集から採取・溶解までの時間による影響を検討した結果、採取・溶解までの時間が長くなると回収率が高くなることから、試料溶液中に含まれる噴射剤 (DME) を十分に除去する必要があると考えられた。作製した試料を用いて 7 機関で妥当性評価試験を実施したところ、真度について TCE 及び PCE の基準値の 1/10 濃度試料で 1 機関のみ 120%をわずかに超えたものの、その他の機関では 70~120%の範囲であった。また、各機関における  $RSD_r$  は 10%を下回っていた。さらに、 $RSD_R$  も 15%を下回っており、室内精度についても十分に確保されていた。以上から、本法は改正試験法として有効であると考えられた。

## E. 研究発表

### E1. 論文発表

- 1) Sugaya N., Takahashi M., Sakurai K., Tahara M., Kawakami T., Headspace GC/MS analysis of residual solvents in

dietary supplements, cosmetics, and household products using ethyl lactate as a dissolution medium, J. AOAC Int., in press

## E.2 学会発表

- 1) 菅谷なえ子, 田原麻衣子, 河上強志, 家庭用品規制法における溶剤 3 種の試験法について—試験法改正に向けた妥当性評価試料の検討—, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)

## F. 知的所有権の取得状況

4. 特許取得  
なし
5. 実用新案登録  
なし
6. その他  
なし

## G. 引用文献

- 1) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則, 昭和四十九年厚生省令第三十四号
- 2) 佐藤真由美, 萩原彩子, 石井崇司, 小室道彦, 大曾根圭子 エアゾル製品中に含まれるメタノールの疑義事例に関する検討, 茨城衛生研究所年報, 53, 69-72, 2015
- 3) 山本 淳, 肥塚加奈江, 石井 学, 山辺真一 家庭用エアゾル製品中のメタノール分析における疑義事例の確認法の検討, 岡山県環境保健センター年報, 33, 141-143, 2009
- 4) 田邊英子, 肥塚加奈江, 山本 淳, 北村雅美, 山辺真一, 今中雅章 有害物質を含有する家庭用品の検査における疑

- 義事例, 岡山県環境保健センター年報, 31, 143-147, 2007
- 5) 伊藤裕子, 三上栄一, 大野勉, 早川順子 家庭用エアゾル製品中のメタノール分析における妨害物質とヘッドスペースガスクロマトグラフィー法の検討, 衛生化学, 42, 384-353, 1996
- 6) 中島重人, 岩間雅彦, 青山大器, 大野浩之, 鈴木昌子, 山本勝彦 家庭用エアゾル製品中のメタノール分析法における妨害物質について, 名古屋市衛生研究所報, 39, 24-26, 1993
- 7) 森謙一郎, 中村義昭, 金子正美, 観照雄, 中村弘 ドライスペース法による防水エアゾル製品中の 1,1,1-トリクロロエタン及びその安定剤の同時分析, 衛生化学, 39, 317-323, 1993
- 8) 森謙一郎, 中村義昭, 金子正美, 観照雄, 雨宮敬, 鈴木助治, 中村弘 家庭用エアゾル製品中の 1,1,1-トリクロロエタン及び 1,4-ジオキサンの分析, 衛生化学, 38, 511-516, 1992
- 9) 五十嵐良明, 加庭正昭, 小嶋茂雄, 中村晃忠, 有機溶剤を含む家庭用品中のベンゼンの分析, 衛生化学, 36, 516-524, 1990
- 10) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について (食安発 1224 第 1 号), [https://www.mhlw.go.jp/web/t\\_doc?dataId=00tb6662&dataType=1&pageNo=1](https://www.mhlw.go.jp/web/t_doc?dataId=00tb6662&dataType=1&pageNo=1)
- 11) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長 食品中に残留する農薬等

に関する試験法の妥当性評価ガイドラインに関する質疑応答集（Q&A）について、

<https://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iy>

[aku/syoku-anzen/zanryu3/dl/111208-1.pdf](#)

表1. 妥当性評価用エアゾール製品試料中の各物質濃度及び購入先<sup>a</sup>

物質名	設定濃度 (w/w%)		購入先 <sup>b</sup>
	試料A	試料B	
メタノール	5.0	0.5	Sigma
トリクロロエチレン	0.10	0.01	Wako
テトラクロロエチレン	0.10	0.01	Wako
アセトン	48	52	Kanto
メチルイソブチルケトン	5.0	5.0	TCI
酢酸イソブチル	5.0	5.0	TCI
酢酸 n-ブチル	5.0	5.0	TCI
酢酸エチル	5.0	5.0	Kanto
メチルエチルケトン	5.0	5.0	TCI
エタノール	5.0	5.0	Kanto
1-プロパノール	5.0	5.0	TCI
2-プロパノール	5.0	5.0	Kanto
1-ブタノール	5.0	5.0	Wako
メチルシクロヘキサン	1.0	1.0	TCI
イソブタノール	1.0	1.0	TCI
			LC/MS用
			分光分析用

<sup>a</sup>アセトンで全体の調製を実施

<sup>b</sup>Sigma: シグマアルドリッチジャパン、Wako: 富士フイルム和光純薬、Kanto: 関東化学、TCI: 東京化成工業



表 2. 各機関におけるHS/GC-MS条件

	機関①	機関②	機関③	機関④	機関⑤	機関⑥	機関⑦
<b>Head space sampler</b>	S-trap HS (JEOL)	TriPlus RSH (ThermoFisher Scientific)	TriPlus HS (ThermoFisher Scientific)	Agilent GC Sampler 80 (Agilent technologies)	7697A (Agilent technologies)	7697A (Agilent technologies)	Tubo Matrix 40 (Perkin Elmer)
Heating temperature	30°C	30°C	40°C	30°C	40°C	45°C	45°C
Heating time	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min
Sampling volume	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL
Loop temperature	100°C	—	—	—	60°C	100°C	100°C
Transfer line temperature	160°C	—	—	—	70°C	160°C	150°C
Syringe temperature	— <sup>a</sup>	50°C	50°C	60°C	—	—	—
<b>Gas chromatograph</b>	7890B (Agilent technologies)	Trace 1310 (ThermoFisher Scientific)	TraceGC Ultra (ThermoFisher Scientific)	7890 (Agilent technologies)	7890B (Agilent technologies)	7890B (Agilent technologies)	GC-2010 (Shimadzu)
Injector temperature	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C	—
Injection mode	Split (1:5)	Split (1:10)	Split (1:20)	Split (1:10)	Split (1:10)	Split (1:20)	Direct injection
Column	Rx-624Sil MS (Restek)	Rx-624Sil MS (Restek)	Rx-624Sil MS (Restek)	DB-624U (Agilent technologies)	Rx-624Sil MS (Restek)	Rx-624Sil MS (Restek)	Rx-624Sil MS (Restek)
	60 m×0.32 mm, 1.8 µm	60 m×0.32 mm, 1.8 µm	60 m×0.32 mm, 1.8 µm	60 m×0.32 mm, 1.8 µm	60 m×0.32 mm, 1.8 µm	60 m×0.32 mm, 1.8 µm	60 m×0.32 mm, 1.8 µm
Oven program	35°C (5 min hold) -5°C/min-120°C - 35°C (5 min hold) -5°C/min-200°C (10 min hold) 20°C/min-200°C (5 min hold)	35°C (5 min hold) -5°C/min-120°C - 35°C (5 min hold) -5°C/min-200°C (10 min hold) 20°C/min-200°C (10 min hold)	35°C (5 min hold) -5°C/min-120°C - 35°C (5 min hold) -5°C/min-200°C (10 min hold) 20°C/min-200°C (10 min hold)	30°C (5 min hold) -5°C/min-120°C - 35°C (5 min hold) -5°C/min-200°C (10 min hold) 20°C/min-200°C (10 min hold)	35°C (5 min hold) -5°C/min-120°C - 35°C (5 min hold) -5°C/min-200°C (10 min hold) 20°C/min-200°C (10 min hold)	35°C (5 min hold) -5°C/min-120°C - 35°C (5 min hold) -5°C/min-200°C (10 min hold) 20°C/min-200°C (10 min hold)	40°C (5 min hold) -4°C/min-80°C - 10°C/min-200°C (3 min hold)
Carrier gas	He (2 mL/min) Constant flow	He (2 mL/min) Constant flow	He (2 mL/min) Constant flow	He (2 mL/min) Constant flow	He (2 mL/min) Constant flow	He (2 mL/min) Constant flow	He (101 kPa) Constant pressure
Transfer line temperature	200°C	200°C	200°C	240°C	200°C	200°C	200°C
<b>Mass spectrometer</b>	5977B (Agilent technologies)	ISQ 7000 (ThermoFisher Scientific)	TSQ Quantam XLS (ThermoFisher Scientific)	5977A (Agilent technologies)	5977A (Agilent technologies)	5977B (Agilent technologies)	QP-2010 (Shimadzu)
Ion source temperature	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	220°C
Ionization	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)

<sup>a</sup> Not set

表3. 各物質の保持時間、定量及び定性イオン

	保持時間 (分) <sup>a</sup>	定量イオン (m/z)	定性イオン (m/z)
MeOH	4.60	31	32
MeOH-d <sub>3</sub>	4.60	33	35
TCE	15.33	130	95
PCE	19.96	166	164
TCE-d	15.33	131	96

<sup>a</sup> 機関①の場合

表4. 作成した妥当性評価用エアゾル試料のボトル間差の検討

ボトルNo.	MeOH		TCE		PCE		
	濃度(%)	RSD(%) <sup>a</sup>	濃度(%)	RSD(%)	濃度(%)	RSD(%)	
試料A	A-1	4.7	0.37	0.099	0.69	0.10	2.4
	A-2	4.7	0.53	0.096	0.64	0.10	1.3
	A-3	4.7	0.49	0.096	1.2	0.10	0.50
	A-4	4.7	0.49	0.096	1.2	0.10	0.47
	平均値	4.7		0.097		0.10	
試料B	B-1	0.44	0.58	0.0095	4.9	0.0099	3.9
	B-2	0.44	0.64	0.0095	1.2	0.0099	3.8
	B-3	0.44	1.4	0.0095	3.3	0.0098	2.6
	B-4	0.45	0.78	0.0096	2.4	0.010	5.4
	平均値	0.44		0.0095		0.10	

<sup>a</sup> 溶解試料を繰り返し4回測定したときの相対標準偏差

表5. 異なる種類のノズルによる平均回収率

ノズルの種類	MeOH		TCE		PCE	
	回収率(%)	RSD(%) <sup>a</sup>	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)
金属製	86	0.26	100	1.3	100	1.6
プラスチック製	86	0.30	100	1.6	100	1.3
無し	84	0.59	100	1.1	96	8.8

<sup>a</sup>試料B-1を用い溶解試料を繰り返し4回測定したときの相対標準偏差

表6. 捕集から採取・溶解までの経過時間別の平均回収率

捕集から採取・溶解までの時間	MeOH		TCE		PCE	
	回収率(%)	RSD(%) <sup>a</sup>	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)
1.5分	86	0.78	91	0.48	92	0.18
5分	90	0.46	95	0.35	97	0.63
10分	96	0.59	100	0.85	100	0.83
15分	98	0.31	100	0.49	110	0.78

<sup>a</sup>試料A-3を用い溶解試料を繰り返し4回測定したときの相対標準偏差

表7. 各機関における各試料中のMeOH、TCE及びPCEの定量値及び回収率

化合物	試料番号	機関①		機関②		機関③		機関④		機関⑤		機関⑥		機関⑦	
		濃度 (%)	回収率 (%)	濃度 (%)	回収率 (%)	濃度 (%)	回収率 (%)	濃度 (%)	回収率 (%)	濃度 (%)	回収率 (%)	濃度 (%)	回収率 (%)	濃度 (%)	回収率 (%)
MeOH	A-1	4.6	92	4.7	93	4.1	81	4.4	87	5.0	99	5.0	99	4.8	96
	A-2	4.7	94	4.7	93	4.1	82	3.6	73	5.0	99	4.9	98	4.9	98
	A-3	4.7	94	4.7	94	4.2	83	4.2	84	4.8	95	4.8	96	4.9	99
	A-4	4.7	93	4.6	93	4.1	81	4.2	84	5.0	100	5.0	100	5.1	102
試料B	B-1	0.45	90	0.45	89	0.39	78	0.41	83	0.48	97	0.46	93	0.47	93
	B-2	0.44	89	0.45	90	0.36	73	0.38	76	0.50	99	0.44	88	0.48	95
	B-3	0.44	89	0.44	89	0.39	77	0.41	82	0.50	100	0.45	89	0.49	97
	B-4	0.45	89	0.44	89	0.37	73	0.40	81	0.52	103	0.44	89	0.48	97
TCE	A-1	0.10	102	0.10	102	0.081	81	0.092	92	0.11	105	0.10	100	0.10	103
	A-2	0.10	104	0.10	101	0.083	83	0.077	77	0.10	103	0.095	95	0.11	107
	A-3	0.10	103	0.10	101	0.084	84	0.089	89	0.10	101	0.096	96	0.11	107
	A-4	0.10	102	0.10	100	0.082	82	0.089	89	0.10	103	0.098	98	0.11	110
試料B	B-1	0.011	105	0.0097	97	0.0093	93	0.0098	98	0.012	117	0.011	109	0.011	111
	B-2	0.010	104	0.0089	89	0.0083	83	0.0090	90	0.012	117	0.0099	99	0.011	114
	B-3	0.011	107	0.0092	92	0.0089	89	0.0097	97	0.013	126	0.0099	99	0.012	117
	B-4	0.011	106	0.0090	90	0.0085	85	0.0096	96	0.013	126	0.0098	98	0.012	117
PCE	A-1	0.094	94	0.11	109	0.077	77	0.093	93	0.12	115	0.10	101	0.11	108
	A-2	0.11	109	0.11	105	0.078	78	0.078	78	0.12	115	0.098	98	0.11	112
	A-3	0.11	110	0.11	106	0.080	80	0.090	90	0.12	121	0.097	97	0.11	112
	A-4	0.11	107	0.10	104	0.078	78	0.090	90	0.12	116	0.10	102	0.11	114
試料B	B-1	0.011	113	0.0096	96	0.0090	90	0.0097	97	0.013	126	0.011	113	0.011	110
	B-2	0.011	112	0.0097	97	0.0079	79	0.0089	89	0.013	127	0.010	101	0.011	114
	B-3	0.010	104	0.0092	92	0.0087	87	0.0096	96	0.013	131	0.010	104	0.012	119
	B-4	0.012	117	0.0091	91	0.0079	79	0.0096	96	0.013	126	0.010	103	0.012	116

表8. 各機関における併行精度(RSD<sub>r</sub>)及び試験全体の室間精度(RSD<sub>R</sub>)

化合物	試料	RSD <sub>r</sub> (%)							RSD <sub>R</sub> (%)
		機関①	機関②	機関③	機関④	機関⑤	機関⑥	機関⑦	
MeOH	試料A	1.0	0.38	1.2	7.7	2.2	1.8	2.8	8.0
	試料B	0.56	0.69	3.9	3.7	2.7	2.5	1.8	9.1
TCE	試料A	1.2	1.0	1.5	7.8	1.6	2.4	2.7	9.1
	試料B	1.5	3.7	5.2	3.7	4.3	5.0	2.5	12
PCE	試料A	6.9	1.7	1.8	7.7	2.5	2.3	2.3	13
	試料B	4.7	3.0	6.8	3.9	1.9	5.3	3.3	14

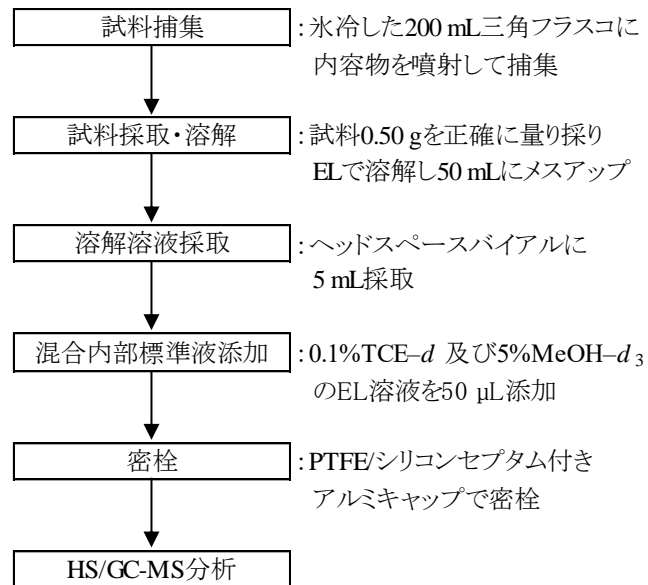


図 1. 試料溶液の調製

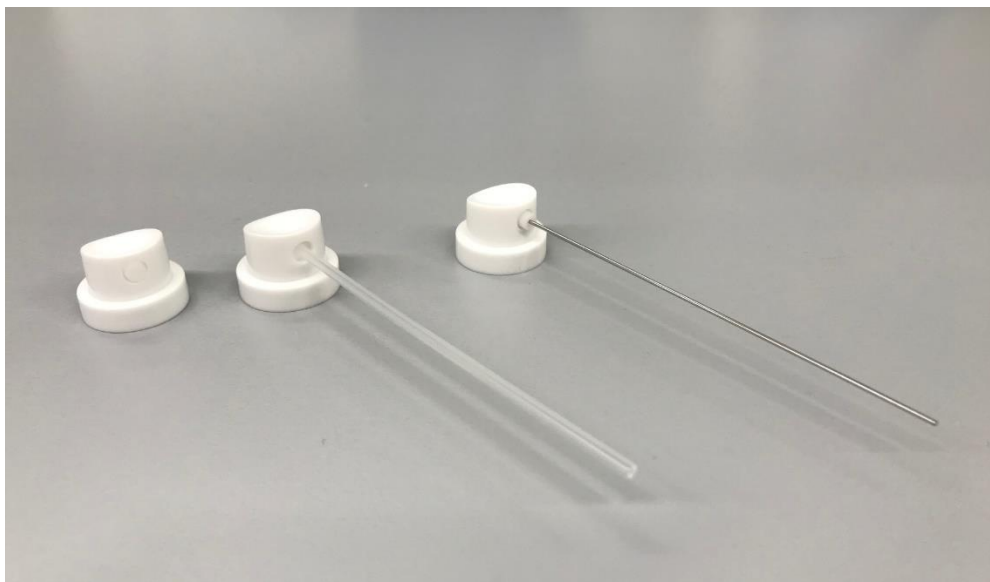


図 2. 検討に用いたノズル  
(右から、金属製、プラスチック製、ノズルなし)

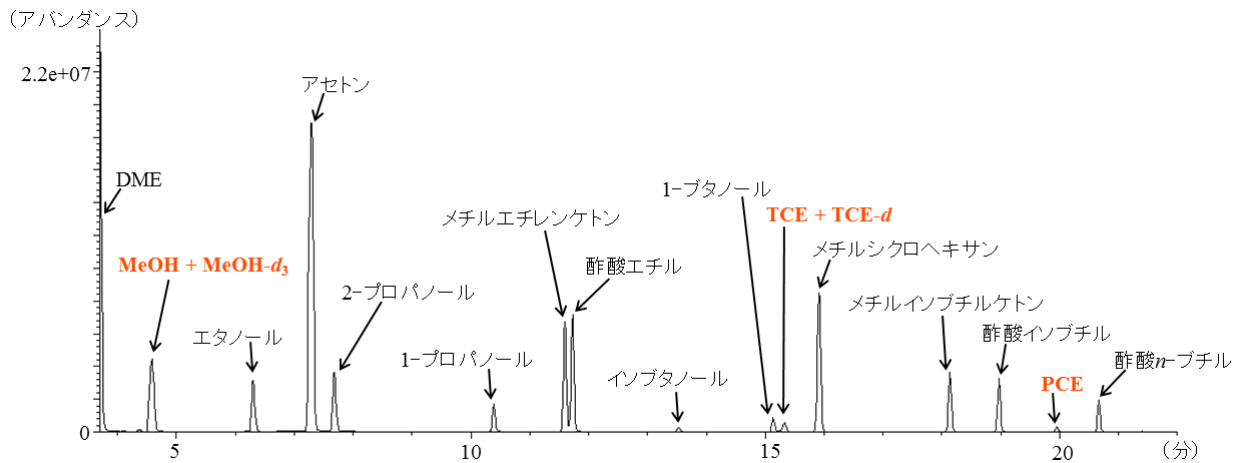


図3. 試料 A の TIC クロマトグラム例 (機関①)

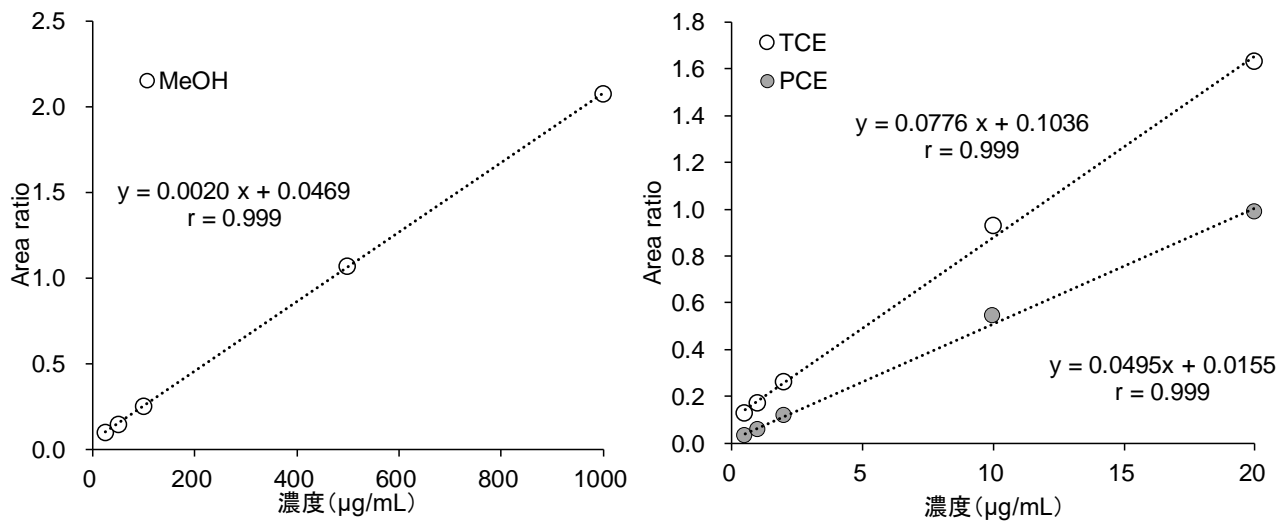


図4. 各化合物の検量線例 (機関②)

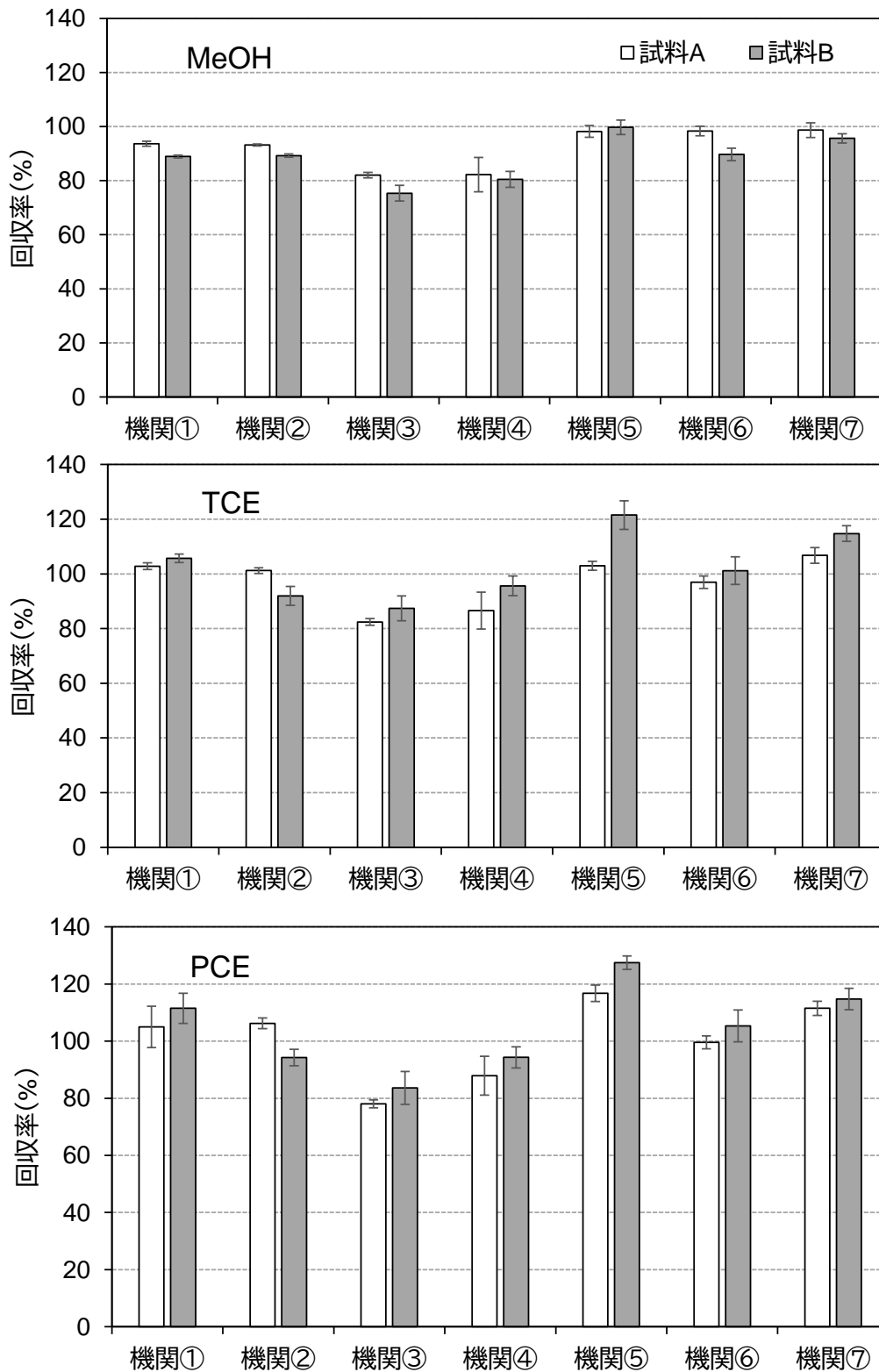


図5. 各機関における回収率 (%)  
(エラーバーは標準偏差)