

令和元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ホームページ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の程度を把握し、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」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」に区分している。基本精度管理調査は分析の頻度が高い一般項目等を中心とした試料を優先的に実施し、高等精度管理調査は、環境省において、公定法の策定等を目的として試料を選定し実施する。なお、分析項目は詳細項目と参照項目に分類され、詳細項目は分析結果のほか分析条件やクロマトグラム等の提出も求めて調査・詳細な解析を行い、参照項目とは、分析結果のみの提出を求めている項目である。本年度試料の概略を下記に示す。

(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、令和元年度は以下の1試料とした。

- ・土壌試料（金属）

鉛及びその化合物、砒素及びその化合物の2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。

- ・模擬水質試料（農薬）

模擬水質試料中の農薬を調査対象として、イプロベンホス、フェントロチオンの2項目を詳細項目、シマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブ、アセタミプリド、グリホサート、クロチアニジン、ジノテフラン、フィプロニルの8項目を参照項目とした。

- ・底質試料（PCB・総水銀）

底質試料中の総PCB及び塩化ビフェニル～十塩化ビフェニル、また総水銀の12項目を詳細項

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 令和元年7月12日～8月9日
- ・試料及び関係文書・用紙（実施要領等）の送付 令和元年8月26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） 令和元年10月7日（9月30日）
- ・調査結果（中間報告）の公表 令和2年1月
- ・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 令和2年1月
- ・調査結果報告書の公表 令和2年3月

（令和元年度調査の参加機関及び回答機関数）

今年度より機関名を伏せた上でZスコアを結果報告書（資料編）（令和2年3月）に併記する事としている。下表では参加機関数に合わせてZスコアの記載を希望した機関数を併記した。

区分		参加機関数		回答機関数	回収率 (%)
			Zスコア記載希望数*		
公的機関	都道府県	50	42	49	98.0
	市	49	43	48	98.0
民間機関		322	277	314	97.5
合計		421	362	411	97.6

*: Zスコア記載希望数は内数。

4. 調査の結果及び精度管理

(1) 共通試料1（土壌試料：金属）

① 試料

土壌の処理施設において土壌を採取し、30℃を超えない温度で風乾し夾雑物を除去する。その後、100メッシュのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化して、ポリエチレン製の瓶に約60g入れ、共通試料1とした。

共通試料1（土壌試料：金属）の分析方法については、土壌汚染対策法に規定されている土壌含有量調査に係る測定方法（以下、「土壌含有量調査に係る測定方法」もしくは「環告19号」という）とした。

② 結果

共通試料1（土壌試料：金属）の調査結果を以下に示す。

分析項目	棄却*	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				SD (mg/kg)	CV%			
鉛及びその化合物	前	335	9.42	3.05	32.4	0.254	46.7	9.37
	後	316	9.32	0.868	9.31	6.10	12.2	9.37
砒素及びその化合物	前	330	5.15	1.93	37.5	0.791	25.9	5.00
	後	319	4.97	0.515	10.3	3.12	6.91	5.00

*: 統計的外れ値の棄却によるもの。ただし、「棄却前」、「棄却後」ともに、測定回数の基本精度管理調査として実施要領に定められた併行測定回数の3回に満たないもの、また分析結果が「ND等」であるものは含まない。

・鉛及びその化合物

回答数335機関に対し外れ値等の棄却数は19機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室

間精度 CV は 9.32 mg/kg 及び 9.31% であった。室間精度 CV は 10% 以下で小さく、良好だった。土壌中の鉛を対象とした最近 6 回の調査の中では濃度が最も低い試料であったが、外れ値棄却後の室間精度 CV は 3 番目に小さかった。全体に、過去の結果と比較して良い結果が得られたといえる。

・ 砒素及びその化合物

回答数 330 機関に対し外れ値等の棄却数は 11 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 4.97 mg/kg 及び 10.3% であった。室間精度 CV は 10% を上回っていたが、比較的良かった。固形試料中の砒素を対象とした最近 6 回の調査では、外れ値棄却後の室間精度 CV は平成 16 年度では 32.8% であったが、年度とともに室間精度 CV が小さい値となっており、分析機関における砒素の分析技術は向上していると考えられる。

(2) 共通試料 2 (模擬水質試料：農薬)

① 試料

詳細項目 2 項目 (イプロベンホス、フェニトロチオン) 及び参照項目 7 項目 (シマジン、イソプロチオラン、フェノブカルブ、アセタミプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、及びフイプロニル) を測定用試料に対して 1000 倍濃い溶液 (アセトン溶液、5 mL アンプル、2 本) を配布用の模擬水質試料 1 とした。また、参照項目の 1 項目 (グリホサート) を含んだ 1000 倍液 (水溶液、10 mL アンプル、1 本) を配布用の模擬水質試料 2 とした。

共通試料 2 (模擬水質試料：農薬) の分析方法については、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」付表 1 の第 1 又は第 2 に掲げる方法、もしくは環境庁告示第 59 号付表 6 「シマジン及びチオベンカルブの測定方法」あるいは上記に加えて同等以上の方法 (例えば、MS/MS や TOF-MS を用いる方法) により分析してもよいとした。

② 結果

共通試料 2（模擬水質試料：農薬）の調査結果を以下に示す。

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/L}$)	最大値 ($\mu\text{g/L}$)	中央値 ($\mu\text{g/L}$)	調製濃度 (設定濃度) ($\mu\text{g/L}$) **	
				SD($\mu\text{g/L}$)	CV%					
詳細 項目	イプロベン ホス	前	164	11.7	94.3	807	1.74	1213	4.40	5.0
		後	161	4.29	0.729	17.0	1.74	6.10	4.40	
	フェニト ロチオン	前	171	4.37	34.4	786	0.00672	451	1.77	2.0
		後	167	1.73	0.315	18.2	0.760	2.52	1.77	
参照 項目	シマジン	前	142	1.87	0.325	17.4	0.0482	2.74	1.88	2.0
		後	140	1.89	0.275	14.5	1.14	2.74	1.89	
	イソプロ チオラン	前	115	4.52	0.857	18.9	1.65	6.45	4.69	5.0
		後	115	4.52	0.857	18.9	1.65	6.45	4.69	
	フェノブ カルブ	前	109	1.93	0.448	23.3	0.710	4.99	1.93	2.0
		後	107	1.91	0.319	16.7	0.913	2.98	1.93	
	アセタミ プリド	前	29	2.95	0.310	10.5	2.06	3.66	2.95	3.0
		後	29	2.95	0.310	10.5	2.06	3.66	2.95	
	グリホサ ート	前	14	2.06	0.344	16.7	1.42	2.89	1.98	2.0
		後	14	2.06	0.344	16.7	1.42	2.89	1.98	
	クロチア ニジン	前	29	2.92	0.317	10.9	2.15	3.89	2.92	3.0
		後	28	2.89	0.261	9.06	2.15	3.40	2.91	
	ジノテフ ラン	前	21	4.85	0.441	9.11	3.76	5.67	4.83	5.0
		後	21	4.85	0.441	9.11	3.76	5.67	4.83	
	フィプロ ニル	前	23	0.317	0.0972	30.7	0.135	0.656	0.315	0.40
		後	22	0.301	0.0645	21.4	0.135	0.384	0.312	

*: 統計的外れ値の棄却によるもの。ただし、「棄却前」、「棄却後」とともに、分析結果が「ND等」であるものは含まない。

**：調製メーカーの仕様。

・イプロベンホス

回答数 164 機関に対し外れ値等の棄却数は 3 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は $4.29 \mu\text{g/L}$ 及び 17.0% だった。室間精度 CV は 20% 以内で、良好だった。平成 10 年度の調査と比較して、棄却率は 6.38% から 1.83% に減少した。また、室間精度 CV は 32.5% から 17.0% に減少したことから、イプロベンホスの分析精度は向上していると考えられる。

・フェニトロチオン

回答数 171 機関に対し外れ値等の棄却数は 4 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は $1.73 \mu\text{g/L}$ 及び 18.2% だった。室間精度 CV は 20% 以内で、良好だった。平成 10 年度に実施した調査結果と比較して、設定濃度が半分と低い濃度であるにも関わらず、室間精度 CV は 35.6% から 18.2% へと減少したことから、フェニトロチオンの分析精度は過去と比較して向上していると考えられる。

・参照項目

参照項目のうち、環境基準項目であるシマジンの回答数が 142 機関、要監視項目のイソプロチオラン及びフェノブカルブの回答数がそれぞれ 115 及び 109 であり、詳細項目には及ばないものの比較的多かった。一方、これら以外の 5 物質は 14~29 回答と大幅に少なかった。

また、グリホサートは、14 回答すべてが民間機関からであった。室間精度 CV はフィプロニルにおいて 21.4%であった他は、9.06~18.9%といずれも 20%以内で良好だった。LC/MS(/MS)での測定結果が多くを占めたアセタミプリド、クロチアニジン、ジノテフランの室間精度 CV は 10%前後であり、参照項目の中でも特に良好であった。

(3) 共通試料 3 (底質試料 : PCB・総水銀)

① 試料

分析対象項目が測定可能な海底質を採取し、約 50°C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。

共通試料 3 (底質試料 : PCB) の分析方法については、「底質調査方法」(平成 24 年 8 月環境省水・大気環境局)又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成 10 年 10 月、環境庁水質保全局水質管理課)に定める方法等により分析する。上記に加えて「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル(第 3 版)」(平成 23 年 5 月環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課)、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(平成 20 年 3 月環境省水・大気環境局水環境課)に準拠した方法により分析してもよいとした。

共通試料 3 (底質試料 : 総水銀) の分析方法については、「底質調査方法」(平成 24 年 8 月環境省水・大気環境局)もしくは「水銀分析マニュアル」(平成 16 年 3 月環境省)に定める方法とした。

② 結果

共通試料 3 (底質試料 : PCB・総水銀) の調査結果を以下の表に示す。

(総 PCB)

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (μ g/kg)	室間精度		最小値 (μ g/kg)	最大値 (μ g/kg)	中央値 (μ g/kg)
				SD(μ g/kg)	CV%			
総 PCB	前	121	85.5	62.2	72.7	0.0278	411	79.4
	後	109	82.7	36.6	44.2	9.97	204	80.8

*: 統計的外れ値の棄却によるもの。ただし、「棄却前」、「棄却後」とともに、分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

(総水銀)

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				SD(mg/kg)	CV%			
総水銀	前	192	0.624	1.40	224	0.0614	19.5	0.506
	後	180	0.513	0.0512	9.99	0.332	0.689	0.506

*: 統計的外れ値の棄却によるもの。ただし、「棄却前」、「棄却後」とともに、分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

・ 総 PCB

回答数 121 機関に対し外れ値等の棄却数は 12 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 82.7 μ g/kg 及び 44.2%であり、室間精度 CV は 40%を超えていた。過去から今回の調査を通じて、試料濃度に関わらず室間精度 CV はほぼ同様の値(37.5~50.5%)となっていた。

・総水銀

回答数 192 機関に対し外れ値等の棄却数は 12 機関だった。外れ値等棄却後の平均値及び室間精度 CV は 0.513 mg/kg 及び 9.99% であった。室間精度 CV は 10% 以内で小さく、良好だった。過去の平成 14、18 年度の土壌試料の調査と比較すると、室間精度 CV が大幅に小さくなり、過去の試料と比較して、今年度試料の水銀濃度が高いことの影響を考慮しても、分析技術の向上が窺えた。

5. 総評

(1) 共通試料 1 (土壌試料：金属)

① 鉛及びその化合物(「本編」p. 27～p. 35、p. 47～p. 50 を参照)

今回の調査では、大半の回答機関が環告 19 号に指定される溶出操作に従っていた。指定に従わない影響は明確でなかったが、溶出操作の指定を守ることは重要であるため、今後は試料量 6 g 以上、重量体積比 3%、容器と溶媒の容量比 1.5 倍以上など環告 19 号の記載を守って頂きたい。

定量操作には、フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法の 4 つの分析法に加え、溶媒抽出実施の有無、定量方法(絶対検量線法、標準添加法、内標準法)など多くの選択肢があるため、ひとつの要因の効果が明確に示されることは稀であった。しかし、過去の調査結果も踏まえると、フレーム原子吸光法では溶媒抽出 - 絶対検量線法、電気加熱原子吸光法ではマトリックスモディファイヤー使用 - 標準添加法、ICP 発光分光分析法では標準添加法、ICP 質量分析法では内標準法(Tl または Bi)が良い結果を出すといえそうである。ICP 発光分光分析法は、他の 3 つの方法より低濃度になる傾向が、過去および今回の調査でみとめられている。その原因として、共存元素の妨害が指摘されているが、妨害を回避する様々な方法(抽出、定量方法など)のうち、どれが有効であるかは調査毎に異なっており、ICP 発光分光分析法の偏りの要因については、今後も注視が必要である。

外れ値の原因のうち、多くは他の試料や元素にも共通する問題(計算間違い、不適切な装置条件設定など)であったが、硫酸を使用して硫酸鉛が沈殿、高 pH 条件で前処理して主要元素の沈殿に鉛が共沈、高濃度の鉄が分光干渉、といった、土壌中の鉛の分析に特有の問題も見受けられた。水試料など共存成分が希薄な試料では問題ない分析法が、土壌の分析では問題となる場合があることに注意が必要である。

② 砒素及びその化合物(「本編」p. 35～p. 50 を参照)

溶出操作については、上記①と同様に規定通り操作することが重要である。

定量操作については、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、ICP 質量分析法、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法であるが、多くは前 3 者の適用であった。しかし、ICP 質量分析法では、水素化物発生法(原子吸光法、ICP 発光分光分析法)と違いがみられ、大きい平均値となっていた。ICP 質量分析法は大きめの値が水素化物発生法よりも多く含まれており、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と考えられる。土壌試料では、多原子イオン(ArCl、CaCl)の他に希土類 2 価イオン(Nd、Sm)によるスペクトル干渉に留意する必要がある、これらの適切な干渉の低減又は補正(コリジョン・リアクションセルによる適切な操作等)が望まれる。

なお、水素化物発生法では、水素化物発生原子吸光法と水素化物発生 ICP 発光分光分析法の結果に違いはみられなかったが、一般的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、適切な前処理や予備還元の実施等が重要と考えられる。

外れ値の原因は、記載・計算間違い、不適切な溶出操作、装置の調整不足、ホローカソードランプの劣化などであった。

(2) 共通試料 2 (模擬水質試料：農薬)

① イプロベンホス (「本編」 p. 51～p. 58、p. 67～p. 68 を参照)

水質要監視項目の指針値 (8 $\mu\text{g/L}$) と同レベル (5 $\mu\text{g/L}$) のイプロベンホス測定の間精度 CV は 17.0% であった。外れ値は Grubbs の検定による棄却が 3 回答だった。今回と同様に分析工程が抽出、濃縮、定容、機器分析からなるこれまでに実施されてきた農薬分析と比較すると、間精度 CV が小さくなり改善が見られた。分析方法の改善点として、以下の項目を反映させれば、分析精度のさらなる向上が可能になると考えられる。

- ✓ 水試料を負荷した後の固相の乾燥方法 (時間を含む) を規定する
- ✓ 固相溶出液の脱水方法を規定する
- ✓ 検量線の近似方法 (1 次、2 次) に応じて検量点の数を規定する

今回の試験試料はマトリックスを含んでいないので、マトリックス効果対策が必要なかった。マトリックスを含む環境水を分析した場合の精度は、今回の結果と比べて劣る (誤差が大きくなり、間精度 CV が悪くなる) と予想される。環境水質中農薬の測定の精度をより実状に近い形で把握し、合わせてマトリックス効果を制御する技術を向上させるためには、マトリックスを添加した試料を用いた精度管理調査が必要と考える。

② フェニトロチオン (「本編」 p. 59～p. 63、p. 67～p. 68 を参照)

今回の調査で Grubbs の検定による棄却後の 167 回答の平均値は 1.73 $\mu\text{g/L}$ (中央値 1.77 $\mu\text{g/L}$) であり、間精度 CV は 18.2% であった。

平成 10 年度に実施した調査結果と比較したところ、回答数は大きく減少したものの、設定濃度が半分と低い濃度であるにも関わらず、間精度 CV が良好であったことから、分析精度は過去と比較して向上していると考えられる。

今回の調査では、検出下限未満 (ND) が 1 回答、Grubbs の検定による棄却が 4 回答あった。そのうち 2 機関では、測定結果から試料中の濃度に換算する際の計算ミスが原因であった。他の 1 機関と、検出下限未満となった 1 機関は装置の管理あるいは測定条件の設定が不適切と考えられた。残りの 1 機関は検量線の作成方法が不適切であり、検量線の最低濃度が指示値よりも高く、検量線の範囲内で定量を行っていなかった。なお、測定結果に統計的な差は見られなかったものの、検量線の最高濃度が試料の指示値よりも低く、検量線の範囲内で定量をしていないとの回答が 2 回答あった。正確な定量値を得るためには、検量線の濃度範囲内で試料を定量する必要がある。今回、外れ値となった機関はいずれも、試料の前処理および測定方法だけでなく、濃度換算に至るまでの一連の正しい手順を標準作業手順書 (SOP) に記載し、装置状態を適切に管理することで、良好な試験結果が得られると考えられる。

③ 参照項目 (「本編」 p. 63～p. 68 を参照)

参照項目の中で、検出下限未満 (ND) による棄却は、シマジンの 1 回答のみであった。

Grubbs の検定で外れ値と判定された回答は、シマジン、フェノブカルブ、クロチアニジン及びフィプロニルにおいて項目別に 1～2 回答あった。ただし、クロチアニジンで Grubbs の検定で外れ値になったデータは、この値を除いて算出した平均値の 1.35 倍でしかなかった。統計検定の結果であって、環境調査に用いる分析の精度としては十分だったと考えられた。今回の調査では、参照項目に関する報告事項が、分析方法、用いた装置、定量イオンおよび確認イオンの質量のみであったため、棄却要因の検討が困難であった。

間精度 CV は、参照項目全体で 9.06～21.4% であり、概ね良好な結果であった。

過去の調査結果との比較では、設定値に対する外れ値棄却後の平均値の設定濃度に対する比率に大きな変化はなかった。イソプロチオランは設定濃度が過去の調査の 1/8 となったにもかかわらず、間精度 CV が低くなり、測定機器の性能向上や分析技術の進歩が窺えた。フェノブ

カルブについては、設定濃度レベルは過去の調査とほぼ同等であったが、室間精度 CV に変化はみられなかった。

LC/MS(/MS)法による分析結果がほとんどを占めたアセタミプリド、クロチアニジン、ジノテフランの調製濃度との比、室間精度 CV とともに良好であったが、今回はマトリックスを含まない試料が配布されたため、試料由来のイオン化抑制やイオン化促進が問題となりにくかったと考えられる。LC/MS/MS 法では、イオン化効率を変化させる物質の共溶出があっても、その選択性の高さから妨害ピークが出現しないことが多く、イオン化抑制やイオン化促進による影響に気づきにくいことがある。実試料分析の際は、試料液に標準を添加して調製したマトリックス標準液を用いての回収率の確認、試料に応じてクリーンアップ操作を含めた適切な前処理操作を行う等の対処が必要であることに留意する。

GC/MS(/MS)が主に用いられたシマジン、イソプロチオラン及びフェノブカルブは、環境基準値、要監視項目指針値が設定されており、モニタリング実績も多いと考えられる。GC(/MS)測定においては、マトリックス効果による正確度への影響の懸念はあるが、歴史とともに蓄積された技術・ノウハウを今後も維持・向上することが望まれる。

(3) 共通試料 3 (底質試料 : PCB・総水銀)

① 総 PCB (「本編」 p. 69~p. 79、p. 86~p. 87)

機器測定方法はパックドカラム-GC/ECD、キャピラリーカラム-GC/ECD の GC/ECD 方法が合わせて全体の 90%以上を占め、キャピラリーカラム-GC/HRMS、キャピラリーカラム-GC/QMS の GC/MS による測定は全体の約 7%と少なかった。

機器測定方法別の結果としては、パックドカラム-GC/ECD と、キャピラリーカラム-GC/ECD の室間精度 CV は同等程度の結果 (ともに 44.4%) であったが、キャピラリーカラム-GC/HRMS においては良好な室間精度 CV (11.5%) 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 CV (43.4~52.2%) との比較では、今年度のパックドカラム-GC/ECD での室間精度 CV は同様の値 (44.4%) であった。

パックドカラム-GC/ECD と、キャピラリーカラム-GC/ECD における大きい室間精度 CV の一因として、妨害ピークの影響が懸念され、十分なクリーンアップと的確なピークアサインが望まれる。さらに、パックドカラム-GC/ECD においてはピーク分離能が低く、ピークアサインによる妨害ピークの選別が困難であるため、クリーンアップによる妨害の除去がより重要であると考えられる。

要因別の解析において、測定操作の他に、国際的な認証等の取得、分析者の経験度、抽出操作、クリーンアップ操作、キャピラリーカラムの長さにより、室間精度に違いがみられた

また、外れ値等となった結果については、「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 総水銀 (「本編」 p. 80~p. 87 を参照)

分析方法については、推奨法である底質調査法などで定められている還元気化原子吸光法の回答が約 97%を占めた。前処理は、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法と硝酸・過マンガン酸カリウム分解法の 2 方法で約 90%を占めた。両分析方法の間では平均値の偏りや室間精度 CV の違いは見られなかった。前処理における硝酸の添加量 (mol) については、回答数が少ないながら 0.4 mol 以上で平均値が大きく、また、0.1 mol 未満では室間精度 CV が大きくなった。ただし、この前処理に関係すると思われる底質試料量当たりの硝酸添加量の比率と分析値との間に明確な傾向はみられなかった。また、回答数は少ない (全体で 7 回答、棄却後は 6 回答) が、前処理なしで測定を実施する加熱気化原子吸光法の回答があった。この方法は固体試料中

の水銀を高感度に直接分析が可能で、試料及び装置条件によっては1～10 mg レベルといった非常に少ない試料量で分析可能となるが、試料が不均質であると分析値がばらつく可能性がある。今回の試料は均質性が高いため、試料量が少なくても分析値に影響が生じなかったと思われるが、一般には試料の均質性を確認し、分析データの試料代表性を確保する必要があると思われる。この他にも、水銀の試料からの加熱気化や金アマルガム上での濃縮・再気化が着実に行われることにも留意する必要があると思われる。

外れ値はすべて Grubbs の検定で棄却されたものであり、主な棄却原因には、濃度計算の誤り、原子吸光分析指示値の有効数字桁が少ないことなどがあつた。濃度計算では、固体試料特有の前処理後の試験溶液量(定容量)、水銀測定時の試料溶液の分取量、試料含水率、水銀の重量測定値からの濃度換算が不十分な回答もあつた。

今年度の調査結果を過去の調査と比較すると、平成 30 年度では同種類試料および同程度の濃度条件であつたが、室間精度 CV は小さくなつた。今年度は平成 30 年度に比べてやや良好な結果を得た。平成 14 年度の土壌試料の調査と比較すると、室間精度 CV は小さくなり、今年度試料の水銀濃度が比較的高いことを考慮しても分析装置性能や分析技術の向上が窺えた。