

令和3年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

令和4年3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) 試料及び分析対象項目	2
(2) 試料の調製方法等	3
(3) 分析方法	5
(4) 測定回数	7
(5) 分析結果等の回答方法	7
4. 参加機関数と回答機関数	8
5. 外れ値等に関する調査	8
6. その他	9
第2章 調査結果の概要	10
1. 統計結果	10
(1) はじめに	10
(2) 外れ値等の棄却	12
(3) 統計量	14
(4) ヒストグラム	17
(5) 解析結果	21
2. 分析項目毎の結果	35
2. 1 共通試料1 (模擬排水試料：一般項目等)	35
(1) COD	35
(2) BOD (硝化抑制有り)	44
(3) TOC	56
(4) 全燐	59
(5) ふっ素及びその化合物	63
(6) ほう素及びその化合物	70
2. 2 共通試料2 (模擬水質試料：ノニルフェノール等)	77
(1) ノニルフェノール	77
(2) LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)	86
(3) 共通試料2 (模擬水質試料) のまとめ	93

2.3 共通試料3 (模擬大気試料：無機元素)	97
(1) ニッケル	97
(2) 亜鉛	101
(3) 鉄	105
(4) 鉛	108
(5) アルミニウム.....	113
(6) カルシウム.....	115
(7) 参照項目	121
(8) 共通試料3 (模擬大気試料) のまとめ.....	123

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」（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

(<https://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測定項目等に対して調査する「高等精度管理調査」とされている。また、「調査のあり方」の調査計画において令和 3 年度の試料は、基本精度管理調査 1 試料及び高等精度管理調査 2 試料の計 3 試料となっており、本年度は調査計画及び試料の選定基準に従い、以下に示す 3 試料を選定することとした。

・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、模擬排水試料中の一般項目等 6 項目を分析対象項目とした。

・高等精度管理調査

高等精度管理調査については、「調査のあり方」調査計画及び試料の選定基準に従い、模擬

水質試料中のノニルフェノール等 2 項目、並びに模擬大気試料中の無機元素 10 項目を分析対象とした。

(2) 調査の経過

・調査計画の立案	令和 3 年 6 月
・実施方法の検討	令和 3 年 6 月
・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領等）の作成	令和 3 年 6～7 月
・調査への参加機関募集	令和 3 年 6 月 29 日～7 月 30 日
・共通試料及び実施要領等の送付	令和 3 年 8 月 25 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 3 年 10 月 8 日(10 月 1 日)
・調査結果の考察	令和 3 年 10 月～令和 4 年 2 月
・調査結果（中間報告）の公表	令和 3 年 12 月 17 日
・外れ値に関する調査	令和 3 年 12 月 10 日～12 月 20 日
・調査結果のとりまとめ	令和 3 年 12 月～令和 4 年 2 月
・調査結果報告書の公表	令和 4 年 3 月

(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。
- ・調査結果を取りまとめ、参加機関に報告書を送付する。
- ・調査結果は、翌令和 4 年度に調査結果説明会を実施しフィードバックを行い、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) 試料及び分析対象項目

1) 基本精度管理調査

a. 模擬排水試料（一般項目等分析用）

試料中の COD、BOD（硝化抑制有り）、TOC、全燐、ふっ素及びその化合物、ほう素及びその化合物の 6 項目を測定対象とした。参加機関は最低 1 項目以上を選択し、分析を行うこととした。

2) 高等精度管理調査

a. 模擬水質試料（ノニルフェノール等用）

試料中のノニルフェノール及び LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩）を測定対象とした。ただし、ノニルフェノールについては、4-ノニルフェノールの 13 本のピーク（表 1-3-1(1) 参照）を測定して、その合計値からノニルフェノールの濃度を求めた（測

定対象はノニルフェノールとし、各ピークについては参考値として報告した)。LAS については、C10-LAS～C14-LAS の同族体 (表 1-3-1(1) 参照) を測定して、それぞれの同族体の濃度及び同族体の合計値として LAS の濃度を求めた (C10-LAS～C14-LAS 及び LAS を分析対象とした)。

表1-3-1(1) ノニルフェノール及びLASの測定対象物質

項目	物質名	備考	
ノニルフェノール 注1)	ピーク番号1	4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	(参考値として報告する)
	ピーク番号2	4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
	ピーク番号3	4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	ピーク番号4	4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	ピーク番号5	4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
	ピーク番号6	4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	ピーク番号7	4-(3-エチル-2-メチルヘキサノ-2-イル)フェノール	
	ピーク番号8	4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	
	ピーク番号9	4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	ピーク番号10	4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	
	ピーク番号11	4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
	ピーク番号12	4-(3-メチルオクタノ-3-イル)フェノール	
	ピーク番号13	4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	(計) 注2)	ノニルフェノール	
LAS	C10-LAS	デシルベンゼンスルホン酸及びその塩	(測定対象として報告する)
	C11-LAS	ウンデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	C12-LAS	ドデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	C13-LAS	トリデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	C14-LAS	テトラデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
(計)	LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)		

注1) : 番号は保持時間の順である (環境庁告示第59号付表11参照)。ノニルフェノールにおいて「ピーク番号〇〇」と表記した場合は、そのピークを構成する異性体成分を表す。物質名は各ピークの代表的な成分である。

注2) : ノニルフェノールは13本のピークの合計値より求める。

b. 模擬大気試料(模擬 PM2.5 粒子) (無機元素分析用)

試料中のニッケル、亜鉛、鉄、鉛、アルミニウム、カルシウムの6項目を詳細項目として、マンガン、銅、ナトリウム、カリウムの4項目を参照項目として調査対象とした (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した)。参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行うこととした。

(2) 試料の調製方法等

表 1-3-2(1) に共通試料の調製及び設定濃度を示し、共通試料の調製方法等について以下に示す。

1) 共通試料1 (模擬排水試料: 一般項目等)

共通試料1は、共通試料1-1と共通試料1-2に分けて調製した。

共通試料1-1は、ラクトース水和水、グリシン、亜硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、及び塩化アンモニウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化し、1000 mL ガラス製瓶に約1000 mL を入れた。参加機関へは瓶を各1本送付した。試料の調製は、関東化学(株)に依頼を行った。また、BOD (硝化抑制有り) を分析する機関には、ガラス製バイアルに東京

化成（株）製 N-アリルチオ尿素を約 500 mg を入れ配布した。

共通試料 1 - 2 は、リン標準液、アデノシンーリン酸、ふっ素標準液、ほう素標準液、及びテトラフルオロホウ酸カリウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化し、100 mL ポリエチレン製瓶に約 100 mL を入れた。参加機関へは瓶を各 1 本送付した。各参加機関は配布試料を水で 10 倍希釈し、測定用試料とした。試料の調製は、関東化学（株）に依頼し行った。

2) 共通試料 2（模擬水質試料：ノニルフェノール等）

詳細項目 2 項目（ノニルフェノール及び LAS）のアセトニトリル溶液、5 mL アンプル、2 本を配布用の模擬水質試料とした。各参加機関は配布試料を水で 1000 倍希釈し、測定用試料とした。試料の調製は関東化学（株）に依頼し行った。

3) 共通試料 3（模擬大気試料(模擬 PM2.5 粒子)：無機元素）

認証値が付与された大気粉塵試料を模擬 PM2.5 粒子としてポリエチレン瓶に封入し、参加機関あてに配布した。

表 1-3-2(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	備考	
共通試料 1 - 1	模擬排水試料	ラクトースー水和物	250 mg/L		
		グリシン	50.0 mg/L		
		亜硝酸ナトリウム	4.90 mg/L		
		硝酸カリウム 塩化アンモニウム	72.0 mg/L 45.8 mg/L		
共通試料 1 - 2	模擬排水試料	リン標準液	2.50 mg/L	10 倍希釈後の濃度を示す。	
		アデノシンーリン酸	25.5 mg/L		
		ふっ素標準液	3.00 mg/L		
		テトラフルオロホウ酸カリウム	5.25 mg/L		
		ほう素標準液	1.55 mg/L		
		(リンとして)	4.77 mg/L		
		(ふっ素として)	6.00 mg/L		
(ほう素として)	2.00 mg/L				
共通試料 2	模擬水質試料*	ノニルフェノール	0.300 μ g/L	詳細項目 1000 倍希釈後の濃度を示す。	
		LAS	10.1 μ g/L		
		C10-LAS	1.00 μ g/L		
		C11-LAS	3.40 μ g/L		
		C12-LAS	3.40 μ g/L		
		C13-LAS	2.30 μ g/L		
		C14-LAS	<0.1 μ g/L		
共通試料 3	模擬大気試料	ニッケル	63.8 \pm 3.4 mg/kg	詳細項目	
		亜鉛	1140 \pm 100 mg/kg		
		鉄	29200 \pm 1700 mg/kg		
		鉛	403 \pm 32 mg/kg		
		アルミニウム	50400 \pm 1000 mg/kg		
		カルシウム	カルシウム	66900 \pm 2400 mg/kg	参照項目
			マンガン	686 \pm 42 mg/kg	
			銅	104 \pm 12 mg/kg	
			ナトリウム	7960 \pm 650 mg/kg	
			カリウム	13700 \pm 600 mg/kg	

表 1-3-2(2)に共通試料 2 の調製に用いたノニルフェノールの異性体組成比を示す。但し、異性体組成比は参考情報であり、値を保証するものではない。

表 1-3-2(2) ノニルフェノール異性体組成

区分		ピーク番号	組成比(%)	備考
共通 試料 2	模擬水質 試料	1	6	参考値
		2	10	
		3	14	
		4	7	
		5	6	
		6	7	
		7	7	
		8	5	
		9	10	
		10	5	
		11	14	
		12	2	
		13	8	

4) 共通試料の均質性

各試料中からランダムに 7 個の試料瓶を抽出して、それぞれ分析対象項目を分析する事により、試料間のばらつき（試料間精度 CV%）について確認を行った。

共通試料 1 では COD(0.928%)、BOD(硝化抑制有り)(0.946%)、TOC(1.70%)、全磷(1.48%)、ふっ素及びその化合物(2.02%)、ほう素及びその化合物(1.22%)であった。

共通試料 2 ではノニルフェノール(2.52%)、LAS(2.01%)、C10-LAS(0.975%)、C11-LAS(4.60%)、C12-LAS(1.99%)、C13-LAS(2.36%)であった。C14-LASは検出下限未満だった。

共通試料 3 ではニッケル(2.24%)、亜鉛(1.58%)、鉄(1.45%)、鉛(1.64%)、アルミニウム(2.31%)、カルシウム(1.74%)、マンガン(1.42%)、銅(1.22%)、ナトリウム(2.59%)、カリウム(2.80%)であった。

各試料の均質性確認の結果についての詳細は報告書(資料編)に記載する。

(3) 分析方法

共通試料 1-1 及び 1-2 (模擬排水試料中の一般項目等)については、環境庁告示第 64 号(最終改定平成 31 年)に定める方法により分析することとした。ただし、TOC については、JIS K 0102-1 (工業用水・工場排水試験方法-第 1 部：一般理化学試験方法)又は JIS K 0102 (工場排水試験方法)に定める方法により分析することとした。^{注)}

共通試料 2 については、環境庁告示第 59 号(最終改定平成 31 年)付表 11、付表 12、あるいは上記に加えて同等以上の(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。

共通試料 3 (模擬大気試料(模擬 PM2.5 粒子)中の無機元素)については、「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第 2 版 (2019 年 5 月)」に定める方法 (ICP-MS 法)により分析する。試験液の分析は他の方法 (ICP-AES 等)も可とするが、試験液の調製操作は上記方法に従うこととした。

注) TOC の分析方法について：2021 年 5 月 20 日に JIS K 0102-1 (工業用水・工場排水試験方法-第 1 部：一般理化学試験方法)が制定された。今回の調査項目では、COD、BOD、TOC の内容を含む。COD、BOD の分析方法である環境庁告示 64 号では JIS K 0102 が参照されている。一方で、TOC の分析方法は環境庁告示 64 号

に規定されていない。JIS K 0102-1 が制定されて間もないこと、又、JIS K 0102 が廃止されていないことより、TOCについては JIS K 0102 又は JIS K 0102-1 に定める方法を分析方法とした。

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

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

分析方法	COD	BOD(溶存酸素の測定)	TOC
滴定法	○		
よう素滴定法		○	
ミラー変法		○	
隔膜電極法		○	
光学式センサ法		○	
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

○：環境庁告示第64号に定める方法

○1：JIS K 0102-1 またはJIS K 0102に規定する方法

1-3-3(1) 共通試料 1 (模擬排水試料：一般項目等)に関する分析方法の概要 (つづき)

分析方法	全燐	ふっ素及びその化合物	ほう素及びその化合物
ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	○		
硝酸-過塩素酸分解法	○		
硝酸-硫酸分解法	○		
ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光度法		○	
イオン電極法		○	
イオンクロマトグラフ法		○	
流れ分析法	○	○	
メチレンブルー吸光度法			○
アゾメチンH吸光度法			○
ICP発光分光分析法			○
ICP質量分析法			○

○：環境庁告示第64号に定める方法

表 1-3-3(2) 共通試料 2 (ノニルフェノール、LAS)に関する分析法の概要

分析方法	ノニルフェノール	LAS
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法(固相抽出-GC/MS)	○	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法(溶媒抽出-GC/MS)	○	
固相抽出-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法(固相抽出-LC/MS/MS)		○

○：環境庁告示第59号に定める方法

表 1-3-3(3) 共通試料 3 (模擬大気試料:無機元素)に関する分析方法の概要

分析方法	無機元素
ICP 質量分析法 (ICP-MS 法)	○

○ : 大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアルに規定する方法

表 1-3-3(4) 各項目の基準値等

項目	基準値等	分析方法	備考
共通試料 1 (模擬排水試料)			
COD	160 mg/L (日間平均 120mg/L)	注 1)	
BOD	160 mg/L (日間平均 120mg/L)		
TOC	3 mg/L (水道水質基準)		
全燐	16 mg/L (日間平均 8 mg/L)		
ふっ素及びその化合物	8 mg/L (海域以外の公共用水域に排出されるもの)		
ほう素及びその化合物	10 mg/L (海域以外の公共用水域に排出されるもの)		
230 mg/L (海域に排出されるもの)			
共通試料 2 (模擬水質試料)			
ノニルフェノール	0.0006~0.002 mg/L (環境基準/類型等で異なる)	注 2)	詳細項目
LAS	0.006~0.05 mg/L (環境基準/類型等で異なる)		
共通試料 3 (模擬大気試料)			
ニッケル	=	大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアルに規定する方法	詳細項目
亜鉛			
鉄			
鉛			
アルミニウム			
カルシウム			
マンガン	=		参照項目
銅			
ナトリウム			
カリウム			

注 1) 環境庁告示第 64 号 (最終改定平成 31 年) に定める方法。ただし、TOC については、JIS K 0102-1 (工業用水・工場排水試験方法—第 1 部: 一般理化学試験方法) 又は JIS K 0102 (工場排水試験方法) に定める方法により分析。

注 2) 環境庁告示第 59 号 (最終改定平成 31 年) 付表 11、付表 12、あるいは上記に加えて同等以上の (例えば、MS/MS や TOF-MS を用いる) 方法により分析してもよい。

(4) 測定回数

共通試料 1 (基本精度管理調査) 及び共通試料 3 (高等精度管理調査) については、分析試料のはかり採りから測定までの一連の操作を行う回数 (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。また、共通試料 3 については空試験も 3 回とした。

共通試料 2 (高等精度管理調査) については、測定回数を 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。

(5) 分析結果等の回答方法

分析結果等の回答は、原則エクセルファイルに入力して、ホームページにアップロードすることとした。ホームページへのアップロードが難しい場合のみ、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。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492機関であった。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）を示し、その内訳は、表1-4(1)のとおりであった。

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504、回収率は99.4%であった。表1-4(1)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。

試料別の参加機関数と回答機関数を、表1-4(2)に示した。

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(%)
			Zスコア記載希望数*		
公的機関	都道府県	76	71	76	100
	市	61	59	60	98.4
民間機関		370	355	368	99.5
合計		507	485	504	99.4

*: Zスコア記載希望数は内数。

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）

		共通試料1（模擬排水試料：一般項目等）			共通試料2（模擬水質試料：ノニルフェノール等）			共通試料3（模擬大気試料：無機元素）		
区分		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	
				用紙での回答数			用紙での回答数			用紙での回答数
公的機関	都道府県	75	75	3	27	23	0	38	35	0
	市	61	60	1	17	15	0	12	10	0
民間機関		364	362	4	123	107	0	58	41	0
合計		500	497	8	167	145	0	108	86	0

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の検定による外れ値（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共通試料1については、室内精度CV（変動係数）が大きく、Grubbsの検定による外れ値を棄却した後の室間精度CV（変動係数）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%)
共通試料 1 (模擬排水試料)	COD	6	6 (100)
	BOD (硝化抑制有り)	3	2 (66.7)
	TOC	8	7 (87.5)
	全燐	28	26 (92.9)
	ふっ素及びその化合物	24	23 (95.8)
	ほう素及びその化合物	28	26 (92.9)
	計	97	90 (92.8)
共通試料 2 (模擬水質試料)	ノニルフェノール	3	3 (100)
	C10-LAS	8	8 (100)
	C11-LAS	11	11 (100)
	C12-LAS	10	10 (100)
	C13-LAS	9	9 (100)
	C14-LAS	-	-
	LAS	12	12 (100)
	計	53	53 (100)
共通試料 3 (模擬大気試料)	ニッケル	6	6 (100)
	亜鉛	6	6 (100)
	鉄	5	5 (100)
	鉛	4	4 (100)
	アルミニウム	3	3 (100)
	カルシウム	7	7 (100)
	計	31	31 (100)

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」も発行する。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とする。

第2章 調査結果の概要

1. 統計結果

(1) はじめに

1) 解析対象とした回答

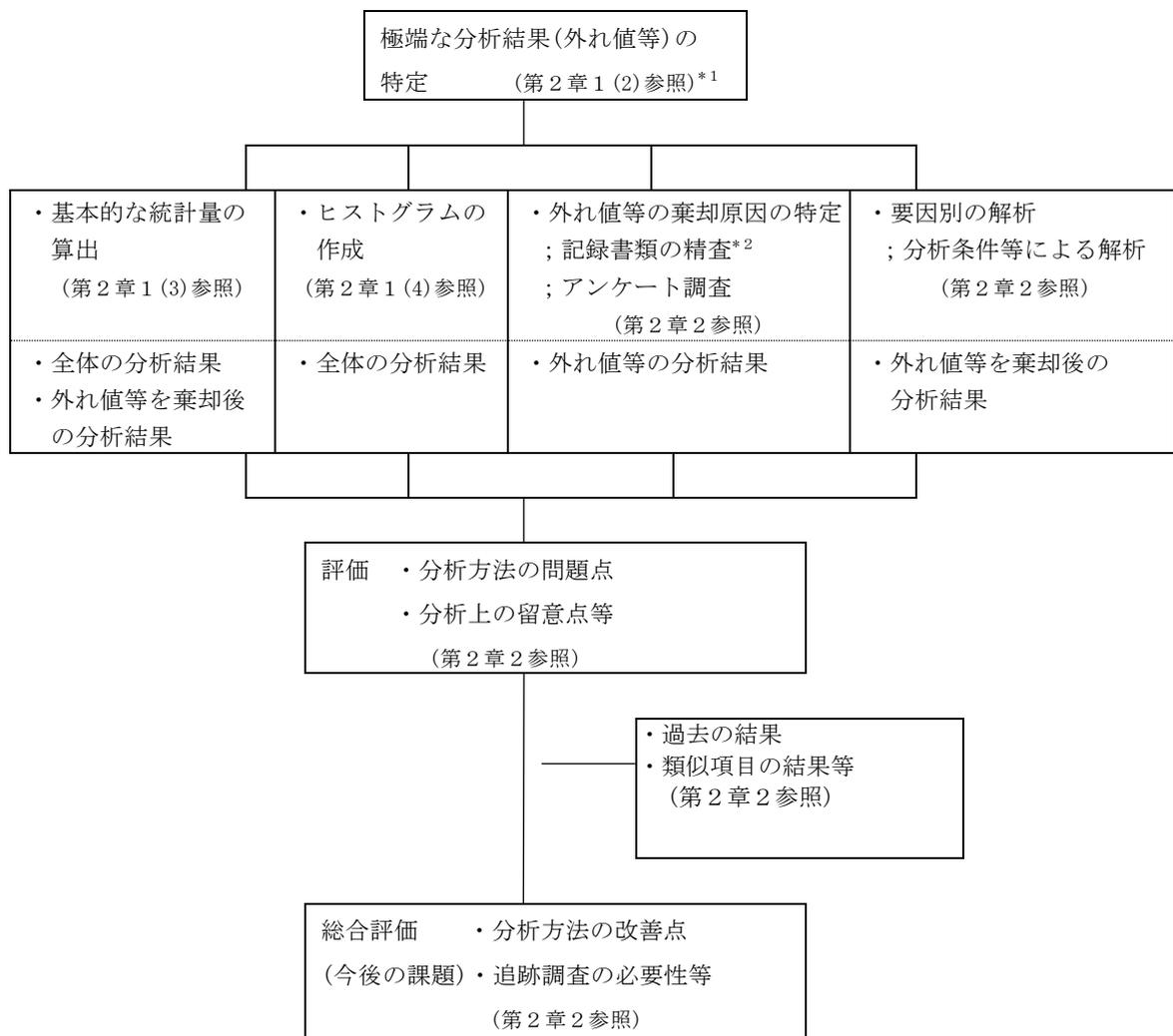
各参加機関が分析結果を回答するに当たって、報告書にクロマトグラム、検量線等を添付することとしていたが、表 2-1-1(1)に示すように添付のない回答があった。以降の集計・解析においては、クロマトグラム及び検量線等の添付がない回答も含めた。

表 2-1-1(1) クロマトグラム及び検量線等の添付状況 (回答数)

報告書	分析項目	回答数	
		クロマトグラム 及び検量線等の 添付有り	クロマトグラム 及び検量線等の 添付無し
[1] 模擬排水試料	COD	—	—
[2] 模擬排水試料	BOD (硝化抑制有り)	—	—
[3] 模擬排水試料	TOC	235	34
[4] 模擬排水試料	全磷	298	106
[5] 模擬排水試料	ふっ素及びその化合物	278	80
[6] 模擬排水試料	ほう素及びその化合物	313	76
[7] 模擬水質試料	ノニルフェノール	105	4
[8] 模擬水質試料	LAS	107	8
[10] 模擬大気試料	ニッケル	58	24
[11] 模擬大気試料	亜鉛	53	25
[12] 模擬大気試料	鉄	55	22
[13] 模擬大気試料	鉛	55	27
[14] 模擬大気試料	アルミニウム	52	23
[15] 模擬大気試料	カルシウム	51	18
[16] 模擬大気試料	その他無機元素	49	26

2) 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。



参加機関のなかで掲載を希望する機関については、参加機関に配布する令和3年度環境測定分析統一精度管理調査結果(資料編)にZスコアを掲載する。

図2-1-1(1) 解析方法の概要

*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)。

*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

①分析結果について、各分析項目とも以下を解析対象外とした。

(a) 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」)

②分析結果について、各分析項目とも以下を外れ値として棄却した。

(b) 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、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)」)

(c) 平均値の0.113倍以下の値

③共通試料1と共通試料3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、以下を解析対象外とした。

(d) 結果(併行測定回数)が2回以下のもの(「n≠3」)

④共通試料1の分析については、以下を外れ値として棄却した。

(e) 3回の室内精度CV(変動係数)が大きく、上記(b)～(c)を棄却した後の室間精度CV(変動係数)を超えるもの^(注3)(「統計的外れ値(室内精度)」)。

以上の方法によって、外れ値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、室内精度CVではその上限値を示す)。共通試料1については表2-1-2(1)～(2)、共通試料2については表2-1-2(3)～(4)、共通試料3については表2-1-2(5)～(6)に示す。表中の棄却率は、 $\text{棄却率} = (\text{棄却数} \div \text{回答数}) \times 100$ で表す。

(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)室内精度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、室間精度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(共通試料1: 模擬排水試料)

分析項目	回答数*1	棄却数*2						計	棄却率*4
		N≠3	ND等	Grubbs	平均値の0.113倍以下	室内精度*3			
COD	436	1	0	5	0	2(1)	7	1.61	
BOD(硝化抑制有り)	349	3	0	3	0	1(1)	6	1.72	
TOC	269	0	0	7	0	2(1)	8	2.97	
全磷	404	1	0	18	0	12(2)	29	7.18	
ふっ素及びその化合物	358	3	0	20	0	5(1)	27	7.54	
ほう素及びその化合物	389	0	0	24	0	5(1)	28	7.20	

*1: 回答数には解析対象外としたN≠3を含む

*2: 棄却数には解析対象外としたN≠3を含む

*3: ()内はGrubbsの検定での棄却数を示す

*4: $\text{棄却率} = (\text{棄却数} \div \text{回答数}) \times 100$

表 2-1-2(2) 棄却限界値（共通試料 1：模擬排水試料）

分析項目	Grubbs の検定		室内精度	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 CV%	外れ値等棄却後の 平均値(mg/L)
COD	143	188	3.55	165
BOD（硝化抑制有り）	33.8	295	21.2	165
TOC	98.7	133	3.99	116
全磷	4.19	5.19	2.79	4.69
ふっ素及びその化合物	3.99	7.42	7.76	5.72
ほう素及びその化合物	1.68	2.31	4.06	2.00

表 2-1-2(3) 外れ値等により棄却した回答数（共通試料 2：模擬水質試料）

分析項目	回答数 *1	棄却数*2				棄却率 %*3
		ND 等	Grubbs	平均値の 0.113 倍以下	計	
ノニルフェノール	109	0	3	0	3	2.75
C10-LAS	115	0	8	0	8	6.96
C11-LAS	115	0	11	0	11	9.57
C12-LAS	115	0	10	0	10	8.70
C13-LAS	115	0	9	0	9	7.83
C14-LAS	115	68*4	-	-	-	-
LAS	115	0	12	0	12	10.4

*1: 回答数には分析結果が ND 等の回答を含む

*2: 棄却数には分析結果が ND 等の回答を含む

*3: 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100

*4: LAS の公定法（告示 59 号付表 12）では、0.1 μg/L の定量下限が定められている。本調査では C14-LAS は定量下限未満の濃度であることから、ND と報告した 68 機関については正しい測定を行ったと言える。

表 2-1-2(4) 棄却限界値（共通試料 2：模擬水質試料）

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 (μg/L)	上限値 (μg/L)	外れ値等棄却後 の平均値(μg/L)
ノニルフェノール	0.0253	0.615	0.320
C10-LAS	0.372	1.38	0.875
C11-LAS	1.71	4.34	3.02
C12-LAS	1.82	4.48	3.15
C13-LAS	0.848	3.14	2.00
C14-LAS*	-	-	0.00799
LAS	5.43	12.7	9.07

*: LAS の公定法（告示 59 号付表 12）では、0.1 μg/L の定量下限が定められている。本調査では C14-LAS は定量下限未満の濃度であることから、ND と報告した 68 機関については正しい測定を行ったと言える。参考値として、ND 以外の報告値について統計量を算出した。

表 2-1-2(5) 外れ値等により棄却した回答数（共通試料 3：模擬大気試料）

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %*
		N≠3	ND 等	Grubbs	平均値の 0.113 倍以下	計	
ニッケル	82	0	0	6	0	6	7.32
亜鉛	78	0	0	6	0	6	7.69
鉄	77	0	0	5	0	5	6.49
鉛	82	0	0	4	0	4	4.88
アルミニウム	75	0	0	0	3	3	4.00
カルシウム	69	0	0	7	0	7	10.1
マンガン	72	0	0	6	0	6	8.33
銅	72	0	0	5	0	5	6.94
ナトリウム	65	0	0	5	0	5	7.69
カリウム	65	0	0	6	0	6	9.23

*: 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100

表 2-1-2(6) 棄却限界値（共通試料 3：模擬大気試料）

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 (mg/kg)	上限値 (mg/kg)	外れ値等棄却後 の平均値(mg/kg)
ニッケル	44.6	78.5	61.6
亜鉛	853	1510	1180
鉄	19900	37200	28600
鉛	289	509	399
アルミニウム*	-6410	93400	45300
カルシウム	52500	79100	65800
マンガン	556	830	693
銅	69.0	132	100
ナトリウム	6190	10100	8170
カリウム	10100	16800	13500

*: 分析結果のばらつきが大きいため、Grubbs の検定の下限値が負の値となっている。

(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。

共通試料 1 については表 2-1-3(1)に、共通試料 2 については表 2-1-3(2)～(3)に、共通試料 3 については表 2-1-3(4)に示す。

各分析項目とも、統計量として平均値、室間精度 CV、最小値、最大値、中央値、及び、設定値(設定濃度)を示す。「室間精度 CV」は、試験所間のばらつきの程度であり、分析結果(複数回を分析している場合には平均値)の標準偏差(SD)、変動係数(CV%)を算出している。

共通試料 1 については、3 回の室内併行測定を行っており、室内精度も併記する。「室内精度」は、試験所内のばらつきの程度であり、分散分析を行って SD、CV%を算出している。統計量としては、室内精度(標準偏差及び変動係数)、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。

棄却は、Grubbs の検定の棄却によるものとした。共通試料 1 については、統計的外れ値（室内精度）による棄却も行った。

「棄却前」、「棄却後」とともに、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。また共通試料 1 及び共通試料 3 については、実施要領に定められた併行測定回数の 3 回に満たないものも除いた。

表 2-1-3(1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（共通試料 1：模擬排水試料）
（室間精度等）

分析項目	棄却 *1	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)	設定濃度 (mg/L)
				SD (mg/L)	CV%				
COD	前	435	165	7.38	4.47	108	220	166	-
	後	429	165	5.87	3.55	143	182	166	
BOD(硝化抑制有り)	前	346	165	40.9	24.9	20.4	513	162	-
	後	343	165	34.9	21.2	48.6	274	162	
BOD(硝化抑制無し)*2	前	84	166	41.4	25.0	21.1	231	171	-
	後	81	171	32.2	18.8	104	231	173	
TOC	前	269	115	12.6	10.9	5.68	164	115	116
	後	261	116	4.62	3.99	98.9	132	115	
全燐	前	403	6.02	11.1	185	3.84	193	4.70	4.77
	後	375	4.69	0.131	2.79	4.31	5.05	4.69	
ふっ素及びその化合物	前	355	6.36	5.82	91.5	0.427	56.0	5.81	6.00
	後	331	5.72	0.444	7.76	4.02	6.97	5.82	
ほう素及びその化合物	前	389	2.21	2.07	93.8	0.198	21.6	2.00	2.00
	後	361	2.00	0.0811	4.06	1.69	2.30	2.00	

*1:Grubbs の検定及び統計的外れ値（室内精度）の棄却によるもの。「棄却前」、「棄却後」とともに、測定回数が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 回に満たないものは含まない。

*2:参考値。比較のため併行測定回数が 3 回に満たないものは含まない。

（室内精度等）*1

分析項目	棄却 *1	室内 測定 回数	回 答 数	室内精度*2		室内精度 CV%		
				SD (mg/L)	CV%	最小値	最大値	中央値
COD	後	3	429	1.40	0.845	0	3.26	0.602
BOD(硝化抑制有り)	後	3	343	6.81	4.14	0	16.9	2.34
TOC	後	3	261	1.23	1.06	0	3.65	0.508
全燐	後	3	375	0.0418	0.891	0	2.67	0.499
ふっ素及びその化合物	後	3	331	0.109	1.90	0	6.60	1.08
ほう素及びその化合物	後	3	361	0.0254	1.27	0	4.11	0.582

*1:Grubbs の検定によるもの。

*2:分散分析の結果を示す

表 2-1-3(2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (共通試料 2 : 模擬水質試料)

分析項目	棄却*1	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 ($\mu\text{g/L}$)	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)
				SD ($\mu\text{g/L}$)	CV%				
ノニルフェノール	前	109	7.71	57.8	749	0.0470	551	0.328	0.300
	後	106	0.320	0.0867	27.1	0.0470	0.558	0.327	
C10-LAS	前	115	1.03	1.12	109	0.000894	8.57	0.872	1.00
	後	107	0.875	0.148	16.9	0.439	1.36	0.872	
C11-LAS	前	115	3.26	2.73	83.6	0.00309	26.0	3.05	3.40
	後	104	3.02	0.387	12.8	2.03	4.16	3.05	
C12-LAS	前	115	3.40	2.91	85.8	0.00327	27.0	3.16	3.40
	後	105	3.15	0.393	12.5	2.21	4.40	3.17	
C13-LAS	前	115	2.24	2.25	100	0.00204	18.9	2.00	2.30
	後	106	2.00	0.338	16.9	0.932	3.10	2.00	
C14-LAS*2	前	47	0.0521	0.272	523	0.00000581	1.88	0.00666	<0.1
	後	38	0.00799	0.00421	52.7	0.00120	0.0186	0.00659	
LAS	前	115	9.80	8.75	89.3	0.00518	79.9	9.10	10.1
	後	103	9.07	1.07	11.8	6.03	12.7	9.12	

*1:Grubbs の検定によるもの。「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。

*2: LAS の公定法 (告示 59 号付表 12) では、 $0.1 \mu\text{g/L}$ の定量下限が定められている。本調査では C14-LAS は定量下限未満の濃度であることから、ND と報告した 68 機関については正しい測定を行ったと言える。参考値として、ND 以外の報告値について統計量を算出した。

表 2-1-3(3) 外れ値棄却後の平均値及び精度等 (共通試料 2 : 模擬水質試料 ノニルフェノール異性体)

ピーク番号	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 ($\mu\text{g/L}$)	組成比から算出した濃度 ($\mu\text{g/L}$)
			SD ($\mu\text{g/L}$)	CV%				
1	101	0.0197	0.00589	30.0	0.00285	0.0352	0.0203	0.0180
2	101	0.0349	0.0105	30.2	0.00463	0.0702	0.0367	0.0300
3	101	0.0424	0.0123	29.0	0.00591	0.0709	0.0447	0.0420
4	101	0.0219	0.00760	34.7	0.00266	0.0470	0.0220	0.0210
5	99	0.0175	0.00554	31.7	0.00233	0.0338	0.0176	0.0180
6	101	0.0217	0.00642	29.6	0.00352	0.0365	0.0223	0.0210
7	101	0.0243	0.00866	35.6	0.00410	0.0523	0.0253	0.0210
8	102	0.0149	0.00460	30.9	0.00221	0.0256	0.0151	0.0150
9	100	0.0308	0.00921	29.9	0.00493	0.0517	0.0314	0.0300
10	100	0.0169	0.00579	34.3	0.00221	0.0348	0.0170	0.0150
11	100	0.0430	0.0126	29.3	0.00727	0.0760	0.0436	0.0420
12	93	0.00788	0.00355	45.0	0.00100	0.0164	0.00757	0.00600
13	100	0.0249	0.00809	32.5	0.00401	0.0501	0.0251	0.0240

*:Grubbs の検定による「棄却後」のもの。分析結果が「ND等」であるものは含まない。

表 2-1-3(4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (共通試料 3 : 模擬大気試料)

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)	認証値 (mg/kg)
				SD (mg/kg)	CV%				
ニッケル	前	82	63.2	31.7	50.2	0.0000485	312	62.1	63.8±3.4
	後	76	61.6	5.16	8.38	44.8	77.9	62.2	
亜鉛	前	78	1120	271	24.1	0.000950	1580	1160	1140±100
	後	72	1180	101	8.51	954	1480	1160	
鉄	前	77	26700	7150	26.8	0.0293	36700	28800	29200±1700
	後	72	28600	2640	9.25	21200	36700	29000	
鉛	前	82	384	79.1	20.6	0.000415	509	398	403±32
	後	78	399	33.4	8.35	293	509	399	
アルミニウム	前	75	43500	15200	35.0	0.0528	87700	48900	50400±1000
	後	72	45300	12600	27.9	4940	87700	49000	
カルシウム	前	69	61600	14200	23.1	2350	78200	65700	66900±2400
	後	62	65800	4140	6.29	53400	78200	66100	
マンガン	前	72	668	144	21.6	0.000696	926	690	686±42
	後	66	693	42.3	6.10	605	790	692	
銅	前	72	141	383	272	0.0000742	3340	101	104±12
	後	67	100	9.69	9.65	73.7	125	101	
ナトリウム	前	65	7710	1730	22.4	722	9840	8090	7960±650
	後	60	8170	618	7.57	6370	9840	8140	
カリウム	前	65	12900	2820	21.8	1340	19800	13300	13700±600
	後	59	13500	1050	7.77	11400	16700	13400	

*:Grubbs の検定によるもの。

(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、共通試料 1 については図 2-1-4(1)に、共通試料 2 については図 2-1-4(2)に、共通試料 3 については図 2-1-4(3)に示した。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した。

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した。(いわゆる相対度数)を示した。

なお、ヒストグラムを作成にあたっては、分析結果のうち「ND 等」(前記(2)参照)は除いた。また、共通試料 1 及び共通試料 3 については、「n≠3」のもの(前記(2)参照)も除いた。

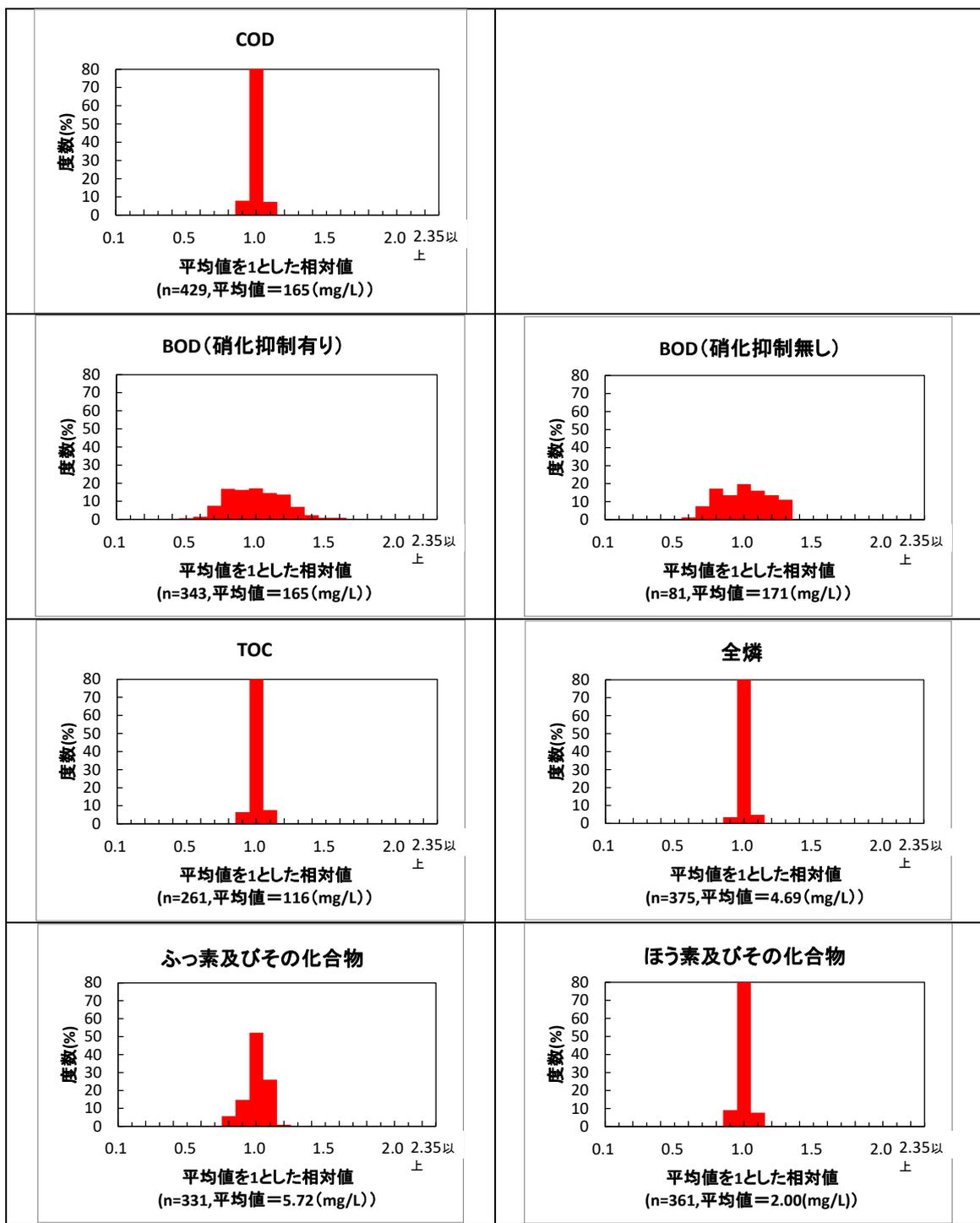


図 2-1-4(1) 共通試料 1 (模擬排水試料：一般項目等) に関するヒストグラム

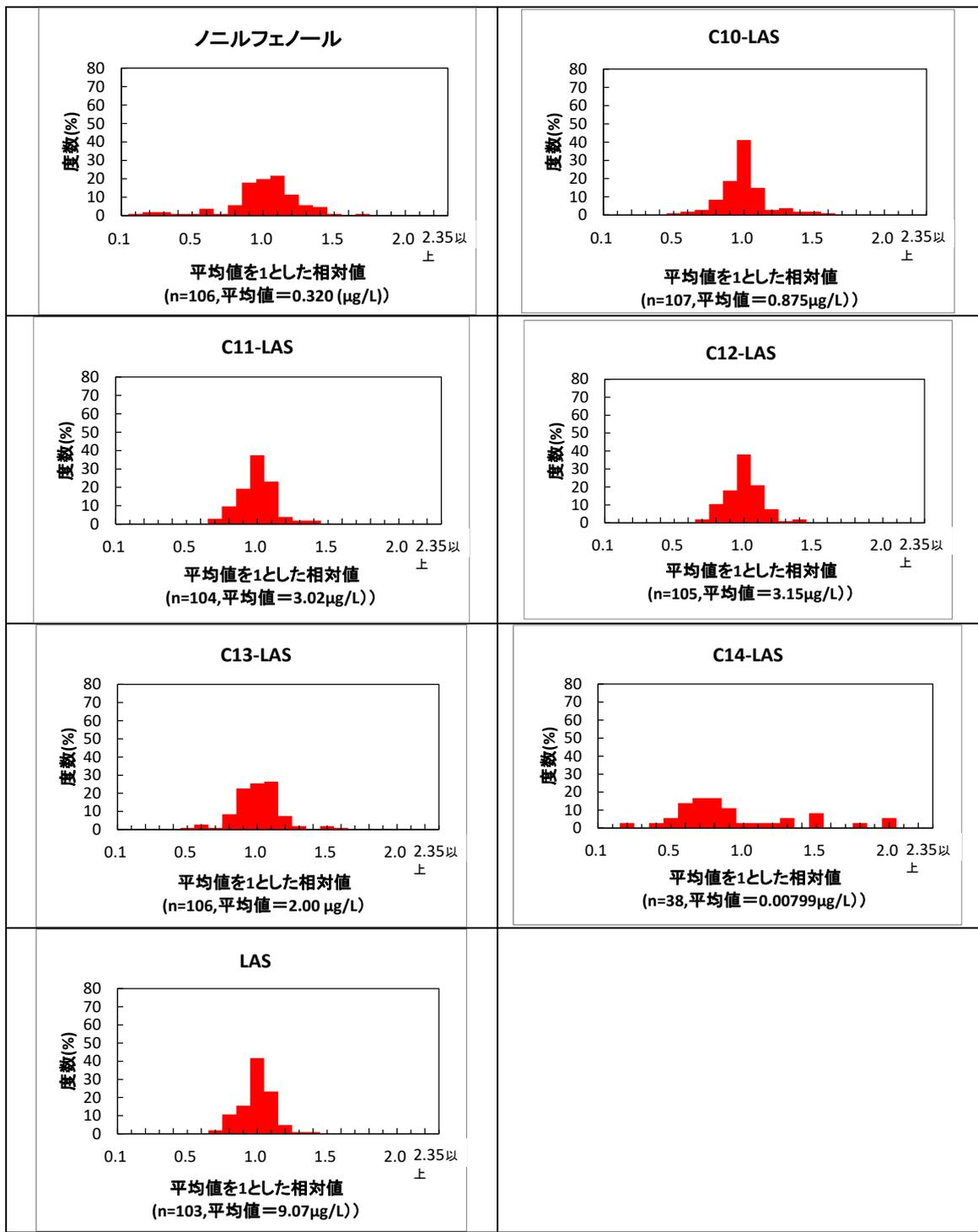


図 2-1-4(2) 共通試料 2 (模擬水質試料：ノニルフェノール等) に関するヒストグラム

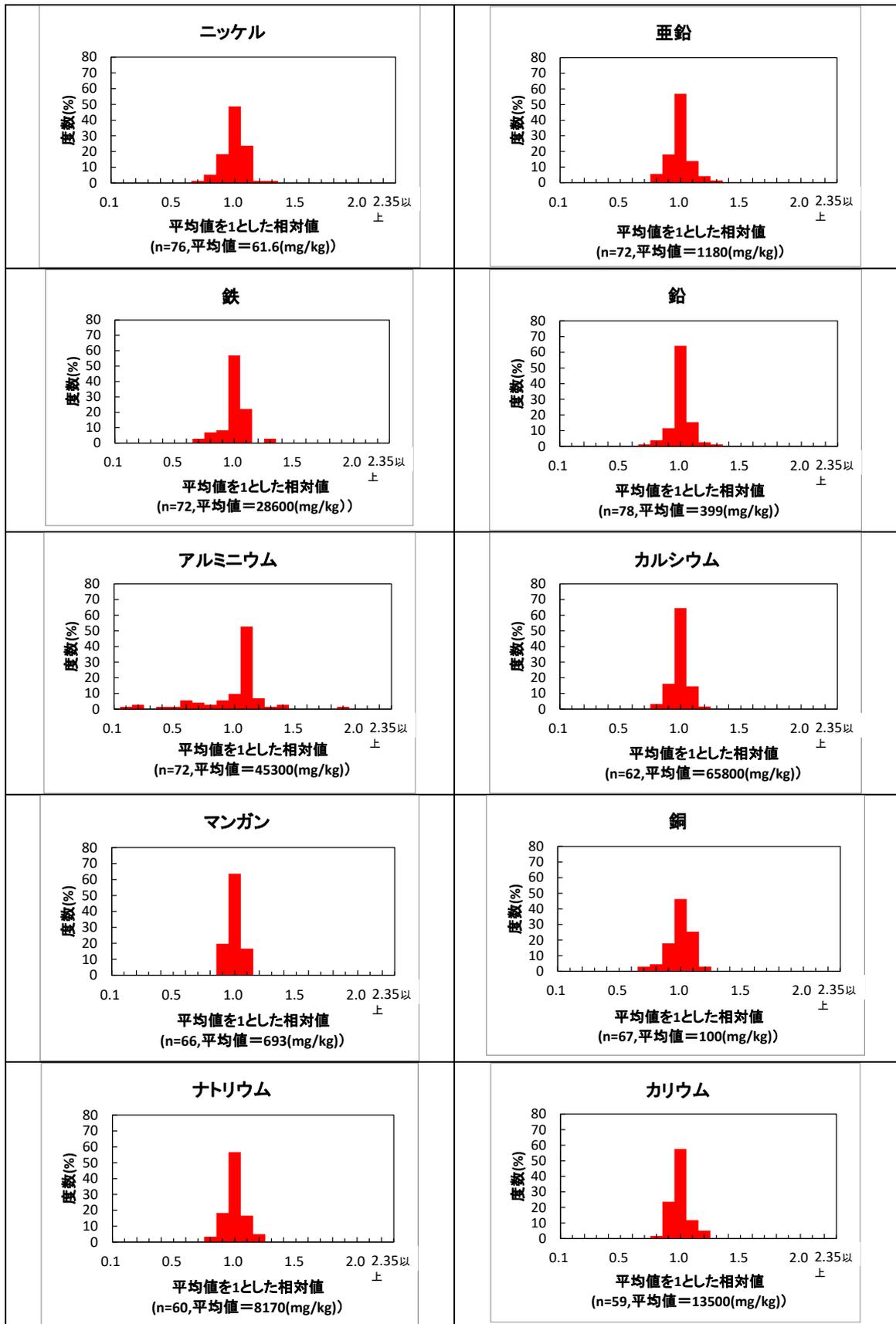


図 2-1-4(3) 共通試料 3 (模擬大気試料：無機元素) に関するヒストグラム

(5) 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した。

結果は試料別に (a) ~ (c) に分け、それぞれを項目別とした。(a) 共通試料 1 は表 2-1-5(1-1)~(6-2)、(b) 共通試料 2 は表 2-1-5 (7-1) ~ (8-2)、(c) 共通試料 3 は表 2-1-5(11-1)~(16-4)に示した。

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) を示した。

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:SD、変動係数:CV%) を示した。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)、解析結果の表下に検定の結果を示した。

(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した。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 の方法を適用した。

(a) 共通試料 1 (模擬排水試料:一般項目等)

表 2-1-5(1-1) 分析方法別回答数 (共通試料 1 (模擬排水): COD)

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以 下	室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値			
1. 滴定法 (手分析)	406	1	0	3	2	0	2(1)	7
2. 滴定法 (自動分析)	30	0	0	0	0	0	0	0

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(1-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 1 (模擬排水): COD)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室内精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. 滴定法 (手分析)	399	165	5.99	3.62
2. 滴定法 (自動分析)	30	167	3.75	2.25

(注) 偏り (平均値の差) は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる (危険率 5%)。
精度の違い: 1 と 2

表 2-1-5(2-1) 分析方法別回答数 (共通試料 1 (模擬排水): BOD (硝化抑制有り))

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以 下	室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値			
1. JIS K 0102 の 21 の方法 (手分析)	265	3	0	1	1	0	1(1)	5
2. JIS K 0102 の 21 の方法 (自動分析)	83	0	0	1	0	0	0	1
3. その他	1	0	0	0	0	0	0	0

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(2-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 1 (模擬排水) : BOD (硝化抑制有り))

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. JIS K 0102 の 21 の方法 (手分析)	260	166	34.8	21.0
2. JIS K 0102 の 21 の方法 (自動分析)	82	161	34.9	21.6
3. その他	1	131	-	-

(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 2-1-5(2-3) 分析方法別回答数 (植種液) (共通試料 1 (模擬排水) : BOD (硝化抑制有り))

植種液	回答数	n≠3	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍 以下	室内精度 大きい値 *	計
				小さい 値	大きい 値			
1. 下水(家庭下水、下水排水(処理水) 又はその上澄み液等	59	1	0	0	0	0	0	1
2. 排水処理でのぼつき槽水又はその上澄み液等	7	1	0	0	0	0	0	1
3. 河川水	78	0	0	0	1	0	0	1
4. 湖沼水	4	0	0	0	0	0	0	0
5. 土壌抽出液(土壌と水)	4	0	0	0	0	0	0	0
6. 市販品の植種菌製剤を用いて調製	185	1	0	2	0	0	1(1)	3
7. その他	11	0	0	0	0	0	0	0

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(2-4) 分析方法に関する解析結果 (植種液) (共通試料 1 (模擬排水) : BOD (硝化抑制有り))

植種液	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. 下水(家庭下水、下水排水(処理水) 又はその上澄み液等	58	187	27.9	14.9
2. 排水処理でのぼつき槽水又はその上澄み液等	6	146	28.7	19.6
3. 河川水	77	184	31.3	17.1
4. 湖沼水	4	148	26.8	18.2
5. 土壌抽出液 (土壌と水)	4	152	38.0	25.0
6. 市販品の植種菌製剤を用いて調製	182	151	31.8	21.0
7. その他	11	158	29.6	18.6

(注) 精度の違いは見られないが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に見られる (危険率 5%)。
平均値の差 : 1 と 2、1 と 6、3 と 6

表 2-1-5(2-5) 分析方法別回答数 (植種液) (共通試料 1 (模擬排水) : BOD (硝化抑制無し))

植種液	回答数	n≠3	ND等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	室内精度 大きい値	計
				小さい値	大きい値			
1. 下水(家庭下水、下水排水(処理水) 又はその上澄み液等	29	12	0	1	0	0	0	13
2. 排水処理でのぼつき槽水又はその上澄み液等	5	3	0	0	0	0	0	3
3. 河川水	43	25	0	0	0	0	0	25
4. 湖沼水	3	2	0	0	0	0	0	2
5. 土壌抽出液(土壌と水)	1	0	0	0	0	0	0	0
6. 市販品の植種菌製剤を用いて調製	86	44	0	2	0	0	0	46
7. その他	7	4	0	0	0	0	0	4

表 2-1-5(2-6) 分析方法に関する解析結果(植種液)(共通試料 1 (模擬排水):BOD (硝化抑制無し))

植種液	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. 下水(家庭下水、下水排水(処理水) 又はその上澄み液等	16	185	26.7	14.4
2. 排水処理でのぼつき槽水又はその上澄み液等	2	163	-	-
3. 河川水	18	194	24.7	12.7
4. 湖沼水	1	142	-	-
5. 土壌抽出液 (土壌と水)	1	139	-	-
6. 市販品の植種菌製剤を用いて調製	40	157	29.8	19.0
7. その他	3	168	16.4	9.72

(注) 精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率 5%)。
平均値の差: 1と6、3と6

表 2-1-5(2-7) 分析方法別回答数(溶存酸素(DO)の測定方法)(共通試料 1 (模擬排水) : BOD (硝化抑制有り))

溶存酸素(DO)の測定方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbs		平均値 の0.113 倍以下	室内精度 大きい値 *	計
				小さい 値	大きい 値			
1. よう素滴定法(ウインクラ ー・アジ化ナトリウム変法)	45	0	0	0	0	0	0	0
2. ミラー変法	0	0	0	0	0	0	0	0
3. 隔膜電極法	265	2	0	2	1	0	1(1)	5
4. 光学式センサ法	39	1	0	0	0	0	0	1

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(2-8) 分析方法に関する解析結果 (溶存酸素 (DO) の測定方法)
(共通試料 1 (模擬排水) : BOD (硝化抑制有り))

溶存酸素 (DO) の測定方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. よう素滴定法 (ウインクラー・アジ化ナトリウム変法)	45	173	32.9	19.0
2. ミラー変法	0	-	-	-
3. 隔膜電極法	260	164	35.4	21.6
4. 光学式センサ法	38	161	32.7	20.3

(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 2-1-5(3-1) 分析方法別回答数 (共通試料 1 (模擬排水) : TOC)

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbs		平均値 の 0.113 倍以下	室内精度 大きい値 *	計
				小さい 値	大きい 値			
1. TOC 分析法 (JIS K 0102-1 の 19.2 に該当)	15	0	0	1	0	0	0	1
2. TOC 分析法 (JIS K 0102 の 22.1 に該当)	90	0	0	1	0	0	0	1
3. TOC 自動計測法 (JIS K 0102-1 の 19.3 に該当)	14	0	0	0	1	0	1(1)	1
4. TOC 自動計測法 (JIS K 0102 の 22.2 に該当)	143	0	0	1	1	0	1	3
5. その他	7	0	0	0	2	0	0	2

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(3-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 1 (模擬排水) : TOC)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. TOC 分析法 (JIS K 0102-1 の 19.2 に該当)	14	115	5.61	4.87
2. TOC 分析法 (JIS K 0102 の 22.1 に該当)	89	115	4.70	4.08
3. TOC 自動計測法 (JIS K 0102-1 の 19.3 に該当)	13	118	4.94	4.17
4. TOC 自動計測法 (JIS K 0102 の 22.2 に該当)	140	116	4.41	3.81
5. その他	5	117	3.78	3.24

(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%)

2-1-5(4-1) 分析方法別回答数 (共通試料 1 (模擬排水) : 全磷)

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbs		平均値 の 0.113 倍以下	室内精度 大きい値 *	計
				小さい 値	大きい 値			
1. ペルキソ二硫酸カリウム分解法	250	1	0	0	12	0	9(2)	20
2. 硝酸-過塩素酸分解法	12	0	0	1	0	0	1	2
3. 硝酸-硫酸分解法	5	0	0	2	0	0	0	2
4. 流れ分析法	134	0	0	2	1	0	2	5
5. その他	3	0	0	0	0	0	0	0

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(4-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 1 (模擬排水) : 全磷)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. ペルカリ二硫酸カリウム分解法	230	4.71	0.131	2.78
2. 硝酸-過塩素酸分解法	10	4.70	0.146	3.11
3. 硝酸-硫酸分解法	3	4.57	0.211	4.62
4. 流れ分析法	129	4.67	0.124	2.65
5. その他	3	4.65	0.147	3.15

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

平均値の差 : 1 と 4

表 2-1-5(5-1) 分析方法別回答数 (共通試料 1 (模擬排水) : ふっ素及びその化合物)

分析方法	回 答 数	n≠3	ND 等	Grubbs		平均値 の 0.113 倍以下	室内精度 大きい値 *	計
				小さい 値	大きい 値			
1. ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	179	3	0	1	5	0	4(1)	12
2. イオン電極法	6	0	0	0	0	0	1	1
3. イオンクロマトグラフ法	40	0	0	10	1	0	0	11
4. 流れ分析法	132	0	0	1	2	0	0	3

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(5-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 1 (模擬排水) : ふっ素及びその化合物)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(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	167	5.54	0.457	8.24
2. イオン電極法	5	5.57	0.406	7.30
3. イオンクロマトグラフ法	29	5.50	0.465	8.45
4. 流れ分析法	129	6.00	0.231	3.86

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

平均値の差 : 1 と 4、3 と 4 精度の違い : 1 と 4、3 と 4

表 2-1-5(6-1) 分析方法別回答数 (共通試料 1 (模擬排水) : ほう素及びその化合物)

分析方法	回 答 数	n≠3	ND 等	Grubbs		平均値 の 0.113 倍以下	室内精度 大きい値 *	計
				小さい 値	大きい 値			
1. メチレンブルー吸光光度法	6	0	0	1	0	0	1	2
2. アズメチン H 吸光光度法	9	0	0	8	0	0	0	8
3. ICP 発光分光分析法	222	0	0	6	5	0	2(1)	12
4. ICP 質量分析法	152	0	0	1	3	0	2	6

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(6-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬排水）：ほう素及びその化合物）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. メチレンブルー吸光光度法	4	2.02	0.163	8.09
2. アゾメチンH吸光光度法	1	1.79	-	-
3. ICP 発光分光分析法	210	2.00	0.0738	3.68
4. ICP 質量分析法	146	1.99	0.0862	4.34

(注) 偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。
精度の違い：1 と 3

(b) 共通試料 2（模擬水質試料：ノニルフェノール等）

表 2-1-5(7-1) 分析方法別回答数（共通試料 2（模擬水質）：ノニルフェノール）

分析方法	回答数	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい 値	大きい 値		
1. 固相抽出ーガスクロマトグラフ 質量分析法(GC/MS)	99	0	0	3	0	3
2. 溶媒抽出ーガスクロマトグラフ 質量分析法(GC/MS)	8	0	0	0	0	0
3. その他	2	0	0	0	0	0

表 2-1-5(7-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 2（模擬水質）：ノニルフェノール）

分析方法	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			SD (μ g/L)	CV%
1. 固相抽出ーガスクロマトグラフ質量分 析法(GC/MS)	96	0.322	0.0862	26.8
2. 溶媒抽出ーガスクロマトグラフ質量分 析法(GC/MS)	8	0.293	0.103	35.1
3. その他	2	0.335	-	-

(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%）

2-1-5(7-3) 分析方法別回答数（異性体組成比の測定方法等）
（共通試料2（模擬水質）：ノニルフェノール）

異性体組成比の測定方法等	回答数	ND等	Grubbs		平均値の 0.113倍 以下	計
			小さい 値	大きい 値		
1. 標準液を GC/FID で測定して得られたクロマトグラムにおける各ピークの面積/13本のピークの総面積×100	82	0	0	2	0	2
2. 標準液を GC/FID で測定して得られたクロマトグラムにおける各ピークの面積/全ピーク（13本以外のピークを含む）総面積×100	2	0	0	0	0	0
3. 標準液を GC/MS（SCAN）で測定して得られたトータルイオンカレントクロマトグラムにおける各ピークの面積/13本のピークの総面積×100	6	0	0	0	0	0
4. 標準液を GC/MS（SIM）で測定して得られた再構成イオンカレントクロマトグラムにおける各ピークの面積/13本のピークの総面積×100	6	0	0	0	0	0
5. 文献値	4	0	0	0	0	0
6. その他	8	0	0	1	0	1

表 2-1-5(7-4) 分析方法に関する解析結果（共通試料2（模擬水質）：ノニルフェノール）

異性体組成比の測定方法等	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			SD (μ g/L)	CV%
1. 標準液を GC/FID で測定して得られたクロマトグラムにおける各ピークの面積/13本のピークの総面積×100	80	0.326	0.0860	26.4
2. 標準液を GC/FID で測定して得られたクロマトグラムにおける各ピークの面積/全ピーク（13本以外のピークを含む）総面積×100	2	0.187	-	-
3. 標準液を GC/MS（SCAN）で測定して得られたトータルイオンカレントクロマトグラムにおける各ピークの面積/13本のピークの総面積×100	6	0.292	0.0543	18.6
4. 標準液を GC/MS（SIM）で測定して得られた再構成イオンカレントクロマトグラムにおける各ピークの面積/13本のピークの総面積×100	6	0.312	0.0727	23.3
5. 文献値	4	0.373	0.0561	15.0
6. その他	7	0.299	0.0979	32.7

（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 2-1-5(8-1) 分析方法別回答数 (共通試料 2 (模擬水質) : LAS)

分析方法	回答数	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい 値	大きい 値		
1. 固相抽出-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法 (LC/MS/MS)	114	0	8	4	0	12
2. 固相抽出-高速液体クロマトグラフ QTOF 質量分析法	1	0	0	0	0	0

表 2-1-5(8-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 2 (模擬水質) : LAS)

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g/L}$)	CV%
1. 固相抽出-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法 (LC/MS/MS)	102	9.06	1.07	11.8
2. 固相抽出-高速液体クロマトグラフ QTOF 質量分析法	1	10.2	-	-

(c) 共通試料 3 (模擬大気試料 : 無機元素)

表 2-1-5(11-1) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (模擬大気) : ニッケル)

分析方法	回答数	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. ICP 質量分析法	79	0	4	2	0	6
2. ICP 発光分光分析法	3	0	0	0	0	0

表 2-1-5(11-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 3 (模擬大気) : ニッケル)

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. ICP 質量分析法	73	61.4	5.22	8.50
2. ICP 発光分光分析法	3	64.4	2.10	3.26

(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 2-1-5(11-3) 分析方法別回答数 (試験液の調製) (共通試料 3 (模擬大気) : ニッケル)

試験液の調製		回答数	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
				小さい値	大きい値		
ろ過	1. 有り	23	0	1	1	0	2
	2. 無し	58	0	3	1	0	4
容器移し替え	1. 有り	33	0	0	0	0	0
	2. 無し	47	0	3	2	0	5
酸の除去-加熱処理	1. 有り	38	0	2	1	0	3
	2. 無し	44	0	2	1	0	3
酸の除去-乾固	1. 有り	14	0	0	1	0	1
	2. 無し	67	0	4	1	0	5

表 2-1-5(11-4) 分析方法に関する解析結果（試験液の調製）
（共通試料 3（模擬大気）：ニッケル）

試験液の調製		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
ろ過(注1)	1. 有り	21	60.8	6.81	11.2
	2. 無し	54	61.9	4.46	7.20
容器移し替え (注2)	1. 有り	33	61.5	3.79	6.17
	2. 無し	42	61.8	5.96	9.64
酸の除去-加熱処 理(注3)	1. 有り	35	61.1	4.98	8.15
	2. 無し	41	61.9	5.35	8.64
酸の除去-乾固 (注4)	1. 有り	13	61.1	7.53	12.3
	2. 無し	62	61.7	4.64	7.52

（注1）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。

精度の違い：1 と 2

（注2）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。

精度の違い：1 と 2

（注3）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%）。

（注4）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。

精度の違い：1 と 2

表 2-1-5(12-1) 分析方法別回答数（共通試料 3（模擬大気）：亜鉛）

分析方法	回答数	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. ICP 質量分析法	75	0	5	1	0	6
2. ICP 発光分光分析法	3	0	0	0	0	0

表 2-1-5(12-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 3（模擬大気）：亜鉛）

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. ICP 質量分析法	69	1180	102	8.68
2. ICP 発光分光分析法	3	1200	40.4	3.38

（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 2-1-5(12-3) 分析方法別回答数（試験液の調製）（共通試料 3（模擬大気）：亜鉛）

試験液の調製		回答数	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
				小さい値	大きい値		
ろ過	1. 有り	20	0	1	0	0	1
	2. 無し	57	0	4	1	0	5
容器移し替え	1. 有り	30	0	2	0	0	2
	2. 無し	46	0	2	0	0	2
酸の除去-加熱処 理	1. 有り	34	0	4	1	0	5
	2. 無し	44	0	1	0	0	1
酸の除去-乾固	1. 有り	13	0	1	0	0	1
	2. 無し	64	0	4	1	0	5

表 2-1-5(12-4) 分析方法に関する解析結果（試験液の調製）
（共通試料 3（模擬大気）：亜鉛）

試験液の調製		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
ろ過(注1)	1. 有り	19	1220	123	10.1
	2. 無し	52	1170	83.3	7.12
容器移し替え (注2)	1. 有り	28	1190	116	9.68
	2. 無し	44	1170	90.2	7.69
酸の除去-加熱処 理(注3)	1. 有り	29	1210	103	8.56
	2. 無し	43	1160	96.0	8.25
酸の除去-乾固 (注4)	1. 有り	12	1220	152	12.5
	2. 無し	59	1170	86.4	7.37

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

平均値の差：1と2 精度の違い：1と2

（注2）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%）。

（注3）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%）。

（注4）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。
精度の違い：1と2

表 2-1-5(13-1) 分析方法別回答数（共通試料 3（模擬大気）：鉄）

分析方法	回答数	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. ICP 質量分析法	70	0	4	0	0	4
2. ICP 発光分光分析法	7	0	1	0	0	1

表 2-1-5(13-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 3（模擬大気）：鉄）

分析方法（前処理）		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
1. ICP 質量分析法		66	28500	2740	9.59
2. ICP 発光分光分析法		6	28800	1290	4.48

（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 2-1-5(13-3) 分析方法別回答数（試験液の調製）（共通試料 3（模擬大気）：鉄）

試験液の調製		回答数	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
				小さい値	大きい値		
ろ過	1. 有り	19	0	3	0	0	3
	2. 無し	58	0	2	0	0	2
容器移し替え	1. 有り	28	0	1	0	0	1
	2. 無し	47	0	3	0	0	3
酸の除去-加熱処 理	1. 有り	35	0	4	0	0	4
	2. 無し	42	0	1	0	0	1
酸の除去-乾固	1. 有り	13	0	1	0	0	1
	2. 無し	63	0	4	0	0	4

表 2-1-5(13-4) 分析方法に関する解析結果（試験液の調製）
（共通試料 3（模擬大気）：鉄）

試験液の調製	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		
			SD(mg/kg)	CV%	
ろ過(注1)	1. 有り	16	27700	3710	13.4
	2. 無し	56	28800	2230	7.73
容器移し替え (注2)	1. 有り	27	28600	1950	6.82
	2. 無し	44	28500	3030	10.6
酸の除去-加熱処 理(注3)	1. 有り	31	28500	1900	6.66
	2. 無し	41	28600	3110	10.9
酸の除去-乾固 (注4)	1. 有り	12	28400	3900	13.7
	2. 無し	59	28500	2360	8.27

（注1）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。

精度の違い：1と2

（注2）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。

精度の違い：1と2

（注3）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。

精度の違い：1と2

（注4）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。

精度の違い：1と2

表 2-1-5(14-1) 分析方法別回答数（共通試料 3（模擬大気）：鉛）

分析方法	回答数	ND等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. ICP 質量分析法	79	0	4	0	0	4
2. ICP 発光分光分析法	3	0	0	0	0	0

表 2-1-5(14-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 3（模擬大気）：鉛）

分析方法（前処理）	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. ICP 質量分析法	75	400	34.0	8.50
2. ICP 発光分光分析法	3	390	6.52	1.67

（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 2-1-5(14-3) 分析方法別回答数（試験液の調製）（共通試料 3（模擬大気）：鉛）

試験液の調製	回答数	ND等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい値	大きい値		
ろ過	1. 有り	22	0	1	0	1
	2. 無し	59	0	3	0	3
容器移し替え	1. 有り	34	0	0	0	0
	2. 無し	46	0	3	0	3
酸の除去-加熱処 理	1. 有り	38	0	2	0	2
	2. 無し	44	0	2	0	2
酸の除去-乾固	1. 有り	14	0	0	0	0
	2. 無し	67	0	4	0	4

表 2-1-5(14-4) 分析方法に関する解析結果 (試験液の調製)
(共通試料 3 (模擬大気) : 鉛)

試験液の調製		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
ろ過(注1)	1. 有り	21	405	43.2	10.7
	2. 無し	56	397	29.3	7.38
容器移し替え (注2)	1. 有り	34	401	37.0	9.24
	2. 無し	43	398	30.7	7.71
酸の除去-加熱処 理(注3)	1. 有り	36	402	36.5	9.08
	2. 無し	42	398	30.8	7.74
酸の除去-乾固 (注4)	1. 有り	14	384	43.8	11.4
	2. 無し	63	403	30.3	7.52

(注1) 偏り (平均値の差) は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる (危険率 5%)。

精度の違い: 1 と 2

(注2) 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%)

(注3) 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%)

(注4) 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 2-1-5(15-1) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (模擬大気) : アルミニウム)

分析方法	回答数	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. ICP 質量分析法	70	0	0	0	3	3
2. ICP 発光分光分析法	5	0	0	0	0	0

表 2-1-5(15-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 3 (模擬大気) : アルミニウム)

分析方法 (前処理)		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
1. ICP 質量分析法		67	45500	12300	27.1
2. ICP 発光分光分析法		5	41700	17700	42.4

(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 2-1-5(15-3) 分析方法別回答数 (試験液の調製) (共通試料 3 (模擬大気) : アルミニウム)

試験液の調製		回答数	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
				小さい値	大きい値		
ろ過	1. 有り	18	0	0	0	2	2
	2. 無し	57	0	0	0	1	1
容器移し替え	1. 有り	27	0	0	0	0	0
	2. 無し	46	0	0	0	2	2
酸の除去-加熱処 理	1. 有り	34	0	0	0	2	2
	2. 無し	41	0	0	0	1	1
酸の除去-乾固	1. 有り	12	0	0	0	1	1
	2. 無し	62	0	0	0	2	2

表 2-1-5(15-4) 分析方法に関する解析結果 (試験液の調製)
(共通試料 3 (模擬大気) : アルミニウム)

試験液の調製	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		
			SD(mg/kg)	CV%	
ろ過(注1)	1. 有り	16	38100	16800	44.1
	2. 無し	56	47300	10500	22.2
容器移し替え (注2)	1. 有り	27	46700	14200	30.4
	2. 無し	44	44500	11800	26.6
酸の除去-加熱処 理(注3)	1. 有り	32	45000	15500	34.5
	2. 無し	40	45500	9960	21.9
酸の除去-乾固 (注4)	1. 有り	11	46100	11400	24.8
	2. 無し	60	45000	13000	28.9

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

平均値の差 : 1 と 2 精度の違い : 1 と 2

(注2) 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%)

(注3) 偏り (平均値の差) は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる (危険率 5%)。
精度の違い : 1 と 2

(注4) 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 2-1-6(16-1) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (模擬大気) : カルシウム)

分析方法	回答数	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1. ICP 質量分析法	61	0	5	0	0	5
2. ICP 発光分光分析法	8	0	2	0	0	2

表 2-1-6(16-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 3 (模擬大気) : カルシウム)

分析方法 (前処理)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. ICP 質量分析法	56	65600	4260	6.49
2. ICP 発光分光分析法	6	67600	2370	3.51

(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 2-1-5(16-3) 分析方法別回答数 (試験液の調製) (共通試料 3 (模擬大気) : カルシウム)

試験液の調製	回答数	ND 等	Grubbs		平均値の 0.113 倍以下	計
			小さい値	大きい値		
ろ過	1. 有り	17	0	4	0	4
	2. 無し	52	0	3	0	3
容器移し替え	1. 有り	25	0	2	0	2
	2. 無し	43	0	5	0	5
酸の除去-加熱処 理	1. 有り	30	0	3	0	3
	2. 無し	39	0	4	0	4
酸の除去-乾固	1. 有り	9	0	1	0	1
	2. 無し	59	0	6	0	6

表 2-1-5(16-4) 分析方法に関する解析結果 (試験液の調製)
 (共通試料3 (模擬大気) : カルシウム)

試験液の調製		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
ろ過(注1)	1. 有り	13	64000	4170	6.53
	2. 無し	49	66300	4030	6.08
容器移し替え (注2)	1. 有り	23	65800	3910	5.95
	2. 無し	38	66100	3980	6.03
酸の除去-加熱処 理(注3)	1. 有り	27	66000	5230	7.92
	2. 無し	35	65700	3140	4.78
酸の除去-乾固 (注4)	1. 有り	8	65900	6280	9.53
	2. 無し	53	65800	3830	5.83

(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%)

(注2) 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%)

(注3) 偏り (平均値の差) は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる (危険率 5%)。
 精度の違い : 1 と 2

(注4) 偏り (平均値の差) は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる (危険率 5%)。
 精度の違い : 1 と 2

2. 分析項目毎の結果

2. 1 共通試料 1 (模擬排水試料：一般項目等)

(1) COD

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な傾向

回答数は 436 であり、全分析項目中で最も多かった。

分析結果には「ND 等」の検出不足による結果はなかった。この COD については基本精度管理調査として 3 回の室内併行測定の結果を必要としていたが、1 回としたひとつの回答があった。Grubbs の検定による外れ値 (143~188 mg/L の範囲外の値) は 5 回答であった (小さい値 3 回答、大きい値 2 回答であった)。また、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 1 回答であった (室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 2 回答であったが、そのうち 1 回答は Grubbs の検定による外れ値であった)。これら 7 回答の外れ値等を除くと、回答数 429、平均値 165 mg/L、室内精度 CV は 3.55% であり、ばらつきは非常に小さく、ヒストグラム (図 2-1-4(1) 参照) は分布幅の狭い形であり (平均値付近の分析結果が多く、平均値の 0.95~1.05 倍の分析結果が全体の 80% を超えている)、良好な結果であった。

分析方法は、排水基準に係る検定方法 (昭和 49 年環境庁告示第 64 号) に定める方法である (JIS K 0102 の 17 によると規定されている)。この方法は、試料を硫酸酸性とし、塩化物イオンのマスク剤として硝酸銀 (又は硫酸銀) を添加し、酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え、沸騰水浴中で 30 分間反応させる。そのときに消費した過マンガン酸の量を滴定法で求め、COD は相当する酸素の量 (濃度) として「mg/L」で表す。分析操作としては、多くの回答 (93.2%) は手分析であり、自動分析 (試料採取から滴定まで自動、また滴定量が不適であれば自動的に試料量を変えて自動的に測定) は少なかった。

なお、基本精度管理調査 (3 回の室内併行測定の結果報告) であり、上記のように室内精度 CV が大きいと外れ値としている。外れ値等を除いて作成した一元配置の分散分析から室内精度を算出し、CV で表すと 0.845% と小さい値であり、室内精度も良好であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbs の検定で棄却された 5 回答 (小さい値の 3 回答、大きい値の 2 回答)、室内精度 CV が大きかった 2 回答 (うち 1 回答は Grubbs の検定で大きい値)、これらの 6 回答へのアンケート結果の概要等を表 2-2-1-1(1) に示す。なお、アンケートはすべて回収された。

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 3 回答については、「試料量が多い」、「水浴の水温が低い (沸騰していない)」、「滴定量に比較して空試験値が大きい」が原因と考えられる。この中で試料量が多い回答については、試料量を 8 mL としており (試料量の適量は 5~6 mL 程度)、分析結果は小さい値の外れ値となっていた (後記 (b) 9) に示すように、COD の値は試料量が適量よりも多いと小さい値、少ないと大きい値となる傾向がある)。次の水浴の水温が低い (沸騰していない) 回答については、65°C 程度と低温での反応であった (水浴 (沸騰水) 中での 30 分間の反応は、COD 分析での必須の条件である)。滴定量に比較して空試験値が大きい回答については、空試験値は他機関のものに比べて大きい値であり、空試験値を引き過ぎた可能性が考えられるが、その原因は明確ではない。

次に、Grubbs の検定で大きい値として棄却された 1 回答については、試料量が 1 mL と少な過ぎが原因で大きい値となった (試料の適量は 5~6 mL であり、少ないと COD 値は大きくな

る)。

室内測定でのばらつきの大きいため棄却された2回答のうち1回答については、上記のGrubbsの検定で大きい値となったものであり、試料量が1 mLと少な過ぎが原因で大きい値とともに3回の室内測定もばらついたことが原因と考えられる。なお、他の1回答の室内測定でのばらつきの大きい結果については、分析条件等から原因ははっきりしなかった。

表 2-2-1-1(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
A	Grubbs 小	滴定法 (手分析)	自社で常時測定する濃度オーダーと比較して、試験検体は100倍程度濃度が高いため過度な希釈による誤差が生じたものと思われる。	水浴中の水温が低い(最初55℃、15分後65℃、30分後65℃)ことが小さい値となった原因と考えられる。アンケートにおける100倍程度の希釈による誤差はあまり大きいとは考えにくい。なお、試料量1 mLは適量より少なく、また滴定量1.85 mLは適量3.5~5.5 mLより少なすぎ、この点についても改善は必要と考えられる。
B	Grubbs 小	滴定法 (手分析)	滴定ビュレットの目盛りを読み間違えた事	試料量8 mLと多いことが原因である(試料の適量は5~6 mLであり、多いとCOD値は小さくなり、ばらつきも大きくなる)。なお、アンケートのビュレットの目盛り読み間違いについては、添付資料等からは確認できず、不明である。
C	Grubbs 小	滴定法 (手分析)	このアンケートを受け取ったのち保管してあった試料で再検査を行ったところ、結果値の平均は164.6となったことから、検査担当者がビュレットの目盛りの読み間違えたと考えられる。	アンケートのとおり、ビュレットの目盛りの読み間違いも考えられるが、添付資料等からは不明である。分析条件では試料量4 mL、滴定量3.65 mL、空試験滴定量1.46 mLであり、いずれも不適切な数値ではないが、試料量・滴定量が小さ目に対して空試験が大きめ目であり、結果が小さくなった(空試験値が大きく、引き算の誤差が大きい)、このことが原因の可能性として大きいと考えられる。
D	Grubbs 大	滴定法 (手分析)	測定前にバックテストを実施し、試料の希釈倍率を想定したが、測定精度よりも低い濃度範囲での滴定操作となり、適正な定量ができていなかったことが考えられる。	試料量1 mLと少ないことが原因で大きい値となった(試料の適量は5~6 mLであり、少ないとCOD値は小さくなる)。また、試料量が適量よりも少ないため、3回の滴定量は1.31、1.51、1.32 mLとばらつきが大きくなったと考えられる。
	室内精度		測定前にバックテストを実施し、試料の希釈倍率を想定したが、測定精度よりも低い濃度範囲での定量となり、希釈倍率を割り戻して試料中濃度を算出した際に誤差が大きくなったことが考えられる。	
E	Grubbs 大	滴定法 (手分析)	すべての手順・試薬を再確認したところ、硫酸(1+2)について過マンガン酸カリウム溶液が添加されていなかったことが判明した。BLによる補正を行っていることから、それが原因であるとは考え難く、具体的な原因については不明だが、再測定した結果、3回の並行測定の平均が163 mg/Lとなった。	分析条件(試料量、滴定量、空試験値等)に不適切な部分はみられず、計算間違い等もみられないことから、原因は不明である。なお、硫酸(1+2)に過マンガン酸カリウム溶液が添加されていなかったことに関しては、空試験が0.26 mLと大きい値でないことから、アンケートのような外れ値の原因でないと考えられない。

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
F	室内精度	滴定法 (手分析)	不明	分析条件(試料量、滴定量、空試験値等)に不適切な部分はみられず、計算間違い等も見られないことから、原因は不明である(なお、CV3.6%であり、一般的な室内精度としては極端に大きいとは考えられない)。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関区分

偏り及び室間精度 CV 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公的機関(都道府県・市) 165 mg/L、民間機関 166 mg/L とほとんど差はみられなかったが、室間精度 CV については公的 4.08%、民間 3.34%とわずかな違いがみられた。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

国際的な認証等 (ISO 9000 シリーズ、ISO 17025、MLAP 等) の取得に対しては、平均値については ISO 9000 シリーズ認証のある・なしでわずかな差がみられ、室間精度 CV については ISO 17025 でわずかな違いがみられたが、全体的には大きな違いはなかった。

3) 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 (84.8%) 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 CV とも確認のあり・なしに違いはみられなかった。

4) 分析者の経験度 (経験年数、年間の分析試料数)

分析者の経験年数、年間の分析試料数については、いずれも 5 水準として検定したところ、平均値及び室間精度 CV ともに水準間に一定の傾向はみられなかった。

5) 室内精度

室内測定回数は 3 回であり、室内精度 CV が大きい 2 回答は棄却した。そのため棄却後ではすべての回答は 5%未満 (最大値 3.26%) となり、その多くは 2%未満であった (「1%未満」の回答は 80.2%、「1~2%」は 17.3%、「2~3%」は 1.6%、「3~5%」は 0.9%であった)。

分析結果との関係としては、室内精度 CV で悪くなる (4 水準で「1%未満」から「3~5%」と悪くなる) と、室間精度 CV も 3.30%、3.99%、6.29%、6.50%と悪くなる傾向があり、一部の水準間に有意な違いがみられた (平均値については、一定の傾向はみられなかった)。

6) 試料の受取日及び分析に要した日数

試料の受取日については、8 月 24~27 日がほとんどであり (92.3%)、それ以降は少なかった。平均値、室間精度 CV とも受取日との間に一定の傾向はみられなかった。

分析日数については 1 日が最も多く、平均値、室間精度 CV とも日数間に違いはみられなかった。

7) 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、イオン交換水の順であった。

分析結果との関係については、超純水、蒸留水、イオン交換水を比較すると、平均値、室間精度 CV とともに違いはみられなかった。

8) 分析方法

分析方法は JIS K 0102 の 17 の滴定法であり、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(mgO/L)で表すものである。

分析操作としては、多くの回答 (93.2%) は手分析であったが、一部 (6.8%) は自動分析 (試料採取から滴定まで自動、また滴定量が不適であれば自動的に試料量を変えて自動的に測定) が行われていた。平均値に差はみられなかったが、室間精度 CV は違いがみられた (手分析 3.62%、自動分析 2.25%と違いがみられたが、どちらも良好な精度であった)。

9) 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、通常は予備試験を行って試料の COD 値を確認する (この値が 11 mg/L 以下の場合は、試料量は最大の 100 mL とする)。予備試験を行えば COD 値は平均値 165 mg/L 程度であることが明らかとなり、試料量は 5~6 mL 程度を分取して使用することとなる (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 4.5 mL (反応量 3.5~5.5 mL の中央値) として試料量を試算すると、 $4.5 \times 1000 \times 0.2 \div 165 = 5.5$ mL となる)。

大部分の回答 (73.9%) は試料量「5 mL 以上 6 mL 未満」となっていた。その前後の「6 mL 以上 7 mL 未満」が 16.0%、「4 mL 以上 5 mL 未満」が 4.0%であり、「7 mL 以上」の回答は 5.9%と少なく、「4 mL 未満」はほとんどなかった。

今回では適切な試料量は 5~6 mL 程度であり、「5 mL 以上 6 mL 未満」では平均値は 166 mg/L であったが、それよりも少ない試料量「4 mL 以上 5 mL 未満」では平均値は 171 mg/L と大きい値となっていた。試料量が多い「6 mL 以上 7 mL 未満」「7 mL 以上」では平均値はそれぞれ 163 mg/L、160 mg/L と小さい値となっていた。このように COD 分析では、試料量が多すぎると小さい値、少ないと大きい値となる傾向があるため、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。

10) 予備試験 (試料分取量、銀塩の添加量)

予備試験としては、COD の概略値 (試料分取量)、塩化物イオンの定性的な測定又は塩化物イオンの定量的な測定があり、これらの予備試験のうちいずれかを実施した回答は 95.8%と多かった。

COD の概略値 (試料分取量) に関する予備試験は 94.8%と多くが実施していた。実施の有無による平均値及び室間精度 CV に違いはみられなかった。

塩化物イオンの測定に関する予備試験は、定性では 32.6%の実施、定量では 43.4%の実施、であった。定性、定量のいずれの測定とも、その実施の有無による平均値及び室間精度 CV に違いはみられなかった。

11) 銀塩の使用

・使用した銀塩の種類

COD 分析では、塩化物イオンのマスキングが必要であり、そのために銀塩を使用する。その種類としては、多くの回答 (78.3%) では硝酸銀溶液 (200 g/L) の使用であった。他に、硝酸銀の粉末 (8.2% の回答) や硫酸銀の粉末 (4.9%)、濃度の異なった硝酸銀溶液 (500 g/L) (7.0%) 等が使用されていた。

分析結果との関係については、硫酸銀粉末を添加した場合、硝酸銀溶液や硝酸銀粉末に比べて平均値が大きくなった (平均値は硫酸銀粉末 169 mg/L に対して、硝酸銀溶液及び硝酸銀粉末では 165 mg/L であった)。なお、硝酸銀溶液 (200 g/L) 165 mg/L、硝酸銀の粉末 166 mg/L、硝酸銀溶液 (500 g/L) 166 mg/L であり、硝酸銀の種類 (溶液と粉末、溶液濃度) による COD 値の違いはみられなかった。また、過去の結果 (例えば、平成 29、26、23、21、令和 2 年度) においても、硫酸銀粉末の使用では平均値が大きくなっていった (ただし、室間精度 CV については違いがみられていなかった)。

ヒストグラム (図 2-2-1-1(1)) をみても、硝酸銀 (硝酸銀溶液又は硝酸銀粉末) では、平均値の 0.95~1.05 倍の階級を中心として (0.95~1.05 倍の度数は大きく)、0.95 倍より小さい値と 1.05 倍より大きい値の両方に少し分布している。しかし、硫酸銀粉末では、平均値の 0.95~1.05 倍の階級は最大度数になっているが、0.95 倍より小さい値はほとんどなく、1.05 倍より大きい値に偏っている。ただし、硝酸銀と硫酸銀粉末の平均値の差は約 2% (硝酸銀 165 mg/L と硫酸銀粉末 169 mg/L であり濃度差は 4 mg/L) であり、統計的な差となっているが、数値的には大きな差ではないと考えられる。

なお、今回の調査試料は、前年度 (令和 2 年度) と組成及びそれらの濃度とも同様としているが (後記の表 2-2-1-1(3) 参照)、硝酸銀と硫酸銀粉末の平均値の差は 4 mg/L (約 2%) の結果であるが、前年度の差 7 mg/L (約 4%) よりも小さくなった。

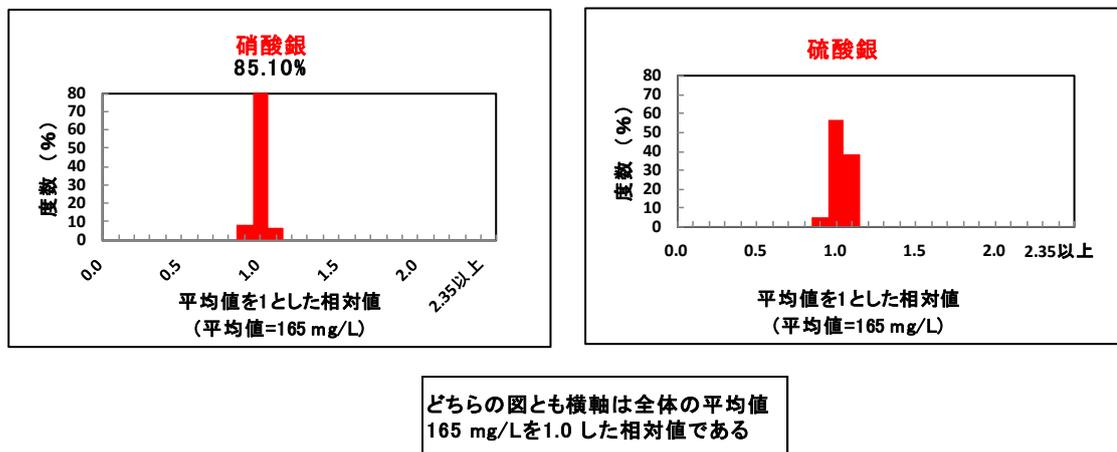


図 2-2-1-1(1) 使用した銀塩の種類別のヒストグラム

・銀塩の使用量 (添加量)

試料中の塩化物イオンは 30.4 mg/L (塩化アンモニウムとして 45.8 mg/L) であり、試料を適量 (例えば 5 mL とすると) 分取した場合塩化物イオン約 0.15 mg 含むこととなる (この試験における試料の最大量 100 mL としても、塩化物イオンは約 3 mg となる)。塩化物イオン 1

g に対する硝酸銀の当量は 4.8 g (硫酸銀は 4.4 g) であり、この試料の COD 分析では通常に使用する硝酸銀溶液(200 g/L)では 5 mL (硝酸銀の粉末 1 g 相当量)、または硫酸銀の粉末では 1 g で十分であり、それを越えた過剰な量の添加は必要ない。しかし、硝酸銀溶液(200 g/L)で 5 mL を超える添加、硝酸銀又は硫酸銀の粉末で 1 g を超える添加を行っている例もみられた。その回答数は硝酸銀 64、硫酸銀粉末 4 であり、全体的に前年度よりも少ない回答であった。特に大過剰な硫酸銀粉末の添加が減っており、このことが上記のように硝酸銀溶液と硫酸銀粉末の平均値の差が前年度よりも小さくなったことに関係していると考えられる。なお、銀塩の添加量と分析結果との関係については(硝酸銀、硫酸銀粉末とも)、平均値、室間精度 CV とも違いはみられなかった。

・銀塩を添加後の攪拌

銀塩添加後の攪拌方法としては、手動が多く(69.4%)、次がマグネチックスターラー(28.5%)であり、その他(振とう機等)は少なかった。

硝酸銀(硝酸銀溶液又は硝酸銀粉末)では、手動(70.6%)、マグネチックスターラー(28.4%)、その他(1.0%)であり、手動が多かった。硫酸銀粉末では、手動(52.4%)、マグネチックスターラー(33.3%)、その他(14.3%)であり、硝酸銀よりも手動は少なくなっていた。

なお、分析結果との関係については、攪拌方法間に平均値及び室間精度 CV の違いはみられなかった(攪拌回数についても、分析結果との関係はみられなかった)。

12) 水浴中の温度(最初、15分後、30分後)

水浴中の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%未満と少なかった)。水浴中の温度と分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とも、一定の傾向はみられなかった。

なお、前記のように外れ値(Grubbs の検定で小さい値)の原因として、水浴中の温度が低いが上げられており、水浴中に試料を入れたときに沸騰が止まらないようにすることは重要である。

13) 過マンガン酸カリウム溶液の種類

過マンガン酸カリウム溶液(標準原液又は標準液)の種類としては、市販品の溶液の購入、試薬から自家調製の 2 種類がある。市販品を購入とした回答は全体の 78.1%であり、自家調製よりも多かった。分析結果との関係については、両者間に平均値、室間精度 CV とも違いはみられなかった。

14) 試料の滴定量

COD の分析では、過マンガン酸カリウムの残留量が 4.5~6.5 mL になるようにするため、試料の滴定量としては(空試験値を考慮しないと) 3.5~5.5 mL になるように試料量(試料の分取量)をとって分析する。したがって、試料の滴定量は「9) 試料の分取量」と密接に関係している。

多くの回答は滴定量「4~5 mL」(73.8%の回答)及び滴定量「5~6 mL」(22.2%)となつて

おり、他の水準の回答は少なかった。分析結果としては「4～5 mL」（平均値 166 mg/L、室間精度 CV3.49%）であり、「5～6 mL」（164 mg/L、CV3.13%）、「6 mL 以上」（161 mg/L、CV4.69%）と滴定量が多くなるに従い平均値が小さくなる傾向がみられた。また、滴定量「4～5 mL」及び「5～6 mL」の水準の室間精度 CV に比べて、多い滴定量の水準の室間精度 CV は大きい傾向がみられた。

一般に COD は上記 9) にも示したように、試料量が多い（滴定量が多くなる）と分析結果は小さい値となり、試料量が少ない（滴定量が少なくなる）と分析結果は大きい値となる傾向がある。COD の分析では試料量は適量として（適切な試料量を取り）、適切な滴定量とすることが望まれる。

15) 空試験の滴定量

空試験の滴定量については、0.03～1.7 mL の範囲とすべての回答は 2 mL 以下であった。回答の一番多い水準は「0.2～0.4 mL」（41.7%）であった。

「0.2 mL 未満」、「0.2～0.4 mL」、「0.4～0.6 mL」、「0.6～0.8 mL」、「0.8 mL 以上」の 5 水準として、分析結果を解析したところ、空試験の値と分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とも一定の傾向はみられなかった。このことは、空試験の滴定量の最大が 1.7 mL であり、不適切と考えられるような大きな空試験値がなかったためと考えられる。

16) 試料の保存状況

試料の保存状況として、保存しなかった（直ちに分析した）回答は 12.1% であり、多く（87.9%）は冷暗所に保存していた。保存状況と分析結果の関係については、平均値、室間精度 CV とも違いはみられなかった。

試料の保存温度については、20℃の 2 回答を除くとすべて 0～10℃の冷所であり、そのうち 4～6℃が 75.6%と多かった。分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とも違いはみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

今回の調査結果を平成 21、23、26、29、令和 2 年度に行った結果と比較し、表 2-2-1-1(2) に示す。試料としては、環境水を想定した試料と排水を想定した試料があり、環境水では濃度 10 mg/L 以下となっているが、排水を想定した試料では濃度 100 mg/L を超えている。また、試料中の主な COD 源（有機物質）としては、年度によりラクトース又はグルコースと異なっている。このように各年度では、想定している試料の COD 濃度や COD 源とする有機物質は異なっているが、外れ値を除くと室間精度 CV は 3.6～6.1% であり、いずれも良好な結果となっている。また、塩化物イオン（塩化ナトリウム又は塩化アンモニウム）を共存するが、その濃度の影響もみられていないと考えられる。

なお、今回の調査試料は、前年度（令和 2 年度）と組成及びそれらの濃度とも同様としており、平均値、室間精度 CV とも一致性は非常に良く、いずれも良好な結果であった（また、回答数も前年度と同程度であった）。

（参考） 今回と同様のラクトースを添加した試料について、分析結果から COD 濃度 (B) とラクトース一水和物濃度 (A) の比を算出し、表 2-2-1-1(3) に B/A 値として示す。この値は 0.66 程度といずれの試料とも概略同じ値であり、またグリシンは COD 値への寄与（酸化）はほとんどないとされていることから、COD 値への寄

与はラクトース（及び亜硝酸ナトリウム）が主であると考えられる。そこで、今回の試料中のラクトースの理論的酸素要求量(ThOD)を用いて、ラクトースの酸化率を試算すると約 62%となる（亜硝酸ナトリウムを考慮して（亜硝酸塩は 100%酸化であり）ラクトースの酸化率を試算しているが、亜硝酸ナトリウムの影響は小さい(濃度 4.9 mg/L、ThOD1.1 mg/L)）。

表2-2-1-1(2) 最近のCODの調査（外れ値等を棄却後の結果）

区分	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		想定して いる試料	試料中の主な COD源
			SD(mg/L)	CV %		
H21年度	454	133	7.83	5.5	排水	ラクトース
H23年度	421	225	13.6	6.1	排水	グルコース
H26年度	453	8.27	0.344	4.2	環境水	ラクトース
H29年度	437	200	10.6	5.3	排水	グルコース
R02年度	435	166	6.33	3.8	排水	ラクトース
R03年度	429	165	5.85	3.6	排水	ラクトース

表2-2-1-1(3) 最近のCODの調査（ラクトースを主としたCODの調査）

区分	試料中の濃度 (mg/L)			COD平均値 (mg/L) B	B/A
	ラクトース水和物 A	その他の主な有機物等濃度			
H21年度	200	グリシン 塩化ナトリウム	108 3000	133	0.655
H26年度	12.5	グリシン 塩化ナトリウム	1.0 150	8.27	0.662
R02年度	250	グリシン 亜硝酸ナトリウム 塩化アンモニウム	50 4.9 45.8	166	0.664
R03年度	前年度（R02年度）と同じ			165	0.660

(d) 総括評価・今後の課題

回答数は 436 であり、全分析項目中で最も多かった。分析結果については、3 回の室内併行測定をしていなかった 1 回答、統計的な外れ値等として棄却されたのは 6 回答（Grubbs の検定による外れ値は 5 回答、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 1 回答）であった。これらの 7 回答を棄却後の平均値は 165 mg/L、室間精度 CV は 3.55%であり、全体としては良好な結果であった。

外れ値の原因としては、試料量が不適切である（適量よりも多いために小さい値となった、少ないため大きい値となった）、水浴中の温度が低い（小さい値となった）等がみられた。これらは、COD 分析での基本的な事項であり、報告前の確認の必要性等が考えられる。

分析条件として、試料量（試料の分取量）、銀塩の使用（塩化物イオンのマスキング方法）、試料の滴定量、空試験の滴定量等を取りあげ、分析結果との関係を解析したところ、試料量、塩化物イオンのマスキング方法、試料の滴定量については、分析結果への影響がみられた。ただし、空試験の滴定量については、極端な空試験値がなく（最大が 1.7 mL 程度）であり、分析結果への影響はみられなかった。

試料量と試料の滴定量は密接な関係にあり、試料量が多い（滴定量が多くなる）と分析結果は小さい値となり、試料量が少ない（滴定量が少なくなる）と分析結果は大きい値となる傾向であった（試料量の不適は、上記のように外れ値になる例もみられる）。したがって、

適切な試料量をとり、適切な滴定量とすることが必要であり、予備試験を実施して適切な試料量とすることが重要である。

塩化物イオンのマスキング方法（添加する銀塩の種類、添加量）については、添加する銀塩の種類による影響はこれまでの結果と同様であり、硝酸銀と硫酸銀で平均値に違いがみられ、硫酸銀の添加でCODが高値となる傾向がみられ、この傾向は過去に何度もみられている。本年度の調査試料中の組成やそれらの濃度は前年度と同様であるが、硝酸銀溶液と硫酸銀粉末の平均値の差は前年度よりも小さくなっていた。これは、本年度では硫酸銀が規定された量よりも多量添加した回答が減ったためと考えられた（前年度の調査結果では硫酸銀の添加量が規定された量よりも多量添加した場合に大きい値となっていた）。硫酸銀を使用する場合には、添加量に留意することが望まれる。

なお、これまでの調査では、試料中の主なCOD源である有機化合物は糖類のグルコース又はラクトースの2種類であり、また共存させている塩化物イオンもCOD値に対して多量でなく、良好な結果が得られている。今後、他の各種の有機化合物とした試料や、海水程度のような多くの塩化物イオンを含む試料を用いた調査を実施して精度確認するのがよいと考えられる。

(2) BOD (硝化抑制有り)

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な傾向

ATU-BOD (必須項目) (注)の回答数は 349 であり、分析結果には「ND 等」の検出不足による結果はなかった。この項目は基本精度管理調査として 3 回の室内併行測定の結果を必要としていたが、3 回答が 3 回測定でなかった (測定回数 1 が 1 回答、2 が 2 回答であった)。Grubbs の検定による外れ値 (33.8~295 mg/L 範囲外の値) は 3 回答であった (小さい値 2 回答、大きい値 1 回答であった)。また、3 回の室内精度 CV が大きいことに該当する外れ値は 1 回答であったが、これは Grubbs の検定による外れ値であった。これら 6 回答の外れ値等を除くと、回答数 343、平均値 165 mg/L、室間精度 CV は 21.2%であり、同じ試料中の他項目に比べてばらつきは大きくなっていた。また、ヒストグラム (図 2-1-4(1)参照) は、平均値付近にも明確なピークはみられず、全体としてはなだらかな山型であった。

BOD (任意項目) (注)の回答数は 174 であり、「ND 等」の回答数 0、3 回の室内併行測定でない回答数 90 (測定 1 回 69、2 回 21)、Grubbs の検定による外れ値の回答数 3 (小さい値 3、大きい値 0)、3 回の室内精度 CV が大きい回答数 0 であった。これら 93 回答の外れ値等を除いて解析した場合、回答数 81、平均値 171 mg/L、室間精度 CV は 18.8%であった。**BOD** は任意項目としていたためか回答数は **ATU-BOD** の半数程度と比べて少なく、そのうちの半数以上が 3 回の併行測定でなかった (参考として、室内併行測定が 3 回でない回答数も含めると、回答数 171、平均値 169 mg/L、室間精度 CV は 21.6%であった)。

BOD の分析方法は、排水基準に係る検定方法 (昭和 49 年環境庁告示第 64 号) に定める方法である (この方法では、JIS K 0102 の 21 によると規定されている)。本年度調査の **ATU-BOD** の分析方法は、**BOD** の方法に N-(2-プロペニル)チオ尿素 (N-アリルチオ尿素) による硝化抑制の操作を加えた方法である。硝化抑制の操作を除くと、どちらの方法とも水中の好気性微生物によって消費される溶存酸素量であり、試料を水で希釈して 20℃、5 日間で消費された溶存酸素を測定する。この分析の一連操作としては、**ATU-BOD**、**BOD** とも手分析の回答が多く (**ATU-BOD** では 75.8%であり)、他では自動分析 (試料の希釈、5 日間の培養、溶存酸素の測定等を自動) も行われていた。

なお、基本精度管理調査 (3 回の室内併行測定の結果報告) であり、上記のように室内精度 CV が大きいと外れ値としている。**ATU-BOD** に関して外れ値等を除いて作成した一元配置の分散分析から室内精度を算出し、CV で表すと 4.14%であった。

(注) 本年度の調査では、硝化作用を抑制した状態の **BOD** を必須項目、通常の (硝化作用を抑制しない) **BOD** を任意項目とし、これらのふたつを測定項目としている。前者は通常 N-(2-プロペニル)チオ尿素 (N-アリルチオ尿素) を用いて硝化抑制を行う方法であり (「**ATU-BOD**」)、後者は公定法に係る分析方法であり (「**BOD**」)、両者はこのような表記により区別されることも多い。本項の (a) 以降から (d) までにおいても、測定項目を「**ATU-BOD**」、「**BOD**」に区別して表記する。

表 2-2-1-2(1) 本年度調査の測定項目（「ATU-BOD」及び「BOD」）

測定項目としては（表記方法は）	ATU-BOD	BOD
本年度の調査では（項目の区分として）	必須項目とする	任意項目とする
本年度の調査では（硝化抑制として）	N-アリルチオ尿素を用いて硝化抑制する	硝化抑制しない
測定対象（酸素の消費）としては	炭素質（有機物）の酸化	炭素質（有機物）の酸化 窒素化合物の酸化（硝化）
公定法としては 例えば、排水基準に係る検定方法では 例えば、水質環境基準に係る測定方法では	×（該当しない） ×	○（該当する） ○

2) 個別機関の外れ値等の評価（ATU-BOD）

外れ値等へのアンケートは必須項目の ATU-BOD に関して行われた。Grubbs の検定で棄却された 3 回答（小さい値 2 回答、大きい値 1 回答）、室内変動が大きかったものが 1 回答（Grubbs で小さい値と重複）であり、全体では 3 回答へのアンケートであった。その結果の概要等を表 2-2-1-2(2) に示す。なお、アンケートの回答数は 2 であった。

外れ値等の原因としては、1 回答は分析結果の報告方法の間違いであり、このために小さい値となっていたと考えられた。他の 2 回答の原因ははっきりしなかったが、分析条件等からは希釈しすぎた不適切な測定や計算間違い等の可能性がうかがわれた。

表 2-2-1-2(2) 棄却されたデータの個別の原因・理由（ATU-BOD）

機関	分析結果	分析方法 (溶存酸素)	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
A	Grubbs 小	隔膜電極法	実施要領を読み違え、希釈後測定した値のまま報告してしまった。	分析条件、添付資料等からは確認できないが、約 1/10 の値であり、アンケートのとおりと考えられる（他の試料（共通試料 1-2）では、配布試料を 10 倍希釈した濃度の報告であり、そのようにして間違っただけでは）。なお、BOD の測定では下記（b）11) に示すように希釈段階は 3、4 程度が多く適当であるが、1 段階の測定としており、希釈段階を増やすべきである。
B	Grubbs 小 室内精度	隔膜電極法	植種が不適當だったと推測	分析条件等からは原因は不明である。なお、植種が不適當であったとしても 1/10 程度の値とはならないと考えられる（計算間違い等の単純な間違いの可能性が考えられる）。
C	Grubbs 大	隔膜電極法	(回答なし)	分析条件等からは原因は不明である。なお、「2~3 倍程度の値であり、計算間違いの可能性」、「大きい希釈 (P が小さい) での測定であり、汚染又は植種液の影響の可能性」などが考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の調査では、硝化作用を抑制した状態の ATU-BOD を必須の測定項目とし、多くの分析条件等の報告があった。BOD に関しては任意項目であったため、ここでの要因別の解析については ATU-BOD を主として示すこととする。

1) 分析機関区分（ATU-BOD）

偏り及び室内精度 CV 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公的機関

(都道府県・市) 173 mg/L、民間機関 162 mg/L と公的機関の方が大きい値であったが、室間精度 CV については公的 21.7%、民間 20.7% とほとんど違いはなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得 (ATU-BOD)

国際的な認証等 (ISO 9000 シリーズ、ISO 17025 等) の取得に対しては、認証のある場合とない場合で平均値及び室間精度 CV に違いはなかった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認 (ATU-BOD)

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの機関 (80%以上) 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 CV とも確認のあり・なしに違いはみられなかった。

4) 分析者の経験度 (経験年数、年間の分析試料数) (ATU-BOD)

分析者の経験年数、年間の分析試料数については、いずれも 5 水準として検定したところ、平均値及び室間精度 CV ともに水準間に一定の傾向はみられなかった。

5) 室内精度 (ATU-BOD)

室内測定回数は 3 回であり、室内精度 CV が大きい回答は外れ値として棄却した。外れ値を棄却後での室内精度 CV の最大値は 16.9% であり、また 5% 以上の回答は全体の 16.3% であり、多くの回答は 5% 未満であった。

分析結果との関係としては、平均値、室間精度 CV とも有意な違いはみられなかった。ただし、平均値については室内精度 CV が悪くなると平均値が小さくなる傾向がみられた (「1% 未満」170 mg/L、「1~2%」168 mg/L、「2~3%」167 mg/L、「3~5%」158 mg/L、「5% 以上」158 mg/L であった)。

6) 試料の受取日及び分析に要した日数 (ATU-BOD)

試料の受取日については、8 月 24~27 日がほとんどであり (93.9%)、それ以降は少なかった。平均値、室間精度 CV とも受取日との間に一定の傾向はみられなかった。

分析日数については、BOD 測定は培養期間が 5 日間となっていることから、5 日が最も多かった。平均値、室間精度 CV とも分析日数間に違いはみられなかった。

7) 使用した水 (ATU-BOD)

使用した水は、蒸留水が最も使用され、次に超純水、イオン交換水の順であった。

分析結果との関係については、蒸留水、超純水、イオン交換水を比較すると、平均値、室間精度 CV とも違いがみられなかった。

8) 分析方法

BOD の分析方法は、排水基準に係る検定方法 (昭和 49 年環境庁告示第 64 号) に定める方法である (この方法では、JIS K 0102 の 21 によると規定されている)。ATU-BOD は BOD の分析方法に N-(2-プロペニル)チオ尿素 (N-アリルチオ尿素) による硝化抑制の操作を加えた方法であり。どちらの方法とも水中の好気性微生物によって消費される溶存酸素量であり、分析

結果はこの消費された酸素量(mgO/L)で表す。

この分析の一連操作としては、通常は手分析で多く行われており、**ATU-BOD**、**BOD**とも手分析の回答が多く(**ATU-BOD**では75.8%であり)、他は自動分析(試料の希釈、5日間の培養、溶存酸素の測定等を自動)であった。両者間には、平均値、室間精度CVとも違いはみられなかった。

9) 植種液

①植種液の種類

・概要

試料は試薬を用いて調製した模擬試料であるため、植種を行うことが基本であり、大部分は植種液の使用であった。植種をしていなかったのは1回答であった。

植種液としては、**ATU-BOD**に関しては市販の植種菌製剤から調製したもの(市販品)が182回答と多く、次に市販品以外(河川水、下水等)155回答であった。他に、市販品と市販品以外を組み合わせたもの(混合物)もあったが、3回答と少なかった。**BOD**に関しては、市販品と市販品以外が各々40回答と多く、混合物は1回答であった。

・市販品以外(河川水等)

平均値は**ATU-BOD**180 mg/L、**BOD**184 mg/Lと同程度であり、いずれも市販品の平均値よりも大きい値であった(その差は各々29 mg/L、27 mg/Lであった)。図2-2-1-2(1)のヒストグラムも、**ATU-BOD**と**BOD**は同様なばらつきのある形であった(市販品とは若干異なった形であった)。

市販品以外には各種あり、河川水、下水(家庭下水、下水排水等)の2種類の適用が多く、他の植種液(排水処理でのばっ気槽水又はその上澄み液、湖沼水、土壌抽出液等)の適用は少なかった。これらの種類別の平均値として、河川水、下水は**ATU-BOD**が184、187 mg/L、**BOD**が194 mg/L、185 mg/Lであり、いずれも市販品の平均値よりも大きい値であった(排水処理でのばっ気槽水又はその上澄み液、湖沼水、土壌抽出液等とした回答はいずれも少なく、平均値は小さい傾向であった)。

・市販品

平均値については、**ATU-BOD**151 mg/L、**BOD**157 mg/Lと同程度であり、**ATU-BOD**、**BOD**とも市販品以外の平均値よりも小さい値であった。またヒストグラムも、**ATU-BOD**と**BOD**は同様なばらつきのある形であった(市販品以外とは若干異なった形であった)。

なお、市販品としては**BOD Seed**(約85%)が多く、他に**POLYSEED**の使用があった。平均値については、両者に違いはみられなかった。

表2-2-1-2(3) 植種液の種類に関する解析結果（外れ値棄却後）

(ATU-BOD)

植種液の種類		回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD(mg/L)	CV %
植種あり	1. 市販品以外(河川水等)	155	180	31.7	17.6
	2. 市販品	182	151	31.8	21.0
	3. 混合物	3	147	21.1	14.4
4. 植種なし		1	162	-	-

(BOD)

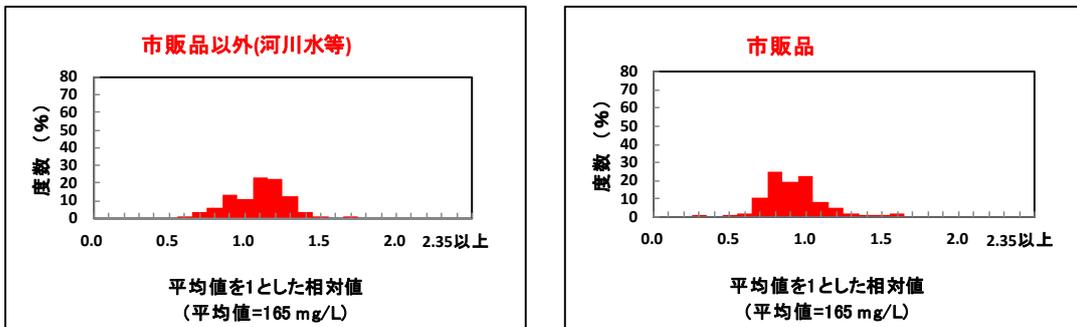
植種あり	1. 市販品以外(河川水等)	40	184	29.1	15.8
	2. 市販品	40	157	29.8	19.0
	3. 混合物	1	185	-	-
4. 植種なし		0	-	-	-

(注1) 植種液の種類内での検定：平均値の差が下記の水準間で有意（危険率5%）

ATU-BOD : 1と2、BOD : 1と2

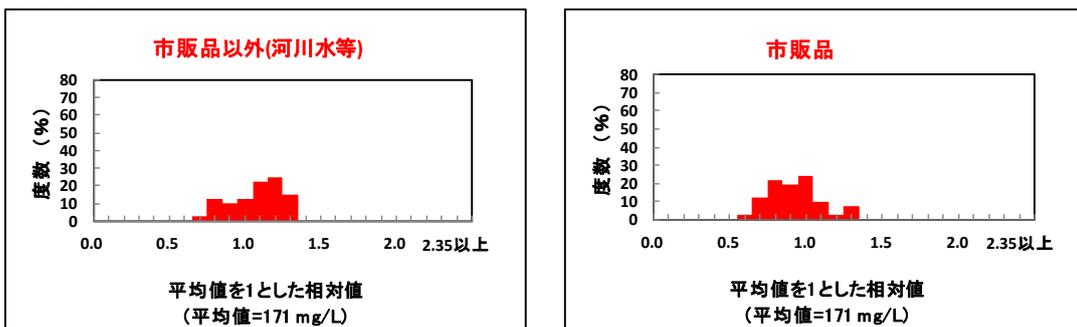
(注2) 表では植種液の種類が不明な回答及び外れ値等は除いて解析している。

(1) ATU-BOD



上図の横軸はいずれもATU-BOD全体の平均値165 mg/Lを1.0した相対値である

(2) BOD



上図の横軸はいずれもBOD全体の平均値171 mg/Lを1.0した相対値である

図 2-2-1-2(1) 植種液の種類別のヒストグラム

② 植種液の調製

・ 市販品以外

市販品以外の植種液としては、河川水や下水、排水処理でのばっ気槽水又はその上澄み液、湖沼水等について採取して使用する。なお、土壌では採取した後、水による抽出液を調製して使用する。

・市販品

市販品を用いた植種液としては、市販の植種菌製剤と水を混合して調製する。この市販品を用いた植種液の調製方法に関する概要を以下に示す。

植種液の調製に使用された水は、希釈水（pH緩衝液等が添加された水）が約85%と大部分であり、他の水は少なかった。植種菌製剤と水の混合割合は、1 カプセルに対して多くは 400～600 mL（500 mL が多い）の希釈水で行われていた。この混合液のばっ気・攪拌は、数回答を除き多くで行われており、1 時間とした回答が多かった。ばっ気・攪拌後の植種希釈水調製までの時間は、3 時間以内が多かった。

なお、以上の市販品を用いた植種液の調製に関して使用した水、植種菌製剤（市販品）と水の混合割合、混合液のばっ気・攪拌の時間及びその後の植種希釈水調製までの時間のいずれの操作とも、分析結果に影響がみられなかった。

③植種液の BOD

植種液の BOD の測定は必須の操作であり、全体の 97%程度で行われていた。この植種液の BOD と分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とともに一定の傾向はみられなかった。しかし、植種液の BOD が小さい値の回答が多くみられた（例えば、植種液の BOD が 1 mg/L 未満とした低濃度の回答は 15%程度であった）。

植種液の BOD が低濃度では、下記「④植種希釈水の BOD」で示すように植種希釈水 BOD の適切な濃度 0.6～1 mg/L の調製が難しいことも考えられる。このような場合には、適切な濃度の植種液（より高濃度の植種液）が望まれる。

④植種希釈水の BOD

植種液を水（希釈水）へ添加して植種希釈水を調製する。このときの植種液の添加は、植種希釈水の BOD が 0.6～1 mg/L になるよう加える。報告された植種液 BOD 等及び植種希釈水の調製方法に基づき植種希釈水中の BOD 濃度を算出し、解析した結果を表 2-2-1-2(4)に示す。

市販品については、植種希釈水の BOD「0.6～1 mg/L」の範囲にあるものは **ATU-BOD**（83 回答、平均値 150 mg/L、室間精度 CV19.8%）、**BOD**（14 回答、平均値 159 mg/L、室間精度 CV22.5%）であった。**ATU-BOD**、**BOD** の結果とも、平均値、室間精度 CV において植種希釈水の BOD による違いはみられなかった（植種希釈水の BOD は 0.6～1 mg/L の範囲のものが多かったが、大きくても小さくても平均値は市販品以外より小さい値であった）。

市販品以外については、植種希釈水の BOD「0.6～1 mg/L」の範囲にあるものは **ATU-BOD**（31 回答、平均値 188 mg/L、室間精度 CV14.2%）、**BOD**（5 回答、平均値 185 mg/L、室間精度 CV18.0%）であった。**ATU-BOD** については、植種希釈水の BOD が小さいと平均値が小さくなっていた（「0.1 mg/L 未満」では平均値が小さく、他の水準と有意な違いがみられた）。なお、植種希釈水の BOD が適切でない「0.6～1 mg/L」よりも低濃度である回答が多くみられ（市販品よりも多く）、「③植種液の BOD」で示したように 1 mg/L 未満のような低濃度の植種液は適当でないと考えられる。

以上のことから（市販品以外の結果から）、植種希釈水の調製に関しては、適切な BOD になるようにすることが重要と考えられる。

表2-2-1-2(4) 植種希釈水のBOD値に関する解析結果
(ATU-BOD)

植種液の種類 植種希釈水のBOD mg/L	市販品以外(河川水等)				市販品			
	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度		回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV %			SD (mg/L)	CV %
1. 0.1未満	32	166	32.0	19.3	10	154	33.2	21.5
2. 0.1~0.6	46	178	31.3	17.6	46	149	31.7	21.4
3. 0.6~1	31	188	26.9	14.3	83	150	29.8	19.8
4. 1~2	7	197	21.1	10.7	23	154	31.7	20.5
5. 2以上	1	179	-	-	8	155	50.7	32.8

(BOD)

1. 0.1未満	13	186	30.4	16.4	2	164	-	-
2. 0.1~0.6	12	182	30.6	16.8	11	155	29.0	18.8
3. 0.6~1	5	185	33.1	18.0	14	159	35.8	22.5
4. 1~2	1	220	-	-	7	157	27.7	17.7
5. 2以上	0	-	-	-	4	147	25.2	17.2

(注1) 植種液の種類内での検定：平均値の差が下記の水準間で有意（危険率5%）

ATU-BOD：市販品以外(河川水等)の1と3

(注2) 表では、植種液の種類が不明な回答及び外れ値等は除いて解析している。

⑤植種希釈水の活性度

JIS K 0102 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、グルコース-グルタミン酸混合標準液（後記の表 2-2-1-2(8)参照）の BOD を測定することが推奨されており、全体の約 3/4 でこの測定は行われ、すべての測定とも本調査期間内（2021 年 8、9 月）に実施されていた。JIS に記載されている混合標準液の BOD は 220±10 mg/L であり、この値に基づき解析した結果を表 2-2-1-2(5)に示す。

市販品については、混合標準液の BOD「210~230 mg/L」の範囲にあるもの ATU-BOD が 80、BOD が 20 回答と多かったが、「210 mg/L 未満」の回答は市販品以外に比べて多く ATU-BOD、BOD 各々 42、9 回答であった。平均値について、ATU-BOD、BOD とも「210 mg/L 未満」の平均値は小さい傾向であり、BOD に関しては他の水準と有意な差になっている。なお、「230 mg/L を超える」回答は少なかった。

市販品以外については、混合標準液の BOD「210~230 mg/L」の範囲にあるもの ATU-BOD が 68、BOD が 20 回答と他の水準よりも多く、市販品に比べて回答割合は大きかった。平均値については、市販品の場合と同様に「210 mg/L 未満」の平均値は小さく、BOD に関しては他の水準と有意な差になっている。なお、「230 mg/L を超える」回答は少なかった。

以上のことから、植種希釈水の活性度を確認すること（混合標準液の BOD 210~230 mg/L である、低濃度はよくない）は重要と考えられる

表2-2-1-2(5) 植種希釈水の活性度に関する解析結果
(ATU-BOD)

植種液の種類 グルコース-グルタミン酸混合標準液のBOD mg/L	市販品以外(河川水等)				市販品			
	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV %			SD (mg/L)	CV%
1. 210未満	12	156	30.9	19.8	42	146	24.8	17.0
2. 210~230	68	182	27.5	15.1	80	155	30.4	19.6
3. 230超える	7	208	22.9	11.0	5	166	29.4	17.7

(BOD)

1. 210未満	4	164	19.9	12.1	9	152	44.5	29.2
2. 210~230	20	186	30.8	16.6	20	165	21.4	13.0
3. 230超える	2	203	-	-	1	195	-	-

(注1) 植種液の種類内での検定：平均値の差及び精度が下記の水準間で有意（危険率5%）

平均値 **ATU-BOD**：市販品以外(河川水等)の1と2、市販品以外(河川水等)の1と3

精度 **BOD**：市販品の1と2

(注2) 表では植種液の種類が不明な回答及び外れ値等は除いて解析している。

⑥まとめ（全体をとおして）

植種液には、市販の植種菌製剤から調製したもの（市販品）と市販品以外（河川水、下水等）があり、それらをまとめて **ATU-BOD**、**BOD** 別に表 2-2-1-2(6) 示す（参考として酸化率の試算値も表中に示している）。この結果から平均値については「**ATU-BOD** と **BOD** の平均値の差は市販品 6 mg/L、市販品以外 4 mg/L と小さく、差は同程度となっている」、「市販品以外と市販品の平均値の差は **ATU-BOD** 29 mg/L、**BOD** 27 mg/L と同程度であり、いずれも市販品が低値となっている」このような傾向がみられ、室間精度 CV については「市販品以外は約 17% (**ATU-BOD** 17.6%、**BOD** 15.8%)、市販品は約 20% (**ATU-BOD** 21.0%、**BOD** 19.0%) であり、**ATU-BOD** と **BOD** とも市販品のばらつきが若干大きい」、「市販品以外、市販品とも、**ATU-BOD** と **BOD** のばらつきは同程度になっている」このような傾向がみられた。以上の平均値及び室間精度 CV の傾向から、

- ・市販品、市販品以外とも **ATU-BOD** による硝化抑制は十分でない（又は **BOD** による硝化は十分でない）

- ・市販品では硝化自体されず、硝化抑制が無意味な操作となっている

- ・市販品での酸化は市販品以外と比較して不十分となっている（市販品は炭素質の酸化も不十分ではないか）

- ・分析結果のばらつきは市販品以外と比較して市販品の寄与が大きい

これら例示のような可能性が大きいと考えられる。

次に、分析結果に影響する事項としては、前記④⑤に示したように「植種希釈水の BOD を 0.6~1 mg/L とする（低濃度は特によくはない）」、「活性度を確認する（混合標準液の BOD は 210~230 mg/L であり、低濃度は特によくはない）」が挙げられ、植種希釈水は重要と考えられた。

活性度を確認するための混合標準液には糖類（炭素質）のグルコース及び窒素化合物のグルタミン酸を含んでおり（後記の表 2-2-1-2(8) 参照）、この確認は糖類と窒素化合物の両方に対応しているため、市販品・市販品以外に関わらず活性度が良好であれば、どちらの植種でも試料における平均値は同一となる（良好な結果）と考えられる。しかし、活性度（混合標準液の BOD が 210~230 mg/L）、植種希釈水の BOD (0.6~1 mg/L) とも良好でも、市販品・

市販品以外で平均値は異なり、市販品が低値である。このことは、混合標準液と本年度の試料中の有機物が異なり、また試料中には無機物も含むことによっても考えられる。

本年度の試料は、前年度と同様であり、BOD に関連する成分として糖類（ラクトース）、有機窒素化合物（グリシン）、無機窒素化合物（亜硝酸ナトリウム及び塩化アンモニウム）の 4 物質を同濃度で含んでいる（組成と濃度については後記の表 2-2-1-2(8) 参照）。前年度は BOD、本年度は ATU-BOD 及び BOD を調査し、以上のような結果であり、各物質の BOD への寄与（酸化率）は明確でなく、いずれの物質により市販品が低値又ばらつきが大きくなったかはつきりわからなかった。

表 2-2-1-2(6) 植種の種類と ATU-BOD、BOD 濃度及び酸化率の試算例

植種の種類	全体			A. 市販品以外			B. 市販品			A と B の差	
	測定項目	平均値 (mg/L)	CV%	酸化率	平均値 (mg/L)	CV%	酸化率	平均値 (mg/L)	CV%	酸化率	平均値 (mg/L)
1. ATU-BOD	165	21.2	0.47	180	17.6	0.51	151	21.0	0.43	29	0.41
2. BOD	171	18.8	0.48	184	15.8	0.52	157	19.0	0.44	27	0.39
2. と 1. の差	6	—	0.09	4	—	0.06	6	—	0.09	—	—

(注) 酸化率（酸化及び硝化率）については、試料中の全組成（4 物質）の濃度から試算した理論的酸素要求量(ThOD)に対する割合を示す。ただし、表中の「A と B の差」及び「2 と 1 の差」の酸化率については、窒素化合物（3 物質）から試算した ThOD に対する酸化率（硝化率）を示す。

10) 前処理 (ATU-BOD)

前処理としては、JIS では pH 調整（中和処理）、残留塩素等の酸化性物質の確認・処理、ばっ気・攪拌（過飽和の処理）の 3 つが示されている。今回報告された前処理は、多い順に pH 調整（35 回答）、ばっ気・攪拌（24 回答）、残留塩素等の酸化性物質の確認・処理（22 回答）であった（複数の前処理を行った回答もあった）。分析結果との関係については、何らかの前処理を行った場合と前処理を行わない場合との間に違いはみられなかった。個別でも、pH 調整、ばっ気・攪拌、残留塩素等の酸化性物質の確認・処理とも、その前処理を行った場合と行わない場合との間に違いはみられなかった。

11) 希釈段階、溶存酸素消費率、希釈方法、希釈倍率の決め方 (ATU-BOD)

希釈段階については、1～12 段階と広く分布していた。3、4 段階が 186 回答と多く、1、2 段階が 91 回答、5、6 段階が 57 回答であり、7 段階以上は 5 回答と少なかった。この希釈段階による分析結果への影響はみられなかったが、BOD は適切な溶存酸素消費率の範囲で測定する必要があり、そのためには数段階の希釈を行うことは必須である。なお、適切な溶存酸素消費率は 40～70%であり、ほとんどの回答はこの範囲で BOD 濃度を算出していた。

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 34 回答、メスフラスコが 33 回答、自動希釈装置が 18 回答であった。これらの希釈方法による分析結果への影響はみられなかった。

本年度の調査項目には COD 及び TOC があり、COD の結果を参考に希釈倍率を決める回答が 275 回答と多く、TOC は 29 回答と少なかった。その他の参考としたものとしては、BOD の予備試験、パケットテスト等であった。これらの希釈倍率を決める方法による分析結果への影響はみられなかった。

12) 培養の方法 (ATU-BOD)

培養瓶の容量は大部分が 100 mL 程度であり、200 mL 程度以上は 18 回答と少なかった。この容量による分析結果への影響はみられなかった。

恒温 (20±1℃) とする方法としては、恒温器 (室) が多く (320 回答)、恒温水槽は 21 回答と少なかった。この恒温の方法による分析結果への影響はみられなかった。

13) 溶存酸素 (DO) の測定方法 (ATU-BOD)

①DO 測定方法

DO 測定方法としては、よう素滴定法 (ウインクラー・アジ化ナトリウム変法)、隔膜電極法、光学式センサー法の 3 法が適用されており、ミラー変法の回答はなかった。そのうち隔膜電極法の適用は全体の約 3/4 と多かった。なお、この 3 つの DO 測定方法による分析結果への影響はみられなかった。

②溶存酸素測定時の補正・校正 (隔膜電極法、光学式センサー法)

水中の飽和溶存酸素の表の修正及び気圧の導入に係る補正は 125 回答 (約 40%) で行われ、塩分補正は 26 回答 (約 9%) で行われていたが、修正・補正の有無による分析結果への影響はみられなかった。

試料測定前の機器の校正は、ほとんどの回答で行われていた。校正方法は、空気飽和水による校正 (128 回答、平均値 166 mg/L) が最も多く、空気飽和水と亜硫酸ナトリウム溶液による校正 (112 回答、平均値 160 mg/L) であり、他に空気による校正、亜硫酸ナトリウム溶液のみによる校正等もあった。これらの校正方法による分析結果への影響はみられなかった。

14) 試料の保存状況 (ATU-BOD)

試料の保存状況として、冷暗所保存が約 90% であり、保存しなかった (直ちに分析した) は 10% 程度と少なかった。この保存状況と分析結果の関係については、平均値、室間精度 CV とともに違いはみられなかった。

試料の保存温度については、1~20℃ (20℃の 1 回答を除くと 1~10℃) の冷所であり、そのうち 4~6℃が 80% 以上と多かった。分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とともに違いはみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

BOD を対象とした調査は、平成 23、29 年度、令和 2 年度 (前年度) 及び本年度の 4 回、同様の模擬排水について行われており、それらを比較した結果を表 2-2-2-2(7) 及び表 2-2-2-2(8) に示す。試料中の主な BOD 源 (有機物質) としては、平成 23、29 年度はグルコース、前年度と本年度はラクトースと異なっている。しかし、いずれの年度とも排水を想定した試料 (外れ値を除くと BOD の平均値は 169~260 mg/L と同オーダー) であり、BOD の室間精度 CV は 15.1~20.7% と大きな差のない結果であった。なお、本年度の ATU-BOD については室間精度 CV 21.2% であった (BOD よりも若干大きい程度であった)。

前記「(B) 9) 植種液」で示したように分析結果は植種液の種類の影響が大きく、BOD に関しては平成 23、29 年度、前年度も同様のことが示されていた。いずれの年度とも、市販の植種菌製剤から調製したもの (市販品) と市販品以外 (河川水等) では平均値が異なり (市販品は小さい平均値となり)、その差は年度によって異なり 18~35 mg/L であった。前年度と本

年度では市販品がそれぞれ 35 mg/L、29 mg/L 低値であり、平成 23、29 年度よりも大きな差であった（平成 23、29 年度には含まない試料中の無機窒素化合物（亜硝酸ナトリウム、塩化アンモニウム）の関与が考えられるが、いずれの物質により市販品が低値となったかは明確ではなかった）。

（参考）過去の 23、29 年度では、グルコースを主としてグリシンを添加した同成分の試料であった。市販品と市販品以外の平均値の差は 24 mg/L（23 年度）から 18 mg/L（29 年度）と小さくなっていった。このことは、グルコース濃度が 360 mg/L（23 年度）から 320 mg/L（29 年度）に減ったことによると考えられる。

表2-2-1-2(7) これまでのBOD調査の結果（外れ値等を棄却後の結果）

区分	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		想定している試料	分析対象
			SD(mg/L)	CV%		
H23年度	408	260	44.0	17.0	排水	BOD
H29年度	382	239	36.1	15.1	排水	BOD
R02年度	351	169	35.1	20.7	排水	BOD
R03年度	343	165	34.9	21.2	排水	ATU-BOD
	81	171	32.2	18.8		BOD

表2-2-1-2(8) これまでのBOD調査の結果（主な成分と植種の種類別の結果）

区分	試料中の成分と濃度			BOD(平均値) mg/L (注)			濃度差 mg/L B-C	分析対象
	主な有機物等	濃度 (mg/L)		全体 A	市販品以外 B	市販品 C		
H23年度	糖類(炭素質) 有機N化合物	グルコース グリシン	360 54	260	272	248	24	BOD
H29年度	糖類(炭素質) 有機N化合物	グルコース グリシン	320 54	239	248	230	18	BOD
R02年度	糖類(炭素質) 有機N化合物 無機N化合物 無機N化合物	ラクトース水和物 グリシン 亜硝酸ナトリウム 塩化アンモニウム	250 50 4.9 46	169	187	152	35	BOD
R03年度	前年度 (R2年度) と同じ			165	180	151	29	ATU-BOD
				171	184	157	27	BOD
(参考) JIS K 0102 混合標準液	糖類(炭素質) 有機N化合物	グルコース グルタミン酸	150 150	220±10			—	BOD

(注) BOD平均値としては全体の結果の他に、植種の種類別の結果(市販品以外、市販品)を示す。

(d) 総括評価・今後の課題

ATU-BOD（必須項目）については全体の回答数は 349、このうち 6 回答の外れ値等を除くと回答数 343、平均値 165 mg/L、室間精度 CV は 21.2%であった。BOD（任意項目）については、外れ値等を除くと回答数 81、平均値 171 mg/L、室間精度 CV は 18.8%であった。ATU-BOD、BOD とも室間精度 CV は 20%程度と概略同じであり、同一試料中の COD 等の他項目に比べてばらつきは大きかった。

本年度の試料は模擬排水試料（試薬を用いて調製した試料）であるため、植種を行うことが基本であり、1 回答を除き植種液を使用していた。植種液としては、市販の植種菌製剤から調製したもの（市販品）と市販品以外（河川水等）に大別され、市販品の回答の方が若干多かった。市販品と市販品以外の平均値を比べると ATU-BOD、BOD とも市販品は低値であり（BOD

については過去も同様であり)、また **ATU-BOD** と **BOD** の平均値の差をみると市販品、市販品以外ともその差は小さく、室間精度 CV は **ATU-BOD** と **BOD** で同程度であるが市販品は市販品以外と比較して大きかった。このような結果等から、「市販品以外では**ATU-BOD**による硝化抑制は十分でない(又は**BOD**による硝化は十分でない)」、「市販品では硝化自体されず、硝化抑制が無意味な操作となっている」、「市販品での酸化は市販品以外と比較して不十分となっている(市販品は炭素質の酸化も不十分では)」、「**ATU-BOD**、**BOD** の分析結果のばらつきでは市販品以外と比較して市販品の寄与が大きい」、このような可能性が大きいと考えられた。また、植種希釈水に関する解析結果からでは、植種液から植種希釈水の調製にあたって「適切な **BOD** (0.6~1 mg/L) とする(低濃度は特によくない)」、「適切な活性度であることを確認する(混合標準液の **BOD** は 210~230 mg/L であり、低濃度は特によくない)」が挙げられた。植種希釈水は重要と考えられた。

本年度の調査については、前年度に市販品の植種液を使用した機関の **BOD** が低値を示す傾向であったことから、調査目的を「**BOD** の分析結果のばらつきが窒素化合物によるものであったかを調べる」(本年度の実施要領より抜粋)とし、そのために **ATU-BOD** を主な対象項目とした調査であった。しかし、**ATU-BOD** のばらつきの程度は過去の **BOD** の結果と大きく変わらず、市販品と市販品以外の平均値及びばらつきの差並びに硝化抑制への効果等に関して目的としたことはわからない結果であった(試料は前年度と同様、糖類・有機窒素化合物・無機窒素化合物を含む複雑な試料であり、各物質の **BOD** への寄与(酸化率)ははっきりとわからなかった)。

今後の調査における試料に関しては、前年度にも指摘しているが、①植種液(市販品)の適用に関する調査としては(本年度の結果を考慮して複雑な試料とせず)、先ず基本的な確認が必要と考えられる。具体的には、糖類(炭素質)のみの単純な試料又は **BOD** のわかった標準液のような試料を用いることが考えられる。また、②各種の試料における **BOD** 測定の精度確認の調査としては、実際の環境試料等に含まれる各種の糖類(ラクトース、グルコース以外の糖類)やアルコール、有機酸等の有機物、各種の窒素化合物等を含む試料を用いることが考えられる。

(3) TOC

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

回答数は269であった。「ND等」は0回答であった。分析回数3回未満は0回答であった。Grubbsの検定による外れ値は7回答（小さい値3回答、大きい値4回答）であった。3回の室内精度CVが大きいことによる外れ値は1回答であった。

外れ値等棄却後の261回答の平均値は116 mg/L、室間精度CVは3.99%であった。回答のヒストグラムは平均値を中心にまとまっており、良好な分布であった。

分析法は、燃焼酸化-赤外線式TOC分析法(JIS K 0102-1の19.2に該当)が15回答、燃焼酸化-赤外線式TOC分析法(JIS K 0102の22.1に該当)が90回答、燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法(JIS K 0102-1の19.3に該当)が14回答、燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法(JIS K 0102の22.2に該当)が143回答、その他が7回答であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbsの検定で小さい値として棄却された3回答については、3ケースとも希釈した補正を濃度の算出時に考慮しなかった、あるいは濃度の算出時の確認を怠ったものであり、分析野帳など記録する、確認するといった通常の業務では実施されているチェック項目が実施されていなかったと推察される。

Grubbsの検定で大きい値として棄却された4回答については、測定条件や解析条件が不適切であったと考えられる。クロマトグラムや分析チャートなどの確認を怠った結果であると考えられ、日常業務で実施されているチェック項目を実施することが望まれる。

室内精度CVが大きいいため棄却された1回答については、日常的に測定精度など確認しているが、「問題なし」と考えているが、本調査における測定記録を再確認するとともに、既知濃度試料の測定や異なる分析者による測定、標準添加法など異なる測定方法による測定値の確認など、より一層の内部精度管理を行っていただきたい。

表 2-2-1-3(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
A	Grubbs 小	TOC分析法(JIS K 0102の22.1に該当)	分析技術が未熟だった上、倍率計算をしていなかった。	分析記録の確認不足と、他者によるデータの確認不足。
B	Grubbs 小	TOC分析法(JIS K 0102-1の19.2に該当)	仮打ち測定により希釈倍率の検討をつけ別日に希釈をし本測定を行ったが、希釈倍率表を作成し忘れたため、割り戻し忘れた。最終チェック者によるチェックもすり抜けてしまった。	分析記録の確認不足と、他者によるデータの確認不足。
C	Grubbs 小	TOC自動計測法(JIS K 0102の22.2に該当)	試料を希釈して測定したが、希釈率を戻さずに報告した。	分析記録の確認不足と、他者によるデータの確認不足。
D	Grubbs 大 室内精度	TOC自動計測法(JIS K 0102-1の19.3に該当)	装置のベースラインがNGになっているのに気がつがず、測定してしまった。	測定担当者による測定機器の確認不足と他者によるデータの確認不足。特に結果のばらつきが顕著である時には元のデータ(チャートやクロマトグラム)の確認を実施すること。
E	Grubbs	TOC自動計測法	原因不明。	検量線、ブランク、既知濃度試料の

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	(JIS K 0102-1 の 19.3 に該当)		測定結果などを確認した上で、試薬 や器具などの汚染、あるいは装置の 動作エラーなどが考えられる。
F	Grubbs 大	その他	面積の取り方に問題があると思 われる。	検量線、ブランク、既知濃度試料の 測定結果などを確認した上で、再測 定などを実施し、ベースラインの弾 き方などデータ解析を見直し、他者 の確認を実施する。
G	Grubbs 大	その他	外れ値アンケートなし	検量線の測定範囲の逸脱、データの 確認不足などが考えられる。 (外れ値アンケート集計にはなし)
H	室内精度	TOC 自動計測法 (JIS K 0102 の 22.2 に該当)	弊所の分析値の変動率は 4.5%で あり、JIS K 0102 (2016)に記載 されている繰り返し精度：3～ 10%を満たしているため、問題な いと考えている。が、装置の老 朽化の影響も否定できない。	室内精度の向上のため、試料の希釈 によるばらつきや装置の老朽化の測 定精度の定価などにも留意し、より 一層の精度向上を望む。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

外れ値棄却後では平均値における有意差は認められなかった。室間精度 CV について、分析
 主担当者の経験年数で 2 年以上 5 年未満 (4.33%) と 10 年以上 (3.00%) 及び 5 年以上 10 年未満
 (4.57%) と 10 年以上 (3.00%) で有意差、有機体炭素測定の前希釈倍率が 20 倍以上 50 倍未満
 で有意に小さい変動、標準液では保証期間を超過したもので有意に大きな変動、試料保存温
 度で 6-10℃で有意に小さい変動、有機体炭素の空試験応答値と試料測定応答値の比が 0.05 以
 上 0.1 未満で有意に大きい変動が認められた。経験年数については 10 年以上の経験者による
 測定で変動が小さいことは容易に理解できるが、2 年以上 5 年未満の方と 5 年以上 10 年未満
 の方で変動が多くなった理由としては業務量と業務の多様性に原因があると考えられる。希
 釈倍率について希釈が小さい場合検量線の高い位置での測定になり、希釈が大きい場合希釈
 の誤差に繋がるため、20-50 倍希釈で最も小さな変動になったと考えられる。また、多くの標
 準液には保証期間があり、各試験所で独自の保証期間を設定してると考えられる。それは、
 メーカーの保証期間や、試験所での経験から導き出された期間である。どちらにせよ、保証
 期間を過ぎた場合でも大きな濃度変化は認められないが、測定においては変動の原因なるこ
 とが示された。自己管理の徹底が必要であると考えられる。保存温度は 6℃以上 10℃未満で最
 も変動が小さく 4℃以上 5℃未満とも有意な差が認められ、10℃以上 20℃未満で最も変動が大
 きい結果であった。保存については保存温度だけではなく、保存状況なども勘案すべきであ
 る。つまり、保存温度は 5℃であっても、試料の出し入れや保管庫の大きさなどにより保存状
 態が影響を受けることもある。また、温度計の精度や測定場所にもよるため、今回の結果か
 らは 10℃未満が推奨される。有機体炭素の空試験応答値と試料測定応答値の比については、
 測定範囲を示しており、小さ過ぎた場合 (0.01 未満)、当該試料の測定が検量線の高いところ
 で行われたか、適切な下限値ではなかった可能性が考えられる。ブランク値や下限値などの
 定期的な測定が必要であると考えられる。

(c) 過去の結果との比較

TOCの過去結果との比較を表2-2-1-3(2)に示す。回答数は概ね変わらないものの棄却率は低く(例年の半分程度)、過去の調査と比較しても良好な結果であった。

表 2-2-1-3(2) 過去の結果との比較

区分	TOC 設定濃度 (mg/L)	TIC 設定濃度 (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 (%)
								SD (mg/L)	CV %	
H23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	
H26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	
H29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	
R03年度	116	濃度未調整	ラクトース、グリシン	試薬添加無し	前	269	115	12.6	10.9	2.60
					後	262	116	4.61	3.99	

(d) 総括評価・今後の課題

今年の調査では回答の棄却率は2.60%と低く、棄却後の室間精度CVは4.61%であり、良好な結果であった。頻度分布はバンド幅が小さく、対象性も高く、良好な結果であった。これは、TOC濃度が100 mg/Lを超える高濃度であり、有機炭素源がラクトースとグリシンで、比較的単純であったことが原因と考えられる。測定方法は主に燃焼酸化-赤外線式 TOC 分析法と燃焼酸化-赤外線式 TOC 自動測定法で、同じ測定原理であることから、分析方法による分析値の差や棄却数の違いはほとんど認められなかった。測定試料については希釈なし(1倍)から100倍希釈まで幅広いものの、平均値や室間精度CVに有意な差は認められなかった。注入量においても平均値、室間精度CVとも有意な差は認められなかった。

今後の課題としては実際の河川水や飲料水におけるTOCの濃度と夾雑成分を合わせた試料を用いた精度管理調査である。濃度に関しては平成26年度に1度だけ実施されており、良好な結果であったが、実際の河川水に合わせた夾雑成分を含む試料による精度管理調査が望まれる。

(4) 全燐

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 404 であった。「ND 等」は 0 回答であった。分析回数 3 回未満は 1 回答であった。Grubbs の検定による外れ値は 18 回答 (小さい値 5 回答、大きい値 13 回答) であった。3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 10 回答であった。合計棄却件数は 29 回答であった。

外れ値等棄却後の 375 回答の平均値は 4.69 mg/L、室間精度 CV は 2.79% であった。回答のヒストグラムは平均値付近に 1 つのピークがある良好な結果であった。

分析法は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が 250 回答、硝酸-過塩素酸分解法が 12 回答、硝酸-硫酸分解法が 5 回答、流れ分析法が 134 回答、その他が 3 回答であり、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と流れ分析法で、95% を占めていた。棄却後では両分析法で約 96% を占めていた。棄却数はペルオキシ二硫酸カリウム分解法で 20 回答 (8.0%)、硝酸-過塩素酸分解法で 2 回答 (16%)、硝酸-硫酸分解法で 2 回答 (40%)、流れ分析法では 5 回答 (3.9%)、その他では棄却された解答はなかった。

2) 個別機関外れ値等の評価

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 5 回答については、硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法及び流れ分析で認められ、前処理操作、標準溶液の作成・希釈、あるいは分析法の適合性が問題として考えられた。

Grubbs の検定で大きい値として棄却された 13 回答については、そのほとんどがペルオキシ二硫酸カリウム分解法 (流れ分析法で 1 回答) であり、主な原因は希釈等の計算ミスと考えられた。その他、不適切な量の試料分取や標準溶液の希釈ミスなどが考えられた。

室内精度 CV が大きいいため棄却された 10 回答については、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法で 9 回答 (Grubbs の検定での棄却を含む)、硝酸-過塩素酸分解法で 1 回答、流れ分析法で 2 回答であり、室内精度 CV は 2.87~12.1% で多くは 4% 未満であった。ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が多いことから、前処理 (高圧蒸気滅菌器) での漏れや分取時の濁りを取り込んだことが原因でばらついたと考えられる。

表 2-2-1-4(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 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
A	Grubbs 小	硝酸-硫酸分解法	分析の過剰あるいは不足	試薬の量が適切でなかった可能性と分析方法が合わなかったことが考えられる。
B	Grubbs 小	流れ分析法	自社で常時測定する濃度オーダーと比較して、試験検体は 1000 倍程度濃度が高いため過度な希釈による誤差が生じたものと思われる。	試料の希釈操作や標準溶液の濃度や調製方法に問題があった可能性がある。
C	Grubbs 小	硝酸-硫酸分解法	不明 原因調査として、模擬試料を作成し、考えられる要因についての条件を振り、測定をおこない、原因・対策をす	試薬の量が適切でなかった可能性と分析方法が合わなかったことが考えられる。

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
			る	
D	Grubbs 小	硝酸-過塩素酸分解法	検量線の範囲が広いため不適切であった。	試薬の量が適切でなかった可能性と分析方法が合わなかったことが考えられる。
E	Grubbs 小	流れ分析法	不適切な検量線	試料の希釈操作や標準溶液の濃度や調製方法に問題があった可能性がある。
F	Grubbs 大	ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	計算等の再確認及び検体の再測定を行ったが、結果に変化は見られなかった。現時点で考えられるのは、標準液濃度に変化が生じている可能性となるため、今後、確認を行っていきたい。	方法にもよるが試料分取量が少ないあるいは方法によっては正確さに問題がある可能性がある。
G	Grubbs 大	ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	定量操作のミス、希釈を耐圧瓶の目盛りで行っていた。	自身も問題点として挙げている標準原液の濃度がズレている可能性が考えられる。濃度の確認、及び作成方法や使用された器具などの見直しが必要である。
H	Grubbs 大	ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	不適切な検量線	方法にもよるが試料分取量が少ないあるいは方法によっては正確さに問題がある可能性や標準原液、標準溶液の濃度、濃度算出の見直しなどが必要である。
I	Grubbs 大	流れ分析法	10 倍希釈して調整した分析用試料中の濃度の認識がなかった	濃度算出の見直しが不十分であったと考えられる。
J	Grubbs 大	ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	希釈率の計算ミス	方法にもよるが試料分取量が少ないあるいは方法によっては正確さに問題がある可能性、及び濃度算出の見直しなどが必要である。また、共通試料 2 回目の応答値が異常である。
K	Grubbs 大 室内精度	ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	10 倍希釈した試料濃度を記載するところを分析結果に更に 10 倍してしまった為。	濃度算出の見直しなどが必要である。また、記載がないので不明であるが、試料測定では検量線の中央付近で測定することが推奨される。
L	Grubbs 大	ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	分解不足か発色試薬の調整間違い	標準溶液の希釈、濃度計算など見直してください。
M	Grubbs 大	ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	希釈した試験用試料の値ではなく配布試料の値に換算して報告した	濃度算出の見直しなどが必要である。方法にもよるが試料分取量が少ないあるいは方法によっては正確さに問題がある可能性がある。
N	Grubbs 大	ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	10 倍希釈して調製した濃度での報告でなかった。	濃度算出の見直しなどが必要である。また、記載がないので不明であるが、試料測定では検量線の中央付近で測定することが推奨される。
O	Grubbs 大	ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	10 倍希釈した試料を更に 10 倍して吸光度計にかけたのだが、10 倍希釈の結果を記入すべきところ、100 倍希釈した事により、値を 100 倍してしまった。	濃度算出の見直しなどが必要である。
P	Grubbs 大	ペルオキシ二硫酸カリ	分析方法が不適当	濃度算出の見直しなどが必要である。

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
		ウム分解法		
Q	Grubbs 大	ペルオキシ 二硫酸カリ ウム分解法	回答なし	標準溶液の希釈、濃度計算など見直 してください。
R	Grubbs 大 室内精度	ペルオキシ 二硫酸カリ ウム分解法	mg/Lで検量線を引いているところをm gに一回直して計算しないといけない ことが後から判明	使う水、試薬、器具の洗浄方法など の見直しが必要である。また、濃度 の算出方法の見直しも必要である。
S	室内精度	流れ分析法	分析機器の調整不足（試料送液チュー ブの劣化）	測定装置の調製が必要である。チュー ブの劣化、セルの汚れなど。
T	室内精度	ペルオキシ 二硫酸カリ ウム分解法	希釈の誤差、もしくはデュラン瓶の締 め具合による有機物分解の偏りなど。	希釈、分解、分取操作などでばらつ いた可能性があります。
U	室内精度	流れ分析法	試料希釈時に試験管とメスピペットで 行った。 ・得られた波形データのピークポイン トの位置が不適當だったかもしれない。	測定装置の調製が必要である。チュー ブの劣化、セルの汚れなど。
V	室内精度	ペルオキシ 二硫酸カリ ウム分解法	不明	希釈、分解、分取操作などでばらつ いた可能性があります。
W	室内精度	ペルオキシ 二硫酸カリ ウム分解法	汚染(空試験値が大きイ) 分解瓶の汚染が考えられる。	希釈、分解、分取操作などでばらつ いた可能性があります。
X	室内精度	ペルオキシ 二硫酸カリ ウム分解法	その他	標準溶液の希釈、濃度計算など見直 してください。希釈、分解、分取操 作などでばらついた可能性があります。
Y	室内精度	ペルオキシ 二硫酸カリ ウム分解法	不明	標準溶液の希釈、濃度計算など見直 してください。希釈、分解、分取操 作などでばらついた可能性があります。
Z	室内精度	ペルオキシ 二硫酸カリ ウム分解法	回答なし	希釈、分解、分取操作などでばらつ いた可能性があります。
AA	室内精度	ペルオキシ 二硫酸カリ ウム分解法	分解後の試料液の分取を比色管の目盛 を用いて行っていたため、ばらつきが 大きかったものと推測される。	希釈、分解、分取操作などでばらつ いた可能性があります。
AB	室内精度	硝酸-過塩 素酸分解法	分解操作、定容操作などのばらつきが 誤差となった。	分析方法が適切でなかった可能性と 希釈、分解、分取操作などでばらつ いた可能性があります。

(b) 要因別の解析

棄却後では平均値が有意に異なる要因としては分析日数(1日(4.68 mg/L)と3日(4.75 mg/L))、測定方法(ペルオキシ二硫酸カリウム分解法(4.71 mg/L)と流れ分析法(4.67 mg/L))、及び流れ分析における測定装置メーカーで(A社(4.67 mg/L)とその他(4.83 mg/L))、B社(4.55 mg/L)とその他(4.83 mg/L))であった。

室間精度 CV に有意な差が認められた項目は、国際的な品質マネジメント(有り(3.47%)と無し(2.64%))及びペルオキシ二硫酸カリウム分解法における分解瓶中の試料定容量(50

mL(2.65%)とそれ以外(4.40%)であった。しかし、平均値に大きな差は認められず、分析方法や条件の差はほとんど認められなかった。

(c) 過去の結果との比較

過去の結果との比較を表 2-2-1-4(2)に示す。今回は設定濃度が平成 30 年度と同様に高めの設定(4.90 mg/L)であったことも要因の 1 つであるが、過去のデータと比較すると室間精度 CV が低く、分析の測定精度が向上していると考えられる。また、分析方法別にみても平成 30 年度と遜色はなく、試験所内での室内精度管理が有効に行われていると考えられる。

2-2-1-4(2)過去の結果との比較 (外れ値棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 (注)	室間精度 CV%	備考 (燐を含む試薬及び主な共存物質)
H13年度	模擬水質	478	0.150	6.4	トリポリリン酸ナトリウム、塩化ナトリウム30 mg/L
H18年度	土壌	324	1.52	6.8	—
H26年度	模擬水質	394	0.0707	5.5	リン酸水素カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、塩化ナトリウム150 mg/L
H30年度	模擬排水	345	4.91	4.2	トリポリリン酸ナトリウム、塩化ナトリウム3000 mg/L
R03年度	模擬排水	375	4.69	2.79	アデノシンーリン酸

(注)水質試料はmg/L、土壌試料はmg/kg

表2-2-1-4(3) 過去の結果 (外れ値等棄却後) との比較 (水質試料)

分析方法	H13			H26			H30		
	回答数	平均値 mg/L	室間 精度 CV %	回答数	平均値 mg/L	室間 精度 CV %	回答数	平均値 mg/L	室間 精度 CV %
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	427	0.150	6.2	230	0.0709	5.0	227	4.98	3.5
2. 硝酸-過塩素酸分解法	27	0.152	7.9	6	0.0731	7.5	15	4.86	3.5
3. 硝酸-硫酸分解法	15	0.150	6.6	7	0.0694	9.0	4	4.91	4.6
4. 流れ分析法	9	0.141	9.8	97	0.0698	6.3	96	4.74	4.0
備考	調製濃度 mg/L		0.15	0.072		5.0			
	告示の方法		H19では流れ分析法は水質環境基準や排水基準の方法ではなかった						

(d) 総括評価・今後の課題

棄却後の結果については頻度分布も狭く概ね良好な結果であった。しかし、日常的に分析している項目であることを考えると、濃度の算出ミスやそれを見過ごしたチェック体制の不備は大きな問題点である。

今後の課題としては、分析方法による測定精度の差を小さくすることと実際の河川水中の濃度レベルでの精度管理であり、現実的なマトリクスでの測定であると考えられる。また、各試験所においては報告値の確定・確認を如何にシステマチックに行うかである。特に、スポット的に測定したデータについて、正しい結果を報告するための精度管理が必要である。

(5) ふっ素及びその化合物

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 358 であった。「ND 等」はなかったが、分析回数 3 回未満により解析対象外となった分析結果は 3 回答であった。また、Grubbs の検定による外れ値は 20 回答（小さい値 12 回答、大きい値 8 回答）、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 4 回答であった。外れ値等棄却後の 331 回答の平均値は 5.72 mg/L、室内精度 CV は 7.76% であった。

回答のヒストグラムは、蒸留前処理操作を必須としたことから、前回調査で二峰性を描いたのとは異なり、平均値を中心に低濃度側に裾が広がった分布を描いた。

分析法は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が 179 回答（外れ値 12 回答）、イオン電極法が 6 回答（同 1 回答）、イオンクロマトグラフ法が 40 回答（同 11 回答）、流れ分析法 132 回答（同 3 回答）であった。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された 24 回答へのアンケート結果の概要を表 2-2-1-5(1) に示した。

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 12 回答の内訳は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が 1 回答、イオンクロマトグラフ法が 10 回答、流れ分析法 1 回答であった。原因としては蒸留操作なしが 6 回答と最も多く、蒸留操作に問題があると思われるものが 3 回答、計算ミスが 3 回答、その他、試料の希釈ミスなどがあつた。

Grubbs の検定で大きい値として棄却された 8 回答の内訳は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が 5 回答、イオンクロマトグラフ法が 1 回答、流れ分析法 2 回答であった。原因としては、報告対象である試料濃度を配布試料濃度と勘違いしたものが 5 回答と、その他操作に問題があつたと思われるものが 2 回答あつた。

室内精度 CV が大きいため棄却された 4 回答については、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が 3 回答、イオン電極法が 1 回答であった。いずれも蒸留操作における損失が原因の一つであると思われた。

表 2-2-1-5(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 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
A	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	外れ値の原因は前処理であり、必須である蒸留操作を失念していた。	報告値は蒸留操作なしで得られる値とほぼ一致しており、回答のとおりと思われる。
B	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	外れ値の原因は前処理であり、蒸留操作によりふっ素が低くなった。	分析結果報告書に記載された計算式と蒸留操作の条件が合わないことから、既定の蒸留操作が行われていない可能性も考えられる。
C	Grubbs 小	ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	外れ値の原因は前処理であると思われる、濃縮操作を実施しなかったため、発色が不十分であったと推測している（現在検証中。イオンクロマトグラフの測定値は理論値とほぼ同様であった）。計算間違いも併せて検証している。	分析結果報告書に記載された検量線の横軸が濃度としては不適切である。また、入力値を量とした場合、吸光度が高く、一般的な傾きの 2 倍となっていることから、発色試薬や標準液の調製ミス若しくは、計算ミスと思われる。
D	Grubbs	イオンクロマト	外れ値の原因は濃度の算出である。	分析結果報告書及び添付資料から、

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
	小	トグラフ法	ふっ素試料の前処理として、試料 50 mL を分取して蒸留し、250 mL に定容したものを検液とした。このため報告濃度は、イオンクロマトグラフにより得られた検液濃度に比率を乗じなければならないところ、この計算を怠ったもの。 報告濃度＝検液濃度×（定容量÷分取量）＝1.23（平均値）×（250÷50）＝6.15(mg/L)	回答のとおりと考えられる。
E	Grubbs 小	流れ分析法	外れ値の原因は濃度の算出であり、分析者の精度管理調査内容に対する理解不足(希釈倍数を勘違いしていた)であった。	分析結果報告書から、測定に問題はなく、測定値に希釈倍率をかけなかった計算ミスが原因と思われる。
F	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	外れ値の原因は前処理であると思われる、配布試料を 10 倍希釈して試験用試料とする際、使用するホールピペットを間違えた（10 mL 分取して 100 mL に定容とするところで、分取を 5 mL としてしまった。）と推測される。	分析結果報告書及び添付資料からは原因となる要素は見られなかったことから、回答のとおりと推測される。
G	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	外れ値の原因は濃度の算出であり、蒸留時の操作を計算式に反映し忘れた。	分析結果報告書と添付資料から回答も外れ値となった原因ではあるが、蒸留操作による希釈倍率を考慮しても設定濃度の 7 割程度であることから、蒸留操作などほかにも原因があると思われる。
H	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	外れ値の原因は前処理であり、必要とされる、蒸留操作が適切に行われていなかった。	報告値は蒸留操作なしで得られる値とほぼ一致しており、回答のとおりと思われる。
I	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	外れ値の原因は前処理であり、蒸留操作をおこなうこと。という文を見のがし、蒸留せずにイオンクロマトグラフィーで分析してしまった。	添付資料がなく、分析結果報告書にも検量線の濃度や試料の応答値が入力されていないため、はっきりとは言えないが、報告値は蒸留操作なしで得られる値とほぼ一致していることから、蒸留操作を行わなかったことが一番の原因と思われる。
J	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	外れ値の原因は測定であると推測される。	分析結果報告書や添付資料には検量線に関する情報がなく、はっきりしたことは言えないが、蒸留操作を行わなかったことも原因の一つと思われる。
K	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	不明である。	分析結果報告書から、蒸留操作が規定通り行われていなかったことが推測される。他に考えられる要素としては、試料の希釈ミスや検量線用標準液の調製ミスも疑われる。
L	Grubbs 小	イオンクロマトグラフ法	外れ値の原因は前処理であり、蒸留処理を行っていなかった。	報告値は蒸留操作なしで得られる値に近いことから、回答のとおり主な原因と考えられるが、蒸留操作を行わなかったほかの回答より報告値が若干高めなため、ほかに試料の希釈

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
				ミスや検量線用標準液の調製ミスなども疑われる。
M	Grubbs 大	ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	外れ値の原因は結果の報告にあり、試料を水で10倍希釈して分析したが、分析結果は、原液の濃度で報告したため、報告値が10倍高い値になってしまった。	分析結果報告書から、回答のとおりと思われる。
N	Grubbs 大	ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	外れ値の原因は濃度の算出にあり、希釈倍率の乗じ忘れである。	分析結果報告書や添付資料から、回答のとおりと推測されるが、最初に10倍希釈が行われた形跡がなく、実施要領通り行われていなかったと思われる。
O	Grubbs 大	流れ分析法	外れ値の原因は濃度の算出にあると思われ、最初の10倍希釈を失念していたと推測される。	添付資料がなく、分析結果報告書に検量線情報及び試料の応答値がないことからはっきりとは言えないが、回答のとおりであると思われる。
P	Grubbs 大	ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	外れ値の原因は前処理であり、吸光度測定の実験がなく、初めて測定を行ったためである。	分析結果報告書や添付資料に記載された検量線のデータから、市販の発色試薬を使用したにもかかわらず検量線の傾きが小さいことから、標準液の調製ミスも疑われる。
Q	Grubbs 大	ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	外れ値の原因は結果の報告にあり、10倍希釈して調製した濃度での報告でなかったためである。	分析結果報告書や添付資料から、回答のとおりではあるが、最初に10倍希釈が行われた形跡がないことから、実施要領の確認不足も原因の一つと思われる。
R	Grubbs 大 室内精度	ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	外れ値の原因は濃度の算出にあり、試料採取量の計算ミスである。	分析結果報告書や添付資料から、報告値が大きくなったのは回答のとおりと考えられるが、最初に10倍希釈を行っていないことから実施要領の確認不足も原因の一つと考えられる。また、配布試料に対し濃縮操作を行ったことから、蒸留操作における損失や流出液分取前の攪拌不足などが室内精度にも影響を与えたと推測される。
S	Grubbs 大	イオンクロマトグラフ法	外れ値の原因は濃度の算出にあり、希釈倍率にかかる計算違いである。	分析結果報告書から、最初の10倍希釈を行わず、さらに蒸留操作を行ってなかったことなど、実施要領の確認不足が外れ値となった原因と思われる。
T	Grubbs 大	流れ分析法	回答なし。	分析結果報告書から、留出液の希釈倍率が低く、検量線を上回っていることも原因の一つと思われるが、添付資料がないため、原因は不明である。
U	室内精度	イオン電極法	外れ値の原因は前処理であると思われる、強いて言えば前処理時の温度管理かもしれないと推測される。熱電対の不具合の可能性はある。今後は熱電対を入れ替えてみるなどして、精度を維持したい。	分析結果報告書及び添付資料からは原因はわからなかった。測定の順番が不明なため確実なことは言えないが、標準液の添加回収率が低くなっていることから、測定中に感度が低下し、結果として測定値がばらつき

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
				た可能性も考えられる。
V	室内精度	ランタン-ア リザリンコン プレキソン吸 光光度法	外れ値の原因は前処理であり、蒸留 作業での回収率の低下と思われる。 (今回 CV 値 12% 平均回収率 73.8%)	分析結果報告書から、測定や計算に 問題はなかったと思われ、濃縮操作 を含む蒸留操作に何らかの原因があ ったと思われるが、詳細は不明であ る。
W	室内精度	ランタン-ア リザリンコン プレキソン吸 光光度法	外れ値の原因は前処理であると思わ れ、蒸留操作において、フラスコ内 の液温がうまく上がらなかったた め、水蒸気が凝縮してしまい、液量 の増加に伴い酸濃度が低下し、これ によりばらつきが生じたものと思わ れる。	分析結果報告書から、測定や計算に 問題はなかったと思われることか ら、回答のとおりと思われる。
X	室内精度	ランタン-ア リザリンコン プレキソン吸 光光度法	外れ値の原因は前処理であると思 われ、硫酸の加え方と混ぜる速さ の違いにより室内変動が生じた と考えられる。	分析結果報告書からははっきりとし た原因はわからなかったが、蒸留操 作のほかにも、留出液分取前の攪拌 不足や、発色試薬や標準液の調製ミ スなども原因となり、比較的小さい 値でばらついた可能性がある。

(b) 要因別の解析

1) 分析全体－分析機関区分

棄却された値は公的機関で8回答(棄却率 10.5%)、民間機関で16回答(棄却率 5.73%)であった。また、棄却後の平均値は公的機関(5.56 mg/L)と民間機関(5.76 mg/L)で若干差が認められ、また室間精度 CV も民間機関の方が若干良好であった。この原因は分析方法の違いにあると思われ、公的機関では吸光光度法が46回答(67.6%)、流れ分析法が11回答(16.2%)、民間機関では吸光光度法が121回答(46.0%)、流れ分析法が119回答(45.2%)であった。

2) 分析全体－国際的な認証等の取得

ISO9001～9003、ISO/IEC 17025 (ガイド 25)、MLAPいずれかの認証を取得している機関からの回答が、いずれの場合も平均値が若干高く室間精度 CV が小さい傾向にあり、ほとんどで有意な差が認められた。品質マネジメントシステムを構築している機関と、そうでない機関に差は認められなかった。

3) 分析全体－分析主担当者の実績

分析主担当者の実績(昨年度の分析試料数)が平均値及び室間精度 CV に及ぼす影響について、50未満、50以上100未満、100以上200未満、200以上500未満、500以上の5水準で比較したところ、実績が少ないほど平均値が設定濃度(6.00mg/L)から離れた低い値になり、50未満と200以上500未満、500以上と50未満、50以上100未満及び100以上200未満の間で平均値に有意な差が認められた。また、室間精度 CV についても、500以上で低く、50未満、100以上200未満及び200以上500未満との間で有意な差が認められた。

4) 分析全体－その他

分析主担当者の経験年数、分析担当者以外の結果の確認、分析開始までの試料保存日数、

使用した水については、明確な影響は認められなかったが、分析日数については、1日で実施した機関の平均値が高く、室間精度 CV が良好であった。

5) 分析方法

吸光光度法（167 回答）、イオン電極法（5 回答）、イオンクロマトグラフ法（29 回答）、流れ分析法（129 回答）の4種類の分析方法で比較を行ったところ、流れ分析法（平均値 6.00 mg/L, 室間精度 CV 3.86%）と吸光光度法（平均値 5.54 mg/L, 室間精度 CV 8.24%）及びイオンクロマトグラフ法（平均値 5.50 mg/L, 室間精度 CV 8.45%）で平均値、室間精度 CV とともに有意に差が認められた。また、流れ分析法の平均値は、設定濃度（6.00 mg/L）と同じ値であった。

6) 蒸留操作

装置内で蒸留を行う流れ分析法以外の結果について、比較を行った。蒸留容器の温調方法については、2重蒸留管を用い、外側に沸点 146°C の 1,1,2,2-テトラクロロエタンを入れる方法の室間精度 CV（12.7%）は大きく、その他（主に温度計とガスバーナーによる手動調整, 4.92%）との差が認められた。また、受器（全量フラスコ）の容量について比較を行ったところ、250 mL とその他で平均値に差が認められたが、その他の回答数（17 回答）は 250 mL（188 回答）の1割以下と回答数の差が大きく、その原因は不明である。蒸留操作に当たっては、従来の蒸留装置に加え、小型蒸留装置が導入されていることから、今後蒸留装置の種類を含めた精査が必要と考えられる。試料分取量、蒸留前の濃縮操作、使用した酸、吸収液の種類、留出液の中和及び定容量について比較したところ、差は認められなかった。

7) 吸光光度法

ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液の調製方法や留出液の分取量による差は認められなかった。測定波長は1回答を除いて 620 nm であり、その他の波長と比較はできなかった。

蒸留前処理操作を行わなかったのは1回答であったため、蒸留の有無による比較はできなかったが、蒸留前処理操作を実施しても設定濃度（6.00 mg/L）よりも1割程度低値であった。

8) イオン電極法

イオン電極法の回答数は5回答であり、検定はできなかった。すべての機関で蒸留操作を行っており、平均値は 5.57 mg/L と設定濃度（6.00 mg/L）よりも1割程度低値であった。

9) イオンクロマトグラフ法

イオンクロマトグラフ法では、留出液の希釈倍率、溶離液の種類、試料注入量、分離カラムや装置のメーカーについて偏りや精度の差は認められなかった。蒸留操作の実施は 28 回答、ガードカラムの使用は 28 回答、サブレッサー型イオンクロマトグラフの使用は 29 回答と検定できなかったため、その影響は不明である。

10) 流れ分析法

流れ分析法においては装置内で蒸留前処理操作が行われることが多く、その平均値（6.01 mg/L）は設定濃度（6.00 mg/L）と同じであり、蒸留を装置内で行わなかった場合の平均値

(5.81 mg/L) と比較して差が認められた。また、室間精度 CV についても装置で蒸留を行わなかった場合が高く、差が認められた。

留出液の希釈倍率に差は認められなかったが、装置への注入量について 0.5 mL 未満と 1 mL 以上 2 mL 未満の室間精度 CV に差が認められ、注入量が多い場合に室間精度 CV がよくなる傾向が見られた。

11) 標準液、試料の保存方法等

使用した標準液のメーカーや使用時の濃度保証について差は認められなかった。試料の保存方法や保存温度について、室間精度 CV に差が認められたが、回答数に大きな差があることや、分析方法により室間精度 CV に差が出ていることから、これらの要因が室間精度 CV に影響を与えていると判断はできなかった。空試験と試料の応答値の比についても同様である。

(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 年度及び平成 10 年度に模擬水質、平成 23 年度及び平成 29 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 2-1-1-5(2) に示す。平成 29 年度は、蒸留操作を行わなかった 87 回答を事前に棄却したうえで解析を行ったため回答数が一時的に減少しているが、令和 3 年度の全体の回答数としては過去と同程度といえる。

分析法としては、蒸留操作が必須であったことから、平成 29 年度と比べ、イオンクロマトグラフ法の回答数が減少し、流れ分析法の回答数が増加した。また、吸光光度法の回答数も若干増加していた。

設定濃度との一致の程度については平成 23 年度や平成 29 年度より若干良くなっているが、室間精度 CV については若干悪くなっている。

表 2-2-1-5(2) 過去の結果との比較 (外れ値棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		設定濃度 (mg/L)
				SD	CV%	
H09 年度	模擬水質	190	0.198	0.0153	7.7	0.20
H10 年度	模擬水質	337	0.115	0.0339	29.4	0.12
H23 年度	模擬排水	365	9.42	0.576	6.1	9.95
H29 年度	模擬排水	260	8.49	0.577	6.98	9.00
R03 年度	模擬排水	332	5.72	0.443	7.75	6.00

(d) 総括評価・今後の課題

今回は実施要領において蒸留を必須としたため、ほとんどの回答が蒸留操作を実施しており、蒸留操作を行わなかった回答は Grubbs の検定で小さい値として棄却されたが、その分析法はイオンクロマトグラフ法がほとんどであった。Grubbs の検定で大きい値として棄却された回答には、希釈倍率等をかけ忘れるなどの計算ミスが多く、中でも蒸留操作を行わなかったことと同様に実施要領に記載された最初の 10 倍希釈が行われていないと思われる回答も見受けられた。分析結果を他者が確認しなかったのは 7 回答、ほかの 16 回答は検量線などを含めて 1 人以上が確認しているにもかかわらず、計算ミスが残っているなど情報共有を含めた確認体制の再点検が必要と感じられた。

今回も、流れ分析法とその他の分析法による平均値の違いが明確に表れる結果となり、そ

の差は蒸留操作にあると見受けられた。今後蒸留操作を行う際は、適宜添加回収試験を行い、回収率の確認を行うなどの対策を講じる必要がある。

(6) ほう素及びその化合物

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 389 であった。「ND 等」や分析回数 3 回未満で棄却された回答はなかった。Grubbs の検定による外れ値は 24 回答（小さい値 16 回答、大きい値 8 回答）であった。3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 4 回答であった。

外れ値等棄却後の 361 回答の平均値は 2.00 mg/L、室間精度 CV は 4.06% であった。回答のヒストグラムは平均値を中心とし、相対値 0.85~1.15 の範囲に約 99% の値が入る鋭い山型を描いていた。

分析法は、メチレンブルー吸光光度法が 6 回答、アゾメチン H 吸光光度法が 9 回答、ICP 発光分光分析法が 222 回答、ICP 質量分析法が 152 回答であった。

分析法別に外れ値棄却率を見ると、メチレンブルー吸光光度法が 33.3%（2 回答）、アゾメチン H 吸光光度法が 88.9%（8 回答）、ICP 発光分光分析法が 5.41%（12 回答）、ICP 質量分析法が 3.95%（6 回答）であった。このうちアゾメチン H 吸光光度法は、すべて Grubbs の検定により小さい値と判定されていた。

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 2-2-1-6(1) に示した。

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 16 回答の内訳は、メチレンブルー吸光光度法が 1 回答、アゾメチン H 吸光光度法が 8 回答、ICP 発光分光分析法が 6 回答、ICP 質量分析法が 1 回答であった。アゾメチン H 吸光光度法ではテトラフルオロホウ酸が測定できないため、6 回答がホウ酸のみの設定濃度とほぼ同じ値を報告し、棄却されていた。そのほか操作ミスによるものと思われるものが 3 回答、計算や報告ミスによると思われるものが 2 回答あった。Grubbs の検定で大きい値として棄却された 8 回答の内訳は、ICP 発光分光分析法が 5 回答、ICP 質量分析法が 3 回答であった。情報共有不足等により配布試料濃度を回答したと思われるものが 5 回答、残りの 3 回答は測定手順そのものには問題は見られず、前処理操作などに何らかのミスがあったと思われた。

室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 4 回答の内訳は、メチレンブルー吸光光度法が 1 回答、ICP 発光分光分析法が 1 回答、ICP 質量分析法が 2 回答であった。メチレンブルー吸光光度法では、前処理に問題があったと思われた。ICP 発光分光分析法や ICP 質量分析法では、測定手順そのものには問題は見られなかったことから、試料の希釈又は装置への試料導入に問題があったのではないかと思われた。

表 2-2-1-6(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 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
A	Grubbs 小	アゾメチン H 吸光光度法	外れ値の原因はその他であり、平成 29 年度精度管理報告書にもあるとおり、テトラフルオロほう酸アニオンと錯形成反応が進行せず低値になったのではないかと思われる。	報告値はほう素標準液の設定濃度に近いことから、回答のとおりと思われる。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

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
				考えられる。
B	Grubbs 小 室内精度	ICP 発光分光 分析法	外れ値の原因は前処理であると思われ、前処理（有機物の分解）後の濾過操作を行ったときに、フィルターホルダー内に濾液が残留していたことによる回収率の低下と推測される。	分析結果報告書からは、測定に特段の問題点は確認されなかったこと、また値にばらつきがみられることから、回答のとおりと推測される。
C	Grubbs 小	アゾメチン H 吸光光度法	外れ値の原因は測定であり、分析方法としたアゾメチン H 吸光光度法では、試料に含まれるテトラフルオロホウ酸カリウムを定量することができないためである。	報告値はほう素標準液の設定濃度と比較して若干低い、回答のとおりと思われる。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ホウ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。
D	Grubbs 小	アゾメチン H 吸光光度法	外れ値の原因は測定であり、アゾメチン H 吸光光度法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ほう素標準液と共に含まれていたテトラフルオロほう酸アニオンとは錯形成反応が進行しないことが原因であると思われる。	報告値はほう素標準液の設定濃度に近いことから、回答のとおりと思われる。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ホウ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。
E	Grubbs 小	アゾメチン H 吸光光度法	外れ値の原因は測定であり、アゾメチン H 吸光光度計法ではテトラフルオロホウ酸が正しく測定できないためである。	報告値はほう素標準液の設定濃度に近いことから、回答のとおりと思われる。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ホウ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。
F	Grubbs 小	アゾメチン H 吸光光度法	外れ値の原因はその他であり、模擬試料のほう素源としてほう素標準液とテトラフルオロホウ酸カリウムが使われていた。アゾメチン H 吸光光度法ではテトラフルオロホウ酸カリウムは検出されないため、同法ではほう素標準液由来のほう素のみの検出となり、その結果小さい測定値を示した。	報告値はほう素標準液の設定濃度に近いことから、回答のとおりと思われる。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ホウ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。
G	Grubbs 小	ICP 質量分析 法	外れ値の原因は結果の報告である。	分析結果報告書と添付資料から、測定値は設定濃度に近く、回答のとおり報告値の記載間違いと思われる。
H	Grubbs 小	ICP 発光分光 分析法	外れ値の原因は前処理であると思われ、他項目においても結果が低めに出ており、配布試料を 10 倍希釈した際の希釈が調製不足だったと考えられる。ほう素については試験用試料をさらに希釈しており、その影響	分析結果報告書及び添付資料からは測定に特段の問題点は見当たらず、回答のとおり最初の希釈時のミスも原因の一つと考えられる。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での 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
			が大きく出たものと考えられる。	
I	Grubbs 小	アゾメチンH 吸光光度法	不明である。	報告値はほう素標準液の設定濃度に近いことから、アゾメチンH吸光光度法により測定したため、模擬水質試料に含まれるテトラフルオロホウ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。
J	Grubbs 小	ICP 発光分光 分析法	外れ値の原因は結果の報告であり、 計算時に希釈倍率を間違えていた。	分析結果報告書及び添付資料から問題点は見当たらなかったことから、回答のとおりと思われる。
K	Grubbs 小	ICP 発光分光 分析法	回答なし	分析結果報告書及び添付資料からは、 原因の推測はできなかった。
L	Grubbs 小	ICP 発光分光 分析法	外れ値の原因は濃度の算出であり、 測定値から実濃度を計算することを 失念していました。	分析結果報告書には回答を確認できる だけの情報がなく、また情報が少ない ため原因の推測はできなかった。
M	Grubbs 小	メチレンブ ルー吸光光 度法	外れ値の原因は前処理であり、前処 理から発色までの過程に問題がある と推測される。	分析結果報告書では検量線の傾きが若 干小さいと思われることから、回答の とおり発色操作を含む過程に原因があ ると思われる。さらに、本年度の模擬 水質試料にはふっ化物イオンが共存し ていることから、炭酸カルシウムを加 えて蒸発乾固・融解操作を行わなかつ たことでほう素が損失した可能性も考 えられる。
N	Grubbs 小	ICP 発光分光 分析法	不明である。	分析結果報告書及び添付資料からは測 定に特段の問題点は見当たらず、原因 は不明である。
O	Grubbs 小	アゾメチンH 吸光光度法	回答なし。	分析結果報告書からは、どのような操 作を行ったかがわからず、計算式から 報告値を算出することはできなかった ため、原因は不明であるが、アゾメチ ンH吸光光度法により測定したため、 模擬水質試料に含まれるテトラフルオ ロホウ酸アニオンとは錯形成反応が進 行せずに低値となったことも原因の一 つと考えられる。
P	Grubbs 小	アゾメチンH 吸光光度法	外れ値の原因はその他であり、標準 液濃度の調製ミスである。	報告値はほう素標準液の設定濃度に近 いことから、アゾメチンH吸光光度法 により測定したため、模擬水質試料に 含まれるテトラフルオロホウ酸アニオ 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。
Q	Grubbs 大	ICP 質量分析 法	外れ値の原因は測定であると思わ れ、コーンの洗浄不足と推測され る。	標準液の濃度も低く、分析結果報告書 に記載された試料の応答値もばらつき はないことから、メモリ効果が原因と は考えにくい。内標準物質の応答値を 見ると、標準液の1.5倍の強度がある ことなどから、試験液の調製ミス等も 考えられる。
R	Grubbs 大	ICP 発光分光 分析法	外れ値の原因は結果の報告であり、 10倍希釈した試料濃度を記載すると ころを分析結果に更に10倍してし	分析結果報告書及び添付資料から測定 に問題は見られず、回答のとおり記載 ミスであると思われる。

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
			まった。	
S	Grubbs 大	ICP 発光分光 分析法	外れ値の原因は濃度の算出であり、 最初の 10 倍希釈を失念していたと 推測される	分析結果報告書に測定結果に関する情 報がないためはっきりとは言えない が、回答も原因の一つと推測される。
T	Grubbs 大	ICP 質量分析 法	外れ値の原因は結果の報告であり、 結果の数値に誤って、さらに 10 倍 かけた数値を報告してしまった。	分析結果報告書と整合性は取れていな いが、添付資料が正しいものとする と、回答のとおりと考えられる。
U	Grubbs 大	ICP 質量分析 法	外れ値の原因は濃度の算出であり、 不要であるにも関わらず、希釈倍率 を 10 倍掛けて報告してしまった。	分析結果報告書から測定に問題は見ら れず、回答のとおりであると考えられ る。
V	Grubbs 大	ICP 発光分光 分析法	不明である。	分析結果報告書や添付資料から測定手 順等に問題は見られなかったことか ら、測定用試料や標準液の調製などに 何らかの原因があったと推測される。
W	Grubbs 大	ICP 発光分光 分析法	外れ値の原因は結果の報告であり、 結果報告方法の間違いである。	分析結果報告書から、最初の 10 倍希釈 が実施されていなかったと推測され、 実施要領の確認不足も原因の一つと思 われる。
X	Grubbs 大	ICP 発光分光 分析法	不明である	分析結果報告書からは測定手順等に問 題となる原因は見られなかったことか ら、測定用試料や標準液の調製などに 何らかの原因があった可能性がある。
Y	室内精度	ICP 質量分析 法	不明である	分析結果報告書から測定手順に問題は 見られなかったことから、試料の希釈 や装置への導入などに原因があった可 能性がある。
Z	室内精度	ICP 発光分光 分析法	不明である	分析結果報告書及び添付資料から、測 定手順に問題は見られなかったことか ら、試料の希釈や装置への導入などに 原因があった可能性がある。
AA	室内精度	ICP 質量分析 法	外れ値の原因は測定であると思われ 、分析機器の老朽化による感度不安 定であると推測される。	分析結果報告書及び添付資料から、測 定手順に問題は見られなかったことか ら、回答のとおり分析機器の部品の老 朽化も原因の一つとして考えられる が、試料の希釈倍率が高いことから、 希釈ミスも原因の一つとして考えられ る。
AB	室内精度	メチレンブ ルー吸光光 度法	外れ値の原因は測定であると思われ 、器具の汚染、洗浄や抽出時の攪 拌のばらつきと推測される。	分析結果報告書から、回答のとおり洗 浄や抽出操作が室内精度に影響を与 えたと思われるが、炭酸カルシウムを 加えて蒸発乾固・融解操作を行なかつ たことで洗浄時に損失したほう素の量 がばらついた可能性もある。

(b) 要因別の解析

1) 分析全体－分析機関区分

棄却された値は公的機関で 10 回答 (棄却率 10.5%)、民間機関で 18 回答 (棄却率 6.12%)、
全体の棄却率は 7.20%であった。また、棄却後の平均値は公的機関 (1.99 mg/L) と民間機関
(2.00 mg/L) と差は認められなかった。また、室内精度 CV も 4.34%と 3.98%と差は認められ

なかった。

2) 分析全体—国際的な認証等の取得

認証等の取得の有無については、MLAP 取得の有無で平均値に有意な差が認められたが、資格ありが 1.97 mg/L、資格なしが 2.00 mg/L とどちらも設定濃度(2.00 mg/L)とほぼ同じであった。そのほかの資格の有無では、明確な影響は見受けられなかった。

3) 分析全体—その他

分析担当者の経験年数、実績、分析担当者以外の分析結果の確認、分析に要した日数については平均値及び室内精度ともに、明確な影響を認められなかった。分析担当者以外の分析結果の確認や分析開始までの試料の保存日数については、室間精度 CV の違いが認められたが、いずれも平均値は 1.98 mg/L~2.01 mg/L にあり、室間精度 CV も 6%以内と非常に良い結果が得られていた。

4) 分析方法

メチレンブルー吸光光度法（4 回答）、ICP 発光分光分析法（210 回答）、及び ICP 質量分析法（146 回答）の 3 種類の分析方法で比較を行い、メチレンブルー吸光光度法（室間精度 CV 8.09%）と ICP 発光分光分析法（室間精度 CV 3.68%）で有意に差が認められた。アゾメチンH 吸光光度法を除いた 3 種類の分析方法の平均値は、設定濃度（2.00 mg/L）とほぼ同じ値であった。

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、蒸留水（2.04 mg/L）と超純水（1.99 mg/L）及びその他の水準（1.93 mg/L）で平均値に有意な差が認められた。

6) メチレンブルー吸光光度法

4 回答しかなく、統計的な解析はできなかったが、試料分取量や炭酸ナトリウムを加えた蒸発乾固・融解操作の有無による平均値はほぼ同じであった。

7) ICP 発光分光分析法

ろ過操作の有無で室間精度 CV に影響が見られ、ろ過を行わない方が室間精度 CV が小さく、よい結果が得られた。ICP 発光分光分析装置については、メーカーにより若干平均値に差が認められたものの、観測方向や分光器及び検出器の種類、バックグラウンド補正並びに測定波長といった分析条件については差は認められなかった。バックグラウンド低減対策として蒸留水やイオン交換水を用いたその他の方法と酸や超純水による洗浄との間に平均値の差が認められた。内標準物質として、イットリウムの使用が 121 回答と最も多く、次が使用しない（66 回答）であった。そのほか回答数は少ないものの、その他として金やスカンジウム等を内標準物質として使用した水準（6 回答）がイッテルビウム（7 回答）や内標準を使用しない水準と比較して平均値が若干低く、有意な差が認められた。

8) ICP 質量分析法

ICP 質量分析装置については、メーカー、スプレーチャンバーの材質などによる違いに差は認められなかったが、スペクトル干渉の低減に使用したガスの種類についてヘリウムと水素の間で室間精度 CV に有意な差が認められた。その他、ろ過や試料の希釈などの前処理並びに超音波ネブライザーの使用、装置メモリー低減対策やその内容、スペクトル干渉の低減に使用したガスの流量、測定質量数、積分時間及び使用した内標準などの分析条件による差は認められなかった。内標準物質としてはベリリウムが 97 回答と最も多く、次いでイットリウム (26 回答)、インジウム (12 回答)、リチウムやロジウム、スカンジウムなどその他 (10 回答) であり、使用しないは 1 回答であった。

9) 検量線の作成等

分析法全体について、定量方法や使用した標準液のメーカー、試料の保存状況等について確認したが、一部について平均値や室間精度 CV に差が見られたもの、問題となる点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 年度及び平成 17 年度に模擬水質、平成 29 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 2-1-1-6(2)に示す。

今回の設定濃度 (2.00 mg/L) は、平成 29 年度 (設定濃度 0.644 mg/L) と比べても高く、定量しやすい濃度であったことから、外れ値棄却後の平均値は設定濃度と同じであった。

分析法別にみると、棄却前の回答数はメチレンブルー吸光光度法が 6 回答 (平成 29 年度 : 7 回答)、アゾメチン H 吸光光度法が 9 回答 (同 6 回答)、ICP 発光分光分析法が 223 回答 (同 222 回答)、ICP 質量分析法が 151 回答 (同 133 回答) と増加した回答のほとんどで ICP 質量分析法が使用されていた。

ほう素分析における吸光光度法の使用については、ほう素の化学形態や共存物質が測定に影響することが平成 29 年度の調査でも指摘されていたが、今回の調査においても吸光光度法を使用した 15 回答のうち 1 回答が室内精度で、9 回答が Grubbs の検定で小さい値として棄却されていた。

表 2-2-1-6(2)過去の結果との比較

年度	試料	棄却	回答数	平均値 mg/L	室間精度		備考
					SD	CV%	
H10 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	
H17 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	
H29 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	
R03 年度	模擬排水	前	389	2.21	2.07	93.8	設定濃度 : 2.00 mg/L
		後	362	2.00	0.0815	4.03	

(d) 総括評価・今後の課題

今回の模擬排水試料には、通常の排水には含まれないテトラフルオロホウ酸アニオンが含

まれており、アゾメチン H 吸光光度法を使用した 9 回答うち 8 回答が Grubbs の検定で小さい値として棄却された。

ICP 発光分光分析法や ICP 質量分析法は、主な前処理操作がろ過及び希釈と煩雑なものではないが、室内精度で 4 回答が棄却されおり、更に結果の確認不足が原因である計算ミスや報告書への記載ミスで 7 回答が棄却されていた。

いずれの分析方法にも言えることだが、分析対象である試料（性状、共存物質等）に関する情報を共有したうえで、適切な前処理及び測定方法を選択することや、結果の確認を適切に行うことが必要である。

2. 2 共通試料 2 (模擬水質試料：ノニルフェノール等)

(1) ノニルフェノール

1) 全体の傾向

ノニルフェノールの回答数は 109 であった。「ND 等」は 0 回答であった。Grubbs の検定による外れ値は 3 回答 (小さい値 0 回答、大きい値 3 回答) で、棄却率は 2.75% であった。外れ値等棄却後の 106 回答の平均値は $0.320 \mu\text{g/L}$ (設定濃度の 107%)、室間精度 CV は 27.1% であった。回答のヒストグラムは、平均値を中心に、最小値 0.147 から最大値 1.74 の範囲で低濃度側に裾が広がった分布を示した (尖度 2.33; 歪度 -0.982)。固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS (SIM) 及び GC/MS/MS (MRM)) が 99 回答、溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS (SIM)) が 8 回答、その他 2 回答 (うち 1 回答は固相抽出-エチル誘導体化-GC/MS (SIM)、1 回答は固相抽出-GC/MS/MS (MRM)) だった。

2) 個別機関外れ値等の評価

Grubbs の検定で大きい値として棄却された 3 回答については、報告単位の過誤が 1 回答、希釈を考慮しなかったものが 1 回答、異性体混合物であることを考慮せずに求めたそれぞれの定量値を合算したものが 1 回答であり、いずれも確認不足によるものであった。

表2-2-2-1(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
A	Grubbs大	固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	$\mu\text{g/L}$ のところ、 ng/L で報告していた	回答のとおりと考えられる
B	Grubbs大	固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	1000倍希釈した結果を報告せずに、原液の濃度に換算した数値を報告した	回答のとおりと考えられる
C	Grubbs大	固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	各異性体組成値を計算に入れなかった	回答のとおり、混合物であることを考慮せずに求めた各異性体の定量値を合算したためと考えられる

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

偏り及び精度に関する検定は行っていないが、棄却後の平均値は、公的機関 (都道府県・市) が $0.327 \mu\text{g/L}$ 、民間機関が $0.318 \mu\text{g/L}$ であり、違いはほとんど認められなかった。一方、棄却後の室間精度 CV については違いがみられ、公的機関が 21.8%、民間機関が 28.5% であった。

2) 分析回数

分析回数に関して、いずれの水準間においても室間精度 CV に違いは認められなかった。平均値については、分析回数 2 回 ($0.374 \mu\text{g/L}$) と 3 回 ($0.302 \mu\text{g/L}$) の水準間で統計的に有意な違いがみられたが、系統的な傾向は認められなかった。

3) 国際的な認証等の取得

国際的な認証等（ISO 9001～9003、ISO/IEC 17025、MLAP）の取得に関して、平均値及び室間精度 CV のいずれについても取得の有無による違いは認められなかった。一方、「国際的な認証等を取得していないが品質マネジメントシステムを構築している」水準（室間精度 CV 14.2%）と「構築していない」水準（室間精度 CV 28.4%）の間で、室間精度 CV に統計的に有意な違いがみられた。

4) 分析担当者の経験（経験年数、年間の分析試料数）

分析主担当者の実績（年間の分析試料数）に関しては水準間で違いは認められなかった。分析主担当者の経験年数については、「1年以上2年未満」と「5年以上10年未満」の水準間、「2年以上5年未満」と「5年以上10年未満」あるいは「10年以上」の水準間で室間精度 CV に有意な違いがみられ、経験年数1年以上では、年数が長くなるにつれて室間精度 CV が増大する傾向が認められた。一方、環境水・地下水・土壌中、水道水中、あるいは食品中農薬等の分析経験の有無による、平均値及び室間精度 CV の違いは認められなかった。分析（主）担当者以外の結果の確認に関しては、確認ありの水準（室間精度 CV 24.0%）が確認なしの水準（室間精度 CV 40.5%）の間で室間精度 CV に統計的に有意な違いがみられた。

5) 分析開始まで試料保存日数

試料の保存日数に関しては、21日以上28日未満の水準と28日以上水準の間で平均値に有意な違いがみられ、7日未満の水準と7日以上14日未満の水準の間、及び7日以上14日未満の水準と21日以上28日未満の水準の間で室間精度 CV に有意な違いが認められた。

6) 固相抽出に用いる充填剤の種類

スチレンジビニルベンゼン、メタクリレート・スチレンジビニルベンゼン、N含有メタクリレート・スチレンジビニルベンゼン、オクタデシルシリカゲル、及びその他の水準間で平均値と室間精度 CV について比較を行った結果、スチレンジビニルベンゼンの水準とN含有メタクリレート・スチレンジビニルベンゼンの水準間で室間精度 CV に有意な違いが認められた。

7) 固相抽出の際の平均通水速度

固相抽出の際の平均通水速度について、5 mL/分以上10 mL/分未満、10 mL/分以上20 mL/分未満、20 mL/分以上50 mL/分未満、及び50 mL/分の4つの水準間で平均値と室間精度 CV を比較した結果、10 mL/分以上20 mL/分未満と20 mL/分以上50 mL/分未満の水準間で室間精度 CV に有意な違いが認められた。

8) 固相抽出の際の溶出量

固相抽出の際の溶出量について、4 mL 未満、4 mL 以上7 mL 未満、7 mL 以上10 mL 未満、及び10 mL の4つの水準間で平均値と室間精度 CV を比較した結果、4 mL 以上7 mL 未満の水準と10 mL の水準間で室間精度 CV に有意な違いがみられた。

9) クロマトカラムの種類

クロマトカラムの種類に関して、オープンカラム（充填剤をカラムに充填）の水準とカートリッジカラム（市販品）の水準間で、室間精度 CV に有意な違いがみられた。

10) カラムクリーンアップの際の前捨て

カラムクリーンアップの前捨ての有無について比較を行った結果、有りと無しの水準間で室間精度 CV に有意な違いが認められた。

11) GC/MS-MS イオン検出法

GC/MS-MS 測定におけるイオン検出法について、SIM 法及び SRM (MRM) 法の 2 つの水準間で比較を行った結果、室間精度 CV に有意な違いがみられた。

12) GC/MS 注入量

GC/MS への注入量について、1 μ L、2 μ L 以上 3 μ L 未満、3 μ L 以上 5 μ L 未満、及び 5 μ L 以上の 4 つの水準間で平均値と室間精度 CV を比較した結果、1 μ L の水準と 5 μ L 以上の水準間、及び 3 μ L 以上 5 μ L 未満の水準と 5 μ L 以上の水準間で、平均値に有意な違いが認められた。

13) GC/MS 注入方式

GC/MS への注入方式に関して、スプリット、スプリットレス、パルスドスプリットレス及び大量注入の 4 つの水準について平均値と室間精度 CV を比較した結果、スプリットレスの水準とパルスドスプリットレスの水準間で室間精度 CV に有意な違いがみられた。

14) 異性体の質量数

異性体の測定に使用した質量数に関して、「すべての異性体とも告示例のとおり」、「確認用のみ告示と異なる」、「定量用・確認用とも告示と異なる」及びその他の 4 つの水準について平均値と室間精度 CV を比較した結果、「すべての異性体とも告示例のとおり」の水準と「定量用・確認用とも告示と異なる」の水準の間で、室間精度 CV に有意な違いがみられた。

15) 標準原液の調製方法

標準原液の調製方法について、「入手した標準品を購入、秤量、溶解して標準原液を調製」した水準と「標準原液を購入」した水準の間で、平均値に有意な違いがみられた。

16) サロゲート物質の調製溶媒

サロゲート物質の調製溶媒について、ジクロロメタン、ヘキサン及びアセトンの 3 つの水準間で平均値及び室間精度 CV を比較した結果、ジクロロメタンの水準とアセトンの水準の間で室間精度 CV に有意な違いが認められた。

17) 試料の応答値／検量線最高濃度応答値

試料の応答値／検量線最高濃度応答値に関して、0.1 未満、0.1 以上 0.2 未満、0.2 以上 0.5 未満、0.5 以上 1 未満及び 1 以上の 5 つの水準間で比較を行った結果、0.1 未満の水準と 0.2 以上 0.5 未満の水準の間で、平均値及び室間精度 CV に有意な違いが認められた。

上記以外の要因についても解析を実施したが、いずれの要因についても水準間に有意な違いは認められなかった。ノニルフェノールの分析法に関する解析結果のうち、有意な違いが見られたものについて表 2-2-2-1 (2) に示す。

表 2-2-2-1(2) 分析方法に関する要因別の解析結果まとめ (有意な違いが見られたもの)

要因	
分析(主)担当者以外の分析結果の確認	精度：無>有
固相抽出-充填剤の種類	精度：SDB>N 含有メタクリレート SDB
固相抽出-平均通液速度 (mL/分)	精度：20~50>10~20
固相抽出-溶出量 (mL)	精度：4~7>10 以上
カラムクリーンアップ-クロマトカラムの種類	精度：カートリッジカラム>オープンカラム
カラムクリーンアップ-溶出方法-前捨て	精度：無>有
GC/MS-イオン検出法	精度：SIM 法>SRM(MRM) 法
GC/MS-注入量(μL)	平均値：1、3~5>5 以上
GC/MS-注入方式	精度：スプリットレス>パルスドスプリットレス
異性体 (ピーク毎の定量・確認イオン) の質量	精度：告示例に従った>告示と異なる
標準原液調製方法	平均値：自作>標準原液を購入
サロゲート物質調製溶媒	精度：ジクロロメタン>アセトン
試料の応答値/検量線最高濃度応答値	平均値:0.2~0.5>0.1 未満
	精度：0.2~0.5>0.1 未満

平均値：平均値に有意な違いが見られたもの
 精度：室間精度 CV に有意な違いが見られたもの

(c) 要因別の解析 (ノニルフェノール異性体)

4-ノニルフェノールは 13 種の異性体を主成分とする混合物であり、定量の際には異性体組成を明らかにする必要がある。そこで、各機関が使用した標準液に含まれる異性体毎の分析結果について、標準原液の調製区分・メーカー及び異性体組成比の測定法に関する解析を行った。

(ア) 異性体の分析結果の全体的な傾向

各異性体の分析結果の分布を表したヒストグラムは、ピーク番号 1、3、6、8、9 及び 11 では低濃度側に裾が広がった分布を示す傾向がみられた。各異性体の分析結果の分布について、歪度及び尖度は次のとおりであった。

表 2-2-2-1(3) 各異性体の分析結果の分布

	ピーク番号 1	ピーク番号 2	ピーク番号 3	ピーク番号 4	ピーク番号 5	ピーク番号 6	ピーク番号 7
歪度	-0.574	-0.3693	-0.7661	-0.0180	0.3664	-0.8445	0.1362
尖度	0.846	1.6510	0.8983	1.4770	1.4180	1.1610	0.9964
	ピーク番号 8	ピーク番号 9	ピーク番号 10	ピーク番号 11	ピーク番号 12	ピーク番号 13	
歪度	-0.6525	-0.5013	0.0371	-0.5610	0.3273	-0.1489	
尖度	1.0230	1.0100	0.7662	1.3020	-0.2181	0.9341	

一方、各異性体の室間精度 CV は、ピーク番号 12 の異性体を除いて、29.0%から 35.6%程度であり、ノニルフェノールとして合算した場合の 27.1%に近い値であった。ピーク番号 12 の室間精度 CV は 45.0%と非常に大きい値であった。

(イ) 各異性体の分析結果に関する解析

標準原液の調製方法、標準原液を自作あるいは購入した場合のメーカー名、標準原液の異性体組成比の測定方法等、ピークの重なりの有無と重なりがあった場合の対処方法、空試験の応答値/試料の応答値、及び試料の応答値/検量線最高濃度応答値について解析を行った。

ピーク番号 1 : 4-(2, 4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール

試料の応答値／検量線最高濃度応答値に関して、0.1 未満の水準と、0.2 以上 0.5 未満の水準との間で室間精度 CV に有意な違いが認められた。

ピーク番号 2 : 4-(2, 4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール

試料の応答値／検量線最高濃度応答値に関して、0.1 未満の水準と、0.2 以上 0.5 未満の水準との間で室間精度 CV に有意な違いが認められた。

ピーク番号 3 : 4-(3, 6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

いずれの要因に関しても有意な違いは認められなかった。

ピーク番号 4 : 4-(3, 5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

「標準品を購入、秤量、溶解して標準原液を調製した」水準と「標準原液を購入した」水準の間で、平均値に有意な違いが認められた。ピークの重なり「ある」水準と「ない」水準の間で、室間精度 CV に有意な違いが認められた。また、重なりがあった場合の対処に関して、「重なったピークとの谷で垂直分割して積分・定量した」水準と、「ピークの立ち上がり点又は終わり点と重なったピークとの谷を結んだ線をゼロライン（ベースライン）として積分・定量した」水準の間で、平均値に有意な違いがみられた。さらに、試料の応答値／検量線最高濃度応答値に関して、0.1 未満の水準と 0.2 以上 0.5 未満の水準の間で、平均値及び室間精度 CV に有意な違いが認められた。

ピーク番号 5 : 4-(2, 5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール

購入した標準原液のメーカーに関して、メーカー間で室間精度 CV に有意な違いが認められた。また、空試験の応答値／試料の応答値に関して、0.02 以上 0.05 未満の水準と 0.05 以上 0.1 未満の水準の間で、室間精度 CV に有意な違いが認められた。

ピーク番号 6 : 4-(3, 5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

標準原液の調製方法に関して、「標準品を購入、秤量、溶解して標準原液を調製した」水準と「標準原液を購入した」水準の間で、平均値に有意な違いが認められた。また、ピークの重なり「ある」水準と「ない」水準の間で、室間精度 CV に有意な違いが認められた。さらに、試料の応答値／検量線最高濃度応答値に関して、0.1 未満の水準と 0.2 以上 0.5 未満の水準の間で、平均値に有意な違いが認められた。

ピーク番号 7 : 4-(3-エチル-2-メチルヘキサン-2-イル)フェノール

標準原液の調製方法に関して、「標準品を購入、秤量、溶解して標準原液を調製した」水準と「標準原液を購入した」水準の間で、平均値に有意な違いが認められた。また、標準原液の自作に用いた標準物質のメーカーに関して、メーカー間で、平均値に有意な違いが認められた。さらに、ピークの重なりがあった場合の対処に関して、「重なったピークとの谷で垂直分割して積分・定量した」水準と「1本のピークとして積分・定量した」水準の間で平均値に有意な違いがみられ、「重なったピークとの谷で垂直分割して積分・定量した」水準と「ピークの立ち上がり点又は終わり点と重なったピークとの谷を結んだ線をゼロライン（ベース

ライン)として積分・定量した」水準の間で室間精度 CV に有意な違いがみられた。

ピーク番号 8 : 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール

試料の応答値/検量線最高濃度応答値に関して、0.1未満の水準と0.2以上0.5未満の水準の間で、平均値に有意な違いが認められた。

ピーク番号 9 : 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

標準原液の調製方法に関して、「標準品を購入、秤量、溶解して標準原液を調製した」水準と「標準原液を購入した」水準の間で、平均値に有意な違いが認められた。

ピーク番号 10 : 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール

標準原液の調製方法に関して、「標準品を購入、秤量、溶解して標準原液を調製した」水準と「標準原液を購入した」水準の間で、平均値に有意な違いが認められた。

ピーク番号 11 : 4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール

試料の応答値/検量線最高濃度応答値に関して、0.1未満の水準と0.2以上0.5未満の水準の間、0.1未満の水準と0.5以上1未満の水準の間、及び0.1以上0.2未満の水準と0.2以上0.5未満の水準の間で、平均値に有意な違いが認められた。

ピーク番号 12 : 4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール

ピークの重なりがあった場合の対処に関して、「重なったピークとの谷で垂直分割して積分・定量した」水準と「1本のピークとして積分・定量した」水準の間で平均値に有意な違いがみられた。

ピーク番号 13 : 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

標準原液の調製方法に関して、「標準品を購入、秤量、溶解して標準原液を調製した」水準と「標準原液を購入した」水準の間で、平均値に有意な違いが認められた。また、試料の応答値/検量線最高濃度応答値に関して、0.1未満の水準と0.2以上0.5未満の水準の間、0.1未満の水準と0.5以上1未満の水準の間、及び0.1以上0.2未満の水準と0.5以上1未満の水準の間で、平均値に有意な違いが認められた。

上記のノニルフェノール各異性体についての解析結果をまとめて表 2-2-2-1(4)に示した。多くの異性体において分析結果に有意な影響を及ぼした要因として、1) 試料の応答値/検量線最高濃度応答値、2) 標準原液の調製方法、及び3) ピークの重なりがあった場合の対処方法の3つをあげることができる。

標準原液の調製方法に関しては、有意な違いが認められたいずれの異性体についても、「標準品を購入、秤量、溶解して標準原液を調製した」水準の方が、「標準原液を購入した」水準よりも平均値が大きい値となった。また、試料の応答値/検量線最高濃度応答値に関しては、有意な違いが認められた全ての異性体で、0.1未満の水準とそれ以外のいずれかの水準との間で平均値の違いがみられており、試料の応答値/検量線最高濃度応答値が大きくなるにしたがって平均値も大きな値となる傾向が認められた。

表 2-2-2-1(4) 異性体ごとの要因別の解析結果まとめ (有意な違いが見られたもの)

ピーク番号	標準原液			ピークの重なり		空試験応答値 / 試料応答値	試料応答値 / 検量線 最高濃度応答値
	調製方法	メーカー (自作)	メーカー (購入)	有無	対処方法		
1	-	-	-	-	-	-	精度: 0.1 未満 > 0.2 ~ 0.5
2	-	-	-	-	-	-	精度: 0.1 未満 > 0.2 ~ 0.5
3	-	-	-	-	-	-	-
4	平均値: 自作 > 購入	-	-	精度: 無 > 有	平均値: 垂直分割 > 谷を結ぶ	-	平均値: 0.2 ~ 0.5 > 0.1 未満 精度: 0.1 未満 > 0.2 ~ 0.5
5	-	-	精度: A社・B社 > C社	-	-	精度: 0.05 ~ 0.1 > 0.02 ~ 0.05	-
6	平均値: 自作 > 購入	-	-	精度: 無 > 有	-	-	平均値: 0.2 ~ 0.5 > 0.1 未満
7	平均値: 自作 > 購入	平均値: A社 > B社	-	-	平均値: 1本のピーク > 垂直分割 精度: 谷を結ぶ > 垂直分割	-	-
8	-	-	-	-	-	-	平均値: 0.2 ~ 0.5 > 0.1 未満
9	平均値: 自作 > 購入	-	-	-	-	-	-
10	平均値: 自作 > 購入	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	平均値: 0.2 ~ 0.5、0.5 ~ 1 > 0.1 未満 0.2 ~ 0.5 > 0.1 ~ 0.2
12	-	-	-	-	平均値: 1本のピーク > 垂直分割	-	-
13	平均値: 自作 > 購入	-	-	-	-	-	平均値: 0.2 ~ 0.5、0.5 ~ 1 > 0.1 未満 0.5 ~ 1 > 0.1 ~ 0.2

-: 統計的に有意な違いが認められなかったもの
 平均値: 平均値に有意な違いが見られたもの
 精度: 室間精度 CV に有意な違いが見られたもの

(d) 過去の結果との比較

過去の調査結果との比較を表 2-2-2-1(5)に示した。ノニルフェノールを対象とする調査は、過去に5回(平成11年度、13年度、14年度、25年度及び26年度)実施されている。今回の調査の設定濃度(0.300 μg/L)は、平成11年度~25年度設定濃度(0.60 μg/L~0.90 μg/L)の1/3~1/2、平成26年度設定濃度(0.29 μg/L)の1.1倍に相当する濃度であった。また、今回の調査の室間精度 CV (27.1%)は過去の調査結果の範囲内(17.0%~32.3%)であるのに対し、今回の調査の回収率(平均値/設定濃度)107%は平成11年度~26年度調査における回収率(84.8%~97.3%)よりも大きい値となった。

ノニルフェノールの他に、4-*t*-オクチルフェノール(4回)及び4-*p*-オクチルフェノール(1回)を対象物質とした調査も過去に実施している。これらの単一の物質を対象にした場合の室間精度 CV は11.7%~32.8%であり、ノニルフェノールを対象とした調査とほぼ同等の範囲であった。

表 2-2-2-1(5) 過去の結果（外れ値等棄却後）との比較

実施年度	対象物質	回答数 (棄却後)	平均値A ($\mu\text{g/L}$)	室間精度CV (%)	設定濃度B ($\mu\text{g/L}$)	回収率 A/B (%)
H11年度	ノニルフェノール	86	0.763	32.3	0.90	84.8
H11年度	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	95	0.135	29.2	0.15	90.0
H13年度	ノニルフェノール	116	0.567	17.0	0.60	94.5
H14年度	ノニルフェノール	102	0.713	28.6	0.75	94.4
H14年度	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	100	0.164	22.0	0.18	91.1
H14年度	4- <i>p</i> -オクチルフェノール	98	0.145	32.8	0.14	104
H25年度	ノニルフェノール	89	0.730	20.6	0.75	97.3
H25年度	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	36	0.351	14.0	0.31	113
H26年度	ノニルフェノール	107	0.293	17.0	0.32	91.6
H26年度	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	69	0.132	11.7	0.14	94.3
R03年度	ノニルフェノール	106	0.320	27.1	0.300	107

(e) 総括評価・今後の課題

ノニルフェノールの回答数は 109 で、Grubbs の検定による外れ値は 3 回答（いずれも大きい値）であった。棄却された回答は、報告単位の過誤が 1 回答、希釈を考慮しなかったものが 1 回答、異性体混合物であることを考慮せずに求めたそれぞれの定量値を合算したものが 1 回答であり、いずれも原因は確認不足によるものである。外れ値等棄却後の 106 回答の平均値は $0.320 \mu\text{g/L}$ （設定濃度の 107%）と概ね良好な結果であったのに対し、室間精度 CV は若干大きな値（27.1%）となった。

要因別の解析の結果、室間精度 CV への影響が認められた要因として、固相抽出の充填剤の種類・通液速度・溶出溶媒量、カラムクリーンアップのカラムの種類・前捨の有無、GC/MS 注入方式、サロゲート調製溶媒、質量分析のイオン検出法及び試料の応答値/検量線最高濃度応答値が特定された。また、平均値に影響を及ぼす要因として、今回の調査では、標準原液の調製方法が見出された。標準原液を自家調製した場合（55 回答）の平均値が $0.338 \mu\text{g/L}$ （設定濃度の 113%）であるのに対し、標準原液を購入した場合（51 回答）の平均値は $0.301 \mu\text{g/L}$ （設定濃度の 100%）で、より良好な値であった。これらの要因を全般的に最適化することにより、さらなる精度の向上が期待されるものと考えられる。

今回の調査では、13 異性体の合計値としてのノニルフェノール濃度に加え、それぞれの異性体濃度についても評価を行った。表 2-2-2-1(5)に異性体別の棄却率と測定結果を示した。ピーク番号 2、3、5、11 及び 12 の 5 つの異性体で「ND 等」の回答が存在したが、ピーク番号 12（4 回答）以外はいずれも 1 回答のみであった。

表2-2-2-1(5) ノニルフェノール異性体別の棄却率と測定結果

ピーク 番 号	棄却数				棄却率 (%)	平均値 (μ g/L)	室間精度CV (%)
	ND等	Grubbs	平均値の0.113 倍以下	計			
1	0	5	1	6	5.61	0.0197	30.0
2	1	5	0	6	5.61	0.0349	30.2
3	1	5	0	6	5.61	0.0424	29.0
4	0	6	0	6	5.61	0.0219	34.7
5	1	7	0	8	7.48	0.0175	31.7
6	0	6	0	6	5.61	0.0217	29.6
7	0	5	1	6	5.61	0.0243	35.6
8	0	5	0	5	4.67	0.0149	30.9
9	0	6	1	7	6.54	0.0308	29.9
10	0	7	0	7	6.54	0.0169	34.3
11	1	6	0	7	6.54	0.0430	29.3
12	4	10	0	14	13.1	0.00788	45.0
13	0	6	0	6	5.66	0.0249	32.5

ノニルフェノール異性体の組成比（参考情報）として、最も比率の低いピーク番号12（2%）から最も高いピーク番号3及び11（14%）まで7倍の違いがあり、ピーク番号12の棄却率及び室間精度CVの値が最も大きい結果となった。異性体毎の解析において、平均値あるいは室間精度CVに有意な影響を及ぼした主な要因は「試料の応答値/検量線最高濃度応答値」であり、適切な検量線の範囲（試料の応答値/検量線最高濃度応答値が0.2以上1未満の範囲）で各々の異性体を定量することによって、総和としてのノニルフェノールについても良好な結果が得られるものと考えられる。

(2) LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

LAS 及び LAS の各同族体 (C10~C14-LAS) の回答数は 115 であった。設定濃度が LAS の公定法の定量下限未満である C14-LAS 以外は「ND 等」は 0 回答であった (C14-LAS では「ND 等」が 68 回答あった。C14-LAS については「ND 等」であっても正しい回答であることから、外れ値は算出してない。一方で測定値を報告した機関もあることから、参考として、Grubbs の検定による大きい値、平均値の 0.113 倍以下の値を除いて解析を行っている)。LAS に関して Grubbs の検定による外れ値は 12 回答 (小さい値 8 回答、大きい値 4 回答) あり、棄却率は 10.4% であった。外れ値等棄却後の 103 回答の平均値は 9.07 $\mu\text{g/L}$ 、室間精度 CV は 11.8% であった。LAS の各同族体の棄却数は LAS よりも少なく (8~11 回答)、1 回答を除いて、いずれかの LAS 同族体の回答が棄却された場合に、LAS の回答でも棄却された。なお、C14-LAS は設定濃度が低く検出下限値未満が多く見られたこと、検量線の下限濃度未満にも関わらず定量値を求めて報告した回答も含まれていたことから、解析結果は参考とした。回答のヒストグラムは、C14-LAS を除いて左右対象の分布形状であった。

分析法は、固相抽出-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法 (LC/MS/MS) が 114 回答、固相抽出-高速液体クロマトグラフ QTOF 質量分析法が 1 回答であった。

2) 個別機関外れ値等の評価

LAS の合計値としては Grubbs の検定で 12 回答が棄却されたが、1 回答は C13-LAS のみで棄却されたため、棄却数は合計で 13 回答であった。

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 8 回答については、報告単位のミスが 4 回答、同族体の記入順のミスが 1 回答あった。これらの機関はいずれも分析結果を複数人で確認したと回答しているが、適切なチェックがなされていなかったと考えられる。また、分取量や検量線標準液の濃度計算のミスがそれぞれ 1 回答ずつあった。濃度計算のチェックだけでなく、SOP に使用器具を明記するとともに、SOP を順守して試験を行う必要がある。その他、測定用試料の前処理に問題があると思われるものが 1 回答あった。

Grubbs の検定で大きい値として棄却された 5 回答については、不適切な濃度範囲の検量線作成や、検量線の下限濃度を下回る面積値 (面積比) での定量など、不適切な定量方法によるものや、試料の汚染、計算ミスによると考えられるものが主たる原因であった。

表 2-2-2-2(1) 棄却された結果の個別の原因・理由

機関	分析結果	アンケート調査での 該当機関の回答	アンケート調査での該当機関 の対応・改善策	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
A	LAS C10-LAS~ C13-LAS Grubbs 小	報告単位の確認不足	今回の原因について所内で 共有し、今一度報告単位の 確認徹底を行う	回答の通りと考えられる
B	LAS C10-LAS~ C13-LAS Grubbs 小	$\mu\text{g/L}$ で報告するところを mg/L の単位で報告した	計算チェックを複数人で 行う	回答の通りと考えられる
C	LAS	上から C10、C11、C12、	結果入力についての確認を	回答の通りと考えられる

機関	分析結果	アンケート調査での 該当機関の回答	アンケート調査での該当機関 の対応・改善策	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
	C11-LAS Grubbs 小 C10-LAS Grubbs 大	C13、C14、LAS 合計ではなく LAS 合計、C10、C11、C12、 C13、C14 の順番で結果を入 力した	強化する	
D	LAS C11-LAS～ C12-LAS Grubbs 小	100mL 分取するところを 200mL 分取して前処理を行っ た。濃縮乾固する時に窒素ガ スを強く吹き付けた	測定記録用紙に分取量を記 入し、確認しながら分取す る。濃縮乾固するときは、 ゆるやかに窒素ガスを吹き 付ける	全ての LAS 同族体について報 告値が設定濃度の約半分であ ることから、回答の通り濃度 計算のミスが考えられる
E	LAS C11-LAS～ C12-LAS Grubbs 小	検量線用標準液の調整の際 に、濃度の計算方法に誤りが あった	検量線用標準液の調整を確 認し、再分析の結果、中央 値付近の分析結果が得られ た。SOP の確認 (SOP へ使 用器具を明記し、明記され た使用器具の使用を徹底さ せる) を実施する	詳細は不明だが、全ての LAS 同族体について報告値が設定 濃度の約半分であることか ら、回答の通り濃度計算のミ スが考えられる
F	LAS C12-LAS～ C13-LAS Grubbs 小		LC/MS のメンテナンス	検量線標準液の面積値は概ね 濃度に比例しており、内標の 面積値も安定しているため、 装置の問題とは考え難い。測 定用試料の面積値が全体的に 低く、ばらつきが大きいこと から前処理に問題があるの ではないかと考えられる
G	LAS C10-LAS～ C13-LAS Grubbs 小	報告単位の違い	要求される報告単位をよく 確認する	回答の通りと考えられる
H	LAS C10-LAS～ C13-LAS Grubbs 小	単位換算ミス (mg/L の結果 を報告してしまった)	複数者チェックの徹底	回答の通りと考えられる
I	C13-LAS Grubbs 大	当精度管理事業前から LC-MS の感度低下と測定値のばらつ きが見られたため、調査結果 提出後にメーカーのメンテナ ンスを受け、シリンジポンプ 部における液漏れが原因と判 断され、シリンジポンプ部の 交換を行った。したがって、 外れ値は、測定時の液漏れが 原因と考えられる	シリンジポンプの交換を行 った。残っている精度管理 試料で、再確認を行う予定 である。	チャート等から原因を特定す ることはできなかった
J	LAS C10-LAS～ C13-LAS Grubbs 大	試料の濃度に対して、適切な 希釈倍率と検量線範囲で測定 できておらず、かつ、必要以 上に希釈してしまったため、 高い値となったと考える	再度、残試料を用いて適切 な希釈倍率で測定を行うと ともに、検量線についても 適切に作成できているか再 確認する	回答の通り、C10-LAS 以外は 測定用試料の面積値が検量線 の下限濃度を下回ったことか ら、正確に定量できなかった と考えられる。検量線の濃度 範囲か測定用試料の濃縮倍率 を下げた測定する必要がある
K	LAS C10-LAS～	本来、分析機器の中で、濃縮 倍率や希釈倍率を用いて計算	正しい計算結果による値 は、7.40～8.48 $\mu\text{g/L}$ とな	記入された面積値を基に濃度 を計算したところ、設定濃度

機関	分析結果	アンケート調査での 該当機関の回答	アンケート調査での該当機関 の対応・改善策	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
	C13-LAS Grubbs 大	された値を使用すれば問題の ないはずなのに、別の計算書 を新たに作成したところ、空 試験の値を差し引く際に、内 部計算の倍率を失念し、再度 計算してしまった	り、問題ない値であった。 SOP に記載のないことをし たので、SOP 通りに作業を 実施し、記載のないことは 行わないように教育訓練を する	に近い値であったことから、 回答の通り計算ミスと考えら れる
L	LAS C11-LAS～ C13-LAS Grubbs 大	標準液が古かった	標準物質を再購入して検量 線を引き直して再分析する	検量線の設定濃度が 0.3、 1、2.5、25 mg/L と高く、測 定試料の濃度付近での直線性 が確保できていないため、正 確な定量を行えなかったと考 えられる
M	LAS C10-LAS～ C11-LAS Grubbs 大	空試験値に問題はなかった が、サンプルの値が高くなっ たため、試料の希釈に用いた 器具の汚染が考えられる	原因究明のため、模擬試料 を作製し同様の手順で試験 を行う予定	回答の通り測定用試料の面積 値が高く、器具の汚染の他に 希釈や定容のミスなどが考え られる

(b) 要因別の解析・結果評価の概要 (LAS 及び LAS 同族体 (C10-LAS～C13-LAS))

LAS は分子中の直鎖アルキルの鎖長に特有の分布があり、現在使用されているものは、ほとんどが C10～C14 のアルキル鎖長を持つ同族体の混合物である。そのため、LAS の分析の際には C10～C14 の各同族体が混合された標準液を使用して同族体毎の測定を行い、その結果を合算することになっている。今回の調査では、C10～C13 の同族体毎の測定値が報告されていることから、同族体毎の分布と精度を左右する要因別の解析を行った。なお、C14 は濃度が低く検出下限値未満が多く見られたため、解析結果は参考とする。

要因別の解析結果について、LAS 合計及び LAS 同族体別 (C10～C13-LAS) に以下の表 2-2-2-2(2) にまとめて示す。要因別の結果に統計的な有意差 (違い) が見られたのは、以下の項目であった。

1) 国際的な認証等

C10、C11、C13-LAS において、ISO や QMS の取得の有無によって平均値あるいは室間精度 CV に違いが見られたものの、取得した方が平均値あるいは室間精度 CV が良好という一貫した結果ではなかった。

2) 分析担当者の経験等

C11-LAS において経験年数によって水準間の室間精度 CV に違いが見られたものの、経験に応じて室間精度 CV が小さくなる傾向は見られなかった。各水準の回答数が最大でも 30 回答と少なかったため、偶発的な結果であると思われる。

3) 試料受取日、前処理に要した日数

C10-LAS において水準間の室間精度 CV に違いが見られた。しかし、試料受取日に関しては早く試料を受け取った方が室間精度 CV が小さかったが、他の LAS 同族体ではそのような傾向は見られなかった。また、前処理に要した日数に関しても、日数が短い方が室間精度 CV が小さくなる訳ではなく、他の LAS 同族体と傾向は一致しなかった。比較するいずれかの水準の回答数が最大でも 17 回答と少なかったため、偶発的な結果であると思われる。

4) ブランクレベル低減化

使用ガラス器具（LAS 分析用と他物質分析用を分けた）によって C10-LAS で水準間の室間精度 CV に違いが見られたが、分けた方が室間精度 CV が大きかった。他の LAS では水準間に違いは見られなかったものの、いずれの LAS でも分けた方が室間精度 CV が大きかったことから、器具を分けることよりも、後述するように洗浄方法が重要であると考えられる。また、実験用手袋材質で LAS（合計）と C10～C12-LAS、固相カラム使用前洗浄（メタノールに一晩浸漬）で LAS（合計）と C10～C13-LAS において水準間の平均値に違いがみられた。実験手袋材質に関しては、ポリエチレン製手袋を使用、あるいは手袋を使用しない方がニトリル製あるいはラテックス製の手袋を用いるよりも平均値が低い結果となった。実験手袋の材質によって汚染を受けている可能性が考えられる。また、固相カラム使用前にメタノールに一晩浸漬した方が平均値が低く、設定濃度に近い結果であったことから、固相カラムの洗浄は有効なブランクレベル低減化方法であると考えられる。なお、LC リテンションギャップカラムに関しては、C13-LAS において使用の有無で室間精度 CV に違いが見られたが、使用した方が室間精度 CV が大きかった。使用したとする回答数が 8 回答と少なく、他の LAS では有意差はないものの使用した方が室間精度 CV が小さい傾向がみられたため、偶発的な結果と考えられる。

5) 測定用標準液の調製

C13-LAS において充填剤の種類、C10-LAS において溶媒の種類及び溶出量によって水準間の室間精度 CV に違いが見られた。充填剤の種類については LAS の各同族体で一貫した結果ではなかったが、溶出溶媒に関してはメタノールを、溶出量に関しては 5 mL 以上を選択した場合の方が室間精度 CV が小さい傾向は他の LAS 同族体でも同様に確認されたことから、メタノールを用いて十分な溶出量を確保することが重要と考えられる。

6) LC/MS/MS 測定

LAS 及び C11-LAS 等においてカラム充填剤の種類と粒子径、カラム長さによって水準間の室間精度 CV に違いが見られた。カラム充填剤としては C8 よりも ODS を、粒子系としては $2\mu\text{m}$ 未満を、カラム長さとしては 100 mm 以上を選択した方がいずれも室間精度 CV が小さく、他の LAS 同族体においても有意差はなかったものの同様の傾向が見られていることから、LAS のピーク分離が良い分析条件を選択した方が、一貫して良好な精度が得られていると言える。LAS、C11 及び C12-LAS において LC/MS/MS カラム槽温度が 40°C とその他の温度で室間精度 CV に違いが見られたが、その他の温度は 4 回答のみであり、 60°C で分析した結果が高めの値であったため、その影響と考えられる。また、LAS において一部の MS メーカー間で室間精度 CV に違いが見られた。ESI-での測定において MS メーカー間で感度や安定性に違いある可能性は否定できないものの、詳細については不明である。

7) 標準原液の調製方法

C10 及び C13-LAS において水準間の室間精度 CV に違いが見られ、標準品を秤量・溶解して標準原液を調製するよりも標準原液を購入して使用した方が室間精度 CV が小さかった。秤量等による誤差を考えると、値付けがなされた標準原液を使用した方が室間精度 CV がよくなると考えられる。

8) 検出下限値及び定量下限値の算出方法

LAS 及び幾つかの LAS 同族体において、検出下限あるいは定量下限算出方法によって室間精度 CV に違いが見られた。C10～C13-LAS を「ND 等」として報告した機関はなく、検出下限あるいは定量下限算出方法はこれらの同族体の報告値には影響を与えないと考えられるため、その原因については不明である。

9) 定量方法

C10、C11 及び C13-LAS において水準間の室間精度 CV に違いが見られ、C10 及び C11-LAS では絶対検量線法を用いた方が、内標準法を用いるよりも室間精度 CV が小さく、C13-LAS ではその逆であった。なお、内標準法を用いた機関は全て C8-LAS を内標として用いており、C8-LAS が同族体によっては有効に機能していない可能性も考えられるが、絶対検量線法はいずれの同族体も 4 回答のみであることから、同族体によって解析結果が異なる原因は不明である。

10) 空試験応答値／対象物質応答値平均

C10-LAS において水準間の室間精度 CV に違いが見られ、数値が小さい程精度が良好であった。前述のようにブランクレベルの低減が良好な分析精度を得る上での必要なポイントであると考えられる。

分析方法に関する要因別の解析結果のうち、有意な違いが見られたものについて表2-2-2(2)にまとめた。

表2-2-2(2) 分析方法に関する要因別の解析結果まとめ（有意な違いが見られたもの）

要因	LAS	C10	C11	C12	C13
ガラス器具-LAS分析用と他物質分析用を分けた	-	精度:はい>>いいえ	-	-	-
実験手袋材質	平均値:ニトリル、ラテックス>ポリエチレン	平均値:ニトリル>ポリエチレン、無し	平均値:ニトリル、ラテックス>ポリエチレン、無し	平均値:ラテックス>ポリエチレン	-
固相カラム使用前洗浄-メタノールに一晩浸漬	平均値:いいえ>はい	平均値:いいえ>はい	平均値:いいえ>はい	平均値:いいえ>はい	平均値:いいえ>はい
固相カラム使用前洗浄-水洗浄	-	-	-	-	精度:いいえ>はい
LCリテンションギャップカラム	-	-	-	-	精度:使用した>使用しなかった
固相抽出-充填剤の種類	-	-	-	-	精度:SDB、その他>ODS
固相抽出-溶出-溶媒の種類	-	精度:その他>メタノール	-	-	-
固相抽出-溶出-溶出量(mL)	-	精度:5未満>5~10	-	-	-
LC/MS/MS-カラム充てん剤-種類	精度:C8>ODS	-	精度:C8>ODS	-	-
LC/MS/MS-カラム充てん剤-粒子径	平均値:5>2~3、3~5 1.6~2>3~5	-	平均値:5>2~3、3~5 1.6~2>2~3	-	-
LC/MS/MS-カラム充てん剤-長さ(mm)	精度:50>150、100	-	精度:50>150、100	精度:50>150、100	-
LC/MS/MS-移動相-A液	-	精度:ギ酸・ギ酸アンモニウム	-	-	-

要因	LAS	C10	C11	C12	C13
		水溶液、その他 >酢酸アンモニウム水溶液			
LC/MS/MS-カラム槽温度(°C)	精度:その他 >40	-	精度:その他 >40	精度:その他 >40	-
LC/MS/MS-MS/MS-メーカー	精度:B社>C社	-	-	-	-
標準原液調製方法	-	平均値:購入>自作	-	-	精度:自作>購入
分析法検出下限値算出方法	-	-	精度:標準液の繰り返し測定値のSD>装置ブランク試料繰り返し測定値のSD	-	精度:その他>装置ブランク試料繰り返し測定値のSD
分析法定量下限値算出方法	精度:10σ法、その他>水質汚濁に係る環境基準に記載の定量下限値	精度:水生生物保全環境基準の10分の1、10σ法>水質汚濁に係る環境基準に記載の定量下限値	精度:10σ法>水質汚濁に係る環境基準に記載の定量下限値	精度:その他>水質汚濁に係る環境基準に記載の定量下限値	-
定量方法-定量方法	-	精度:内標準法>絶対検量線法	精度:内標準法>絶対検量線法	-	平均値:絶対検量線法>内標準法
空試験応答値/対象物質応答値平均	-	精度:0.01~0.02、0.02~0.05、0.05~0.1>0.01未満	-	-	-

-: 統計的に有意な違いが認められなかったもの

平均値: 平均値に有意な違いが見られたもの

精度: 室間精度 CV に有意な違いが見られたもの

注): 太字は設定値に近い平均値または、良い精度に影響を与えた水準

(c) 過去の結果との比較

過去の結果を、今回の結果と合わせて表 2-2-2-2(3)に示す。LAS は平成 25 年度及び 26 年度に模擬水質試料で調査が行われており、令和 3 年度の調査が 3 回目であった。令和 3 年度の調査の設定濃度は、公定法の定量下限未満であった C14-LAS を除いて平成 25 年度及び 26 年度の調査よりも高濃度であり、回答数は C14-LAS を除いて平成 25 年度及び 26 年度の調査よりも多かった。また、室間精度 CV は C10 と C14-LAS を除いて、平成 25 年度及び 26 年度と同程度であった。C10 及び C14-LAS は他の LAS 同族体と比べて設定濃度が低く、特に C14-LAS は公定法の定量下限未満であったことから、他の LAS 同族体と比べて室間精度 CV が高かったものと考えられる。

表 2-2-2-2(3) 模擬水質試料での LAS の調査結果（外れ値等棄却後）

実施年度	項目	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
					SD($\mu\text{g/L}$)	CV%
H25 年度	LAS	模擬水質	70	5.22	0.637	12.2
H26 年度		模擬水質	100	3.79	0.391	10.3
R03 年度		模擬水質	103	9.07	1.07	11.8
H25 年度	C10-LAS	模擬水質	70	0.641	0.0711	11.1
H26 年度		模擬水質	101	0.566	0.0625	11.1
R03 年度		模擬水質	107	0.875	0.148	16.9
H25 年度	C11-LAS	模擬水質	70	1.66	0.212	12.8
H26 年度		模擬水質	101	1.28	0.144	11.2
R03 年度		模擬水質	104	3.02	0.387	12.8
H25 年度	C12-LAS	模擬水質	70	1.66	0.212	12.8
H26 年度		模擬水質	100	1.15	0.139	12.0
R03 年度		模擬水質	105	3.15	0.393	12.5
H25 年度	C13-LAS	模擬水質	70	0.807	0.136	16.9
H26 年度		模擬水質	99	0.476	0.0635	13.3
R03 年度		模擬水質	106	2.00	0.338	16.9
H25 年度	C14-LAS	模擬水質	69	0.346	0.0752	21.7
H26 年度		模擬水質	103	0.331	0.0655	19.8
R03 年度		模擬水質	38	0.00799	0.00421	52.7

(e) 総括評価・今後の課題

LAS は C10～C14 の各同族体の測定値を合算して求めるが、今回の調査では LAS の濃度だけでなく、C10～C14-LAS それぞれの同族体の濃度でも評価を行なった。全体の傾向としては、LAS 及び LAS の各同族体 (C10～C14-LAS) の回答数は 115 であり、設定濃度が LAS の公定法の定量下限未満である C14-LAS 以外は「ND 等」は 0 回答であった (C14-LAS では「ND 等」が 68 回答あった)。ただし、C14-LAS に関しては、測定用試料の面積値 (面積比) が、検量線の定量下限未満であるにも関わらず定量値を報告したものが見られた。

外れ値の評価としては、例年同様に報告単位や記入ミスが合計 5 回答と最も多かったが、それ以外に分取量や検量線標準液の濃度計算のミスがそれぞれ 1 回答ずつあった。報告単位や濃度計算のチェックだけでなく、SOP に使用器具を明記するとともに、SOP を順守して試験を行う必要がある。不適切な濃度範囲の検量線作成や、検量線の下限濃度を下回る面積値 (面積比) での定量など、不適切な定量方法によるものや、試料の汚染によると考えられるものがあった。正確な定量を行うために、試料中の LAS の定量は必ず検量線の濃度範囲内で行う必要がある。濃度が未知の試料を測定する場合には、事前に予備試験を行なって試料のおおよその濃度を確認し、試料に適した濃度範囲の検量線を作成するなど対策が必要である。

要因別の解析では、ブランクレベルの低減化、前処理におけるメタノールの溶出量、LC の分離度に係るカラムの仕様の違い、標準液の調製方法等で、室間精度 CV に違いが見られた。特に実験用手袋材質の種類や固相カラムのメタノール浸漬による洗浄などのブランク低減化の有無では平均値にも差が見られ、空試験応答値/対象物質応答値平均が小さい程精度が良好であった (C10-LAS) ことから、LAS の分析においてはブランクレベルの低減が良好な分析精度を得る上での必要なポイントであると考えられる。

(3) 共通試料2 (模擬水質試料) のまとめ

(a) 概要

模擬水質試料の測定対象の4-ノニルフェノール類 (以下4-NPと表記) と直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩 (以下LASと表記) には、それぞれ水生生物保全環境基準が水域・類型別に設定されている。そのうち4-NPの最も厳しい基準値は、河川・湖沼の生物特Aの0.6 $\mu\text{g/L}$ 、LASは海域の生物特Aの6 $\mu\text{g/L}$ である。平成30年度までに類型指定されている公共水域における令和元年度の環境基準達成率は、4-NPが100%、LASが99.6%であった。公共水域における常時監視モニタリングに必要な分析法及び技能を評価するために、本調査では、4-NPが総濃度で0.30 $\mu\text{g/L}$ 、C10-LASを1.0 $\mu\text{g/L}$ 、C11-LASを3.4 $\mu\text{g/L}$ 、C12-LASを3.4 $\mu\text{g/L}$ 、C13-LASを2.3 $\mu\text{g/L}$ 、C14-LASを0.1 $\mu\text{g/L}$ 未満とした。尚、直近の平成26年度の精度管理調査の設定濃度は、4-NPが0.32 $\mu\text{g/L}$ 、総LASが3.95 $\mu\text{g/L}$ であった。

本調査における4-NPの回答数は109、LASの回答数は115だった。外れ値は、4-NPが3回答、LASが12回答あった。4-NPで外れ値を報告した3機関は、LASの結果を報告していなかった。LASで外れ値を報告した12機関のうち4機関が4-NPの結果を報告していた。これら4機関の4-NPの報告値は、外れ値を除いた平均値の $\pm 20\%$ 以内に収まっており、両測定項目の分析に共通して外れ値をもたらした過誤を推定することはできなかった。

外れ値を棄却した回答の平均値、平均値の設定濃度からのズレ幅、室間精度CV%は、4-NPで0.32 $\mu\text{g/L}$ 、+6.7%、27.1%、LASで9.1 $\mu\text{g/L}$ 、-10%、11.8%だった。

4-NPの室間精度CVは、本年度の調査と同等の設定濃度(0.32 $\mu\text{g/L}$)だった直近の平成26年度調査の17%に比べて10%程増加していた。

本年度の調査濃度は、従前の調査に比べて高く、LAS同族体の中で比較的回収率が低くなり易いC-14同族体を分析対象外としており、分析値の正確度を確保しやすかったと考えられる。本年度のLASの平均値は設定濃度に対して89.8%となっており、直近の平成26年度調査の平均値が設定濃度の95.9%であったことに比べてズレが大きくなった。調査結果の解析からは平均値が設定濃度からズレた原因を特定することはできなかった。

(b) 4-NP

4-NPに関わる分析ラボの体制及び分析操作に関する回答と測定結果の解析からは、分析精度を向上させるのに以下のポイントが有効と推察された。

- ラボの体制について、4-NPで「分析(主)担当者以外の分析結果の確認」を行う。
- 事前に固相カラムを用いた添加回収試験を実施し、安定して十分な回収率を担保する試料通液速度、溶出溶媒量を確認する。
- 市販のクリーンアップ用の固相カラムクロマトグラフ操作では、溶出試験を複数回実施し、測定毎のカラムのコンディショニング溶媒、付加する試料及び試料容器を洗い込む溶媒及び溶出溶媒について再現性を確保可能な種類と量を決定する。
- 異性体(ピーク毎の定量・確認イオン)の質量について告示法と異なると回答した13機関は、MRM法を採用していた。このことから、ガスクロマトグラフタンデム型質量分析計(GC-MS/MS)を装備しているラボでは、SRM法により定量する。
- GC/MS(SIM)により13本のピークを同定・定量する場合、隣接するピークと判別可能な定量イオン及び確認イオンを設定する。(使用したGCキャピラリーカラムの液相の種類として5%ジフェニル95%ジメチルポリシロキサンが101回答、5%ジフェニル95%ジメチルア

リレンシロキサンの5回答あり、両水準間で濃度の偏り、室間精度 CV に有意差があるとは言えなかった。

- サロゲート内標準溶液は、アセトンで調製する（告示法に従って調製すると標準液は、アセトン・ジクロロメタン混液（ほぼ1:1）、試料液は、ヘキサン・ジクロロメタン混液（ほぼ1:1）になる。一応、サロゲートにより補正が可能であるが、溶媒の種類の違いで、GC/MSの感度が変化する。）。
- 試料の応答値/検量線最高濃度応答値に関して有意差が認められた0.1未満と0.2~1の水準間だけでなく、0.5~1についても0.1未満に比べて平均値が大きく、室間精度 CV が小さい傾向が認められた。このことから、4-NP 検量線作成用標準液の最高濃度は、GC/MS(又はGC/MS/MS)供試試料検液濃度の5倍以下に調製する。
- 外れ値を除いた103回答について13本ピーク毎の濃度の総計と総濃度として報告された濃度が5%以上違っていたものが6回答あり、加えて、定量法に関して設けた他の設問の回答との関連において以下の矛盾点がみられたことから、定量計算手順を見直す。
 - ・絶対検量線法あるいは標準添加法と回答した機関は、内標準物質及びサロゲート物質を添加したと回答
 - ・内標準法としながらサロゲート物質を添加したと7機関が回答
 - ・サロゲート法としながら12機関が回収率を無回答
 - ・サロゲート法で回収率を100%と回答した機関が8機関
 なお、サロゲートの回収率と4-NP濃度の散布図に相関関係は認められなかった。
- 表2-2-2-3(2)「選定した定量イオンの質量またはトランジションと組成比及び濃度の室間精度 CV」に示すように、組成比の室間精度 CV が大きくなると濃度の CV も大きくなる傾向が認められたことから、付表11の方法に厳格に従って組成比を算出する。尚、本調査では、組成比算出処理において、市販の標準物質（または原液）から調製した標準液を分析したときにGC/FIDクロマトグラムに認められる13本以外のピークの面積を標準液に含まれる4-NP由来として加えたとする2回答あった。こうした定量方法マニュアルの曖昧な手順について再考を期待する。

表2-2-2-3(2) 選定した定量イオンの質量またはトランジションと組成比及び濃度の室間精度 CV

ピーク番号	定量イオン*またはトランジション(m/z)	回答数**	組成比		濃度	
			平均 (%)	室間精度 CV%	平均 (μg/L)	室間精度 CV%
1	107	1	5.81	-	0.0178	-
	121	80	5.27	20.3	0.0194	30.0
	121>77	3	5.40	17.2	0.0217	14.3
	163>107	9	5.32	14.7	0.0197	15.3
	163>121	1	5.82	-	0.0262	-
2	135	81	11.7	19.2	0.0349	30.7
	135>77	1	10.0	-	0.0409	-
	135>107	12	11.7	16.7	0.0351	15.0
3	107	2	11.7	-	0.0341	-
	135	79	15.0	21.4	0.0421	29.5
	135>77	1	14.0	-	0.0519	-
	135>107	11	15.0	11.5	0.0439	15.0
	149>107	1	12.9	-	0.0413	-
4	149	81	7.03	20.7	0.0226	36.2

	149>77	1	7.00	-	0.0244	-
	149>107	12	6.83	16.6	0.0223	23.6
	149	81	7.03	20.7	0.0226	36.2
5	135	81	6.69	28.7	0.0178	36.3
	135>77	1	5.00	-	0.0190	-
	135>107	12	6.93	30.4	0.0197	31.0
6	149	81	7.16	19.6	0.0220	30.8
	149>77	1	7.00	-	0.0250	-
	149>107	12	7.43	10.9	0.0247	21.8
7	135	81	6.20	18.7	0.0243	34.3
	135>77	1	7.00	-	0.0264	-
	135>107	12	5.97	24.0	0.0258	30.6
8	121	3	4.06	24.4	0.0105	11.3
	163	78	4.08	23.2	0.0151	29.9
	163>107	12	4.26	18.6	0.0160	15.8
	163>121	1	3.96	-	0.0195	-
9	149	81	8.32	17.1	0.0309	28.9
	149>77	1	9.00	-	0.0356	-
	149>107	12	8.16	22.4	0.0323	28.3
10	121	2	4.85	-	0.0150	-
	163	80	4.44	30.6	0.0168	31.7
	163>107	12	5.42	37.3	0.0212	47.4
	163>121	1	5.64	-	0.0348	-
11	135	81	13.2	19.9	0.0435	29.5
	135>77	1	13.0	-	0.0498	-
	135>107	12	12.8	9.4	0.0438	16.9
12	107	1	3.19	-	0.00803	-
	191	80	2.79	42.3	0.00824	55.9
	191>107	9	2.64	58.8	0.00867	37.8
	191>121	4	2.99	49.7	0.00979	36.9
13	149	81	6.98	21.4	0.0251	30.5
	149>107	12	7.73	34.5	0.0294	40.1
	149>77	1	8.00	-	0.0306	-

*付表 11 推奨イオンの質量を太字で表記した

**外れ値となった 2 回答及び 4-NP の総濃度と 13 本のピークの濃度の合計が±5%以上違った 6 回答を除いた

(c) LAS

ラボの精度管理体制及び分析法に係る調査項目において濃度の偏りと室間精度 CV に有意差が認められ、かつ同様の傾向が他の同族体及び総濃度で見られた組み合わせは、実験手袋の材質と濃度、HPLC 分離カラムの充填剤の種類及び粒子径と室間精度 CV、HPLC 分離カラム充填剤の長さや濃度、HPLC 移動相 (A 液) の種類と室間 CV%、HPLC カラムオープン温度と室間精度 CV であった。

従前の水質中 LAS の分析の精度管理調査でも、コンタミネーションを軽減することの重要性が指摘されている。今回の調査では、コンタミネーション低減化の具体的な操作について回答を求め、それらの解析からとくに手袋の材質がコンタミネーション源になっていることが窺われた。一連の解析により、分析精度を向上させるのに以下のポイントが有効であろうと推察された。

- 使用するガラス器具は、温水を使って洗浄する。どうしても洗剤による洗浄が必要な場合は、LAS を含まない銘柄とし、洗浄後に温水を使って丁寧にリンスする。
- ニトリル製及びラテックス製の手袋を使用しない。
- 空試験の結果で固相カラム由来のブランクレベルが高いと判定された時は、固相カラムのコンディショニング工程にメタノール洗浄を加える。メタノール洗浄の方法として、長時間の浸漬が効果的であることを心に留めておく。
- LC 分離カラムの充填剤の種類、サイズ及び動作条件によって異性体の分離が変化する。LC/MS/MS (SRM) クロマトグラムは、ピーク形状の再現性、ベースラインの安定性、保持時間の再現性を評価する。

(d) これまでの調査結果との比較及び今後の課題

本調査と直近の 4-NP 及び LAS を対象とした精度管理調査結果と比較すると、4-NP については室間精度 CV が大きくなり、LAS については報告値と設定濃度とのズレが大きくなっていった。原因としては、前回の精度管理調査以降に分析担当者が入れ替わったことの影響が心配されるが、本調査において参加機関の分析担当者の分析経験年数や年間の分析試料点数が少ないと濃度の平均値からの偏りが大きくなるあるいは室間精度 CV が大きくなる傾向は認められておらず、他の原因を考えなければならない。例えば、本調査を通して、自身の分析技能を客観的に評価する態度が、ラボで継承されていないことが心配される。LAS の分析に関しては、ラボに LC/MS/MS が配置されて 10 年近く経過していると予想されることから、メンテナンスが問題になってくるタイミングに当たった可能性も考えられる。こうしたことから、4-NP 及び LAS を比較的短いスパンで再調査することを期待する。

2.3 共通試料3（模擬大気試料：無機元素）

（1）ニッケル

（a）外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は82で、共通試料3の項目中でPbと同数で最も多かった。Grubbsの検定による外れ値が6回答（小さい値4回答、大きい回答2回答）で、「ND」等の検出不足や平均値の0.113倍以下の値による外れ値はなかった。外れ値等棄却後の76回答の平均値は61.6 mg/kg、室間精度CVは8.38%であった。回答のヒストグラムは非常にシャープな分布で、平均値と中央値（62.2 mg/kg）はほぼ一致しており、また認証値（63.8±3.4 mg/kg）の範囲内であることから、全体的には良好な結果であった。

分析方法は、「大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル」に規定されているICP質量分析法が79回答とほとんどであったが、ICP発光分光分析法が3回答であった。ICP質量分析法の79回答のうち、6回答がGrubbsの検定による外れ値（棄却率7.59%）であり、外れ値棄却後の平均値は、ICP質量分析法とICP発光分光分析法でそれぞれ61.4 mg/kgと64.4 mg/kgであった。

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2-2-3-1(1)に示した。82回答のうち、外れ値となったのは6回答で、計算ミスや報告書の記入ミスが疑われるものが3回答ともっとも多かった。ICP質量分析法の測定に m/z 58を使用した1回答については、スペクトル干渉により値が高くなったと考えられる。また、2回答は原因不明であった。

表2-2-3-1(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
A	Grubbs 小	ICP質量分析法	希釈率の計算間違い	共通試料3のすべての成分が10分の1以下であることから、アンケートの回答の通り希釈率又は標準液の濃度設定のミスが原因であると考えられる。
B	Grubbs 小	ICP質量分析法	Excelファイルで計算する際に、計算式の入力を間違えたため。	共通試料3のすべての成分が約6桁小さい値であることから、アンケートの回答の通り計算式の入力ミスが原因であると考えられる。
C	Grubbs 小	ICP質量分析法		添付資料からは問題は確認できず、外れ値の原因は不明である。検量線作成用の標準液を単元素の標準液を希釈して調製しており、希釈操作のミスが考えられる。
D	Grubbs 小	ICP質量分析法	ICP/MSの検量線濃度を設定するときに10倍高い値で濃度設定してしまったため、試料濃度が本来得られるべき値の10分の1となってしまった。	アンケートの回答の通り、共通試料3の他の成分も約10分の1であることから、検量線の濃度の設定ミスが原因であると考えられる。
E	Grubbs 大	ICP質量分析法	選択した質量数が不適切であった。	アンケートの回答の通り、測定に m/z 58を使用しており、 ⁵⁸ Feによるスペクトル干渉の影響を受けていると考えられる。

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
F	Grubbs 大	ICP 質量 分析法	前処理操作について加圧容器 取り扱い時の汚染の可能性	空試験値は十分低いため、アンケート の回答である汚染が高値の主要因であ るとは考えにくい。報告値は認証値の 約 5 倍であり、試料の前処理に問題が なければ、標準液の調製ミスや設定濃 度の間違いが疑われる。

(b) 要因別の解析

1) 分析全体－分析機関区分

外れ値となった回答は、公的機関で 44 回答のうち 2 回答（棄却率 4.55%）、民間機関で 38 回答のうち 4 回答（棄却率 10.5%）であり、民間機関の棄却率がやや高い傾向であった。外れ値棄却後の平均値は、公的機関（61.1 mg/kg）と民間機関（61.6 mg/kg）とほぼ一致しており、室間精度 CV も同程度であった。

2) 分析全体－国際的な認証値等の取得

いくつかの水準間で平均値や室間精度 CV に違いは認められたが、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

3) 分析全体－分析者の経験度

分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

4) 分析全体－その他

分析担当者以外の分析結果の確認、分析担当者の分析経験、分析に要した日数については、明確な影響を認められなかった。

5) 分析方法等－分析法

「ICP 質量分析法」の 73 回答に対して「ICP 発光分光分析法」はわずか 3 回答であり、平均値はそれぞれ 61.4 mg/kg 及び 64.4 mg/kg であった。

6) 試験液の調製

試料の秤取量 (mg) の要因について、「10 mg 未満」、「10 mg 以上 20 mg 未満」、「20 mg 以上 50 mg 未満」、「50 mg 以上」の 4 水準で比較したところ、「20 mg 以上 50 mg 未満」と「50 mg 以上」の水準で室間精度 CV に有意な差が認められた (5.21%及び 9.25%)。また、統計的な有意差は認められないものの、前述の水準間の平均値に若干の違いがみられた (63.4 mg/kg 及び 60.9 mg/kg)。

ろ過等の操作、酸の除去-容器移し替えの有無、酸の除去-乾固の有無の要因については、それぞれ、ろ過操作実施、容器移し替え無、乾固有の水準において室間精度 CV が有意に悪い結果であった。

その他、分解操作（分解装置や分解容器）、分解に使用する酸（濃度、添加量、メーカー）、試験液の作成（使用した水、定容容器の材質や定容量）については、明確な影響を与える要因は認められなかった。

7) ICP 質量分析法

コリジョン・リアクションセル-使用ガス流量(mL/分)の要因において、回答数は限られるものの、「4 mL/分未満 (4 回答)」及び「10 mL/分以上 (3 回答)」の水準における平均値 (66.9 mg/kg 及び 67.9 mg/kg) が、「4 mL/分以上 5 mL/分未満 (46 回答)」及び「5 mL/分以上 10 mL/分未満 (15 回答)」の水準での平均値 (61.0 mg/kg 及び 60.6 mg/kg) と比較して高値であった。

セリウムまたはバリウムによる酸化物イオン生成比 (%) の要因において、「2%以上」の水準における平均値 (68.9 mg/kg) が、「0.5%未満」及び「0.5%以上 1%未満」の水準 (それぞれ 61.0 mg/kg 及び 60.5 mg/kg) と比較して有意に高い値となった。

その他の ICP 質量分析法に関する要因については、明確な影響は認められなかった。

8) 標準物質

標準物質の調製法、標準原液のメーカー及び調製・購入からの経過月については明確な影響は認められなかった。

9) 定量方法等

定量方法、内標準の種類、装置検出下限値 (IDL)、IDL の算出方法、分析法検出下限値 (MDL)、MDL の算出方法の要因については、明確な影響は認められなかった。

10) 試料の保存状況

模擬 PM2.5 粒子の保存方法及び保存温度、試験液の保存方法及び保存温度の要因については、明確な影響は認められなかった。

11) 空試験応答値/対象物質応答値平均及び対象物質応答値/検量線最高濃度応答値

対象物質応答値/検量線最高濃度応答値の要因において、「0.5 以上 1 未満」の水準の平均値が他の水準と比較して若干低値であった。

空試験の影響は認められなかった。

(c) 過去の結果との比較

本年度の調査は、PM2.5 の成分分析の精度向上を目的として令和 2 年度に引き続き実施されたもので、令和 2 年度は模擬分解液を、令和 3 年度は模擬 PM2.5 粒子を使用した。令和 2 年度は模擬分解液を使用することで ICP 質量分析法による測定のみを評価していると考えられる。一方で、令和 3 年度の調査では、マイクロ波加熱酸分解による試料の調製を含めた分析全体の評価となっている。

令和 2 年度と令和 3 年度の結果を比較すると、室間精度 CV が令和 2 年度の 3.99%に対して令和 3 年度は 8.38%と若干悪くなっており、この違いが粉末試料 (模擬 PM2.5 粒子) の前処理 (酸分解) 操作に起因するばらつきであると考えられる。また、棄却率も令和 2 年度の 4.46%と比較して、令和 3 年度では 7.32%と若干大きい値となった。ただし、令和 2 年度、令和 3 年度のいずれも外れ値棄却後の設定濃度または認証値と概ね一致しており、全体的には良好な結果であったと考えられる。

表 2-2-3-1(2) 令和 2 年度と令和 3 年度の比較

年度	試料	回答数 (棄却数)	平均値	室間精度		設定濃度 または 認証値
				SD	CV%	
R02 年度	模擬大気試料 (模擬分解液)	112 (5)	4.93 ng/mL	0.196 ng/mL	3.99	5.00 ng/mL
R03 年度	模擬大気試料 (模擬 PM2.5 粒子)	76 (6)	61.6 mg/kg	5.16 mg/kg	8.38	63.8±3.4 mg/kg

(d) 総括

今回のニッケルの調査については、平均値が認証値とほぼ一致し、室間精度 CV も 8.38%と概ね良好な結果であった。令和 2 年度の PM2.5 の模擬分解液を使用した調査における室間精度 CV が 3.99%だったことから、本年度の調査における前処理操作に起因するばらつきは 7.4%程度であると推察される。一般的には酸分解等の前処理操作を含む金属類の室間精度 CV は 10%程度であるため、本調査における室間精度 CV は妥当なものであると考えられる。

今回の調査においては、試料液の調製におけるろ過や蒸発乾固等の操作がばらつきの要因となっていた。一般的に、前処理操作が煩雑になるほど分析値のばらつきが大きくなると考えられるため、前処理操作は必要に応じて最小限にすることが望ましい。また、試料の秤取量が 50 mg 以上の回答で平均値が有意に低値となったことから、試料量が多いほど酸分解が不十分となったことが示唆される結果となった。ICP 質量分析法の分析条件においては、コリジョン・リアクションセルのガス流量が不適切な場合や、セリウムまたはバリウムによる酸化物イオン生成比が高い回答において平均値が高い傾向がみられることから、装置条件やプラズマ条件が不適切な場合にスペクトル干渉の影響が大きくなることが示唆された。

最後に、棄却された回答の多くは、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であった。また、日常的な装置の点検やバリデーション（検量線の傾き、検量線の直線性、装置検出下限値等の確認）を実施すれば防げられると思われるケースも散見された。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、最適化された分析条件を一定にしたうえで、得られた測定値について生データを含めて慎重に確認することが非常に重要である。

(2) 亜鉛

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は78で、共通試料3の項目中でニッケル、鉛に続いて3番目に多く、外れ値となったのはGrubbsの検定による6回答(小さい値5回答、大きい回答1回答)のみであった。外れ値等棄却後の72回答の平均値は1180 mg/kg、室間精度CVは8.51%であった。回答のヒストグラムはほぼ左右対称で、平均値と中央値(1160 mg/kg)はほぼ一致していた。また、平均値は認証値(1140±100 mg/kg)とほぼ一致していた。

分析方法は、ほかの項目と同様に「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル」に規定されているICP質量分析法が75回答とほとんどであったが、ICP発光分光分析法が3回答であった。ICP質量分析法の75回答のうち、6回答がGrubbsの検定による外れ値(棄却率8.00%)であった。外れ値棄却後の平均値は、ICP質量分析法とICP発光分光分析法でそれぞれ1180 mg/kgと1200 mg/kgであり、両者はほぼ一致する値であった。

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2-2-3-2(1)に示した。78回答のうち、外れ値となったのは6回答で、計算ミスや報告書の記入ミスが疑われるものが4回答、酸分解が不十分であったことが疑われるものが1回答、原因不明が1回答であった。

表2-2-3-2(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
A	Grubbs小	ICP質量分析法	希釈率の計算間違い	共通試料3のすべての成分が10分の1以下であることから、アンケートの回答の通り希釈率又は標準液の濃度設定のミスが原因であると考えられる。
B	Grubbs小	ICP質量分析法	試料を分解した後の検液に濁りがあったこと、亜鉛以外の他の項目についてもすべて認証値より低いことから試料採取量50 mgに対して酸分解等の条件が適当でなかったことが推測される。	アンケートの回答の通り、3回の分析結果が項目に共通して低値となっていることから、酸分解が不十分であった可能性がある。また、同様の理由で試料秤取のミスが原因である恐れもある。
C	Grubbs小	ICP質量分析法	Excelファイルで計算する際に、計算式の入力を間違えたため。	共通試料3のすべての成分が約6桁小さい値であることから、アンケートの回答の通り計算式の入力ミスが原因であると考えられる。
D	Grubbs小	ICP質量分析法	希釈倍率の換算違い。	アンケートの回答の通りと考えられるが、共通試料3の他の項目が問題ないことから、検量線作成用標準物質の調製ミスも原因としては考えられる。
E	Grubbs小	ICP質量分析法	ICP/MSの検量線濃度を設定するときに10倍高い値で濃度設定してしまったため、試料濃度が本来得られるべき値の10分の1となってしまった。	アンケートの回答の通り、共通試料3の他の成分も約10分の1であることから、検量線の濃度の設定ミスが原因であると考えられる。
F	Grubbs大	ICP質量分析法	前処理後の測定で希釈無、50倍希釈、250倍希釈で機器測定値を得ているがその際の希釈誤差が大きい。亜鉛の様にベース強	共通試料3の他の項目は特に問題がないことから、希釈操作に特に問題はないと考えられ、はっきりとした原因は不明である。一般的に亜鉛のみが高値

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
			度がゼロで無い場合特に希釈に注意すべきだった。	となる場合、ICP質量分析装置のプラズマ条件が適切でないことが要因である可能性がある。

(b) 要因別の解析

1) 分析全体－分析機関区分

外れ値となった回答は、公的機関の43回答では2回答（棄却率4.65%）、民間機関で35回答のうち4回答（棄却率11.4%）であった。外れ値棄却後の平均値は、公的機関（1190 mg/kg）と民間機関（1170 mg/kg）とほぼ一致しており、室間精度CVも同程度（8.88 %及び8.07%）であった。

2) 分析全体－国際的な認証値等の取得

分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

3) 分析全体－分析者の経験度

経験年数（年）の要因において、「1年未満」の水準の平均値（1240 mg/kg）が他の水準（「2年以上5年未満（1150 mg/kg）」及び「10年以上（1160 mg/kg）」）と比較して有意に高値となった。

実績（年間の分析試料数）の要因については、分析試料数が多いほど分析結果が良好となる傾向がみられた。

その他の要因については分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

4) 分析方法等－分析法

「ICP質量分析法」の69回答に対して「ICP発光分光分析法」がわずか3回答であり、平均値はそれぞれ1180 mg/kgと1200 mg/kgとほぼ一致する結果であった。

5) 試験液の調製

ろ過等の操作及び酸の除去-乾固の有無の要因については、それぞれ、ろ過操作実施及び乾固有の水準において室間精度CVが有意に悪い結果であった。

その他、分解操作（分解装置や分解容器）、分解に使用する酸（濃度、添加量、メーカー）、試験液の作成（使用した水、定容容器の材質や定容量）等については、明確な影響を与える要因は認められなかった。

6) ICP質量分析法の装置条件

いくつかの要因において水準間で平均値や室間精度CVに有意な差が認められたが、明確な影響を与える要因は認められなかった。

7) ICP質量分析法の測定条件

いくつかの要因において水準間で平均値や室間精度CVに有意な差が認められたが、明確な影響を与える要因は認められなかった。

8) 標準物質

標準物質の調製法、標準原液のメーカー及び調製・購入からの経過月については明確な影響は認められなかった。

9) 定量方法等

定量方法、内標準の種類、装置検出下限値 (IDL)、IDL の算出方法、分析法検出下限値 (MDL)、MDL の算出方法の要因については、明確な影響は認められなかった。

10) 試料の保存状況

模擬 PM2.5 粒子の保存方法及び保存温度、試験液の保存方法及び保存温度の要因については、明確な影響は認められなかった。

11) 空試験応答値/対象物質応答値平均及び対象物質応答値/検量線最高濃度応答値

空試験応答値/対象物質応答値平均の要因において、「0.01 未満 (31 回答)」、「0.01 以上 0.02 未満 (11 回答)」、「0.02 以上 0.05 未満 (12 回答)」、「0.05 以上 0.1 未満 (5 回答)」、「0.1 以上 (12 回答)」の 5 水準で比較したところ、室間精度 CV はそれぞれ 5.04%、9.25%、8.89%、14.2%、11.4%であり、「0.01 未満」の水準が他と比較して室間精度 CV が良好であった。

対象物質応答値/検量線最高濃度応答値の影響は認められなかった。

(c) 過去の結果との比較

本年度の調査は、PM2.5 の成分分析の精度向上を目的として令和 2 年度に引き続き実施されたもので、令和 2 年度は模擬分解液を、令和 3 年度は模擬 PM2.5 粒子を使用した。令和 2 年度は模擬分解液を使用することで ICP 質量分析法による測定のみを評価していると考えられる。一方で、令和 3 年度の調査では、マイクロ波加熱酸分解による試料の調製を含めた分析全体の評価となっている。

令和 2 年度と令和 3 年度の結果を比較すると、室間精度 CV が令和 2 年度の 16.6 % に対して令和 3 年度は 8.51% と約半分となっていた。令和 3 年度における亜鉛の室間精度 CV はニッケル、鉄、鉛と同程度であることから、令和 3 年度調査の室間精度 CV は妥当なものであると考えられる。令和 2 年度の室間精度 CV と比較して大幅に室間精度が向上した要因については、主に以下の二点が考えられる。一点目は、令和 2 年度の調査では、ICP 質量分析装置のプラズマ条件が分析値に大きな影響を与えており、特に検量線作成用標準物質と試料溶液の酸濃度の違いが顕著であったと推察される。本年度 (令和 3 年度) の調査では、粉末試料を使用し、参加機関においてマイクロ波加熱酸分解を実施して試料溶液を調製したため、検量線作成用標準物質と試料溶液の酸濃度を統一できたと考えられることから、プラズマ条件が分析値に大きな影響を与えなかったと推察される。二点目は、測定溶液中の亜鉛濃度の違いが考えられる。令和 3 年度の調査で使用した粉末試料 50 mg を 50 mL に分解したと仮定すると、分解液中の亜鉛の濃度は約 1000 ng/mL となる。これは令和 2 年度の模擬分解液 (設定濃度 12.0 ng/mL) と比較して 100 倍程度高濃度であるため、ブランク値の影響を比較的受けることなく測定可能であったと考えられる。これらの要因から、令和 3 年度の調査結果はマイクロ波加熱酸分解操作に伴うばらつきを含む結果であったにも関わらず、令和 2 年度と比較して室間精度 CV が良好となったと思われる。

棄却率に関しては令和2年度の2.68%と比較して、令和3年度では8.33%と若干大きい値となったが、これは令和3年度において報告値の分布が正規分布に近くなり、Grubbsの検定による外れ値が増加したためである。なお、令和2年度、令和3年度いずれも外れ値棄却後の設定濃度または認証値と概ね一致しており、全体的には良好な結果であったと考えられる。

2-2-3-2(2) 令和2年度と令和3年度の比較

年度	試料	回答数 (棄却数)	平均値	室間精度		設定濃度 または 認証値
				SD	CV%	
R02年度	模擬大気試料 (模擬分解液)	112 (3)	12.8 ng/mL	2.12 ng/mL	16.6	12.0 ng/mL
R03年度	模擬大気試料 (模擬PM2.5粒子)	72 (6)	1180 mg/kg	101 mg/kg	8.51	1140±100 mg/kg

(d) 総括

令和2年度調査では、亜鉛の室間精度 CV は他の項目と比較して極端に悪い結果であったが、本年度の調査においては、ニッケル、鉄、鉛と同程度（10%程度）であった。これまでの調査結果から、一般的に酸分解等の前処理操作を含む金属分析の室間精度 CV は10%程度であり、本年度の調査で実施したマイクロ波加熱酸分解が模擬PM2.5粒子の前処理法として適切に実施されていることを示していると考えられる。ただし、分析者の経験度が室間精度 CV に若干影響を与えており、分析操作の熟練が信頼性確保のために重要であることが示唆された。

令和2年度の調査においては、ICP質量分析法による亜鉛分析の大きな課題として、ブランクコントロールと装置条件の最適化の二つが挙げられた。本年度の調査では、比較的高濃度に亜鉛を含む模擬PM2.5粒子を使用したために測定溶液中の亜鉛濃度が高濃度であり、ブランクの影響が比較的軽微であったと考えられる。また、参加機関において模擬PM2.5粒子の溶液化処理を実施したことから、試料溶液と検量線作成用標準液の酸濃度の統一が徹底され、令和2年度に問題となったプラズマ条件の変化の影響を受けにくかったと推察される。ただし、実際のPM2.5試料の分析においては、亜鉛濃度は令和2年度の調査と同レベルであると考えられることから、ブランク値の低減に対する対策を十分に講じる必要がある。

最後に、棄却された回答の多くは、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であった。また、日常的な装置の点検やバリデーション（検量線の傾き、検量線の直線性、装置検出下限値等の確認）を実施すれば防げられると思われるケースも散見された。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、最適化された分析条件を一定にしたうえで、得られた測定値について生データを含めて慎重に確認することが非常に重要である。

(3) 鉄

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 77 であった。「ND 等」は 0 回答であった。分析回数 3 回未満は 0 回答であった。Grubbs の検定による外れ値は 5 回答（小さい値 5 回答、大きい値 0 回答）であった。外れ値等棄却後の 72 回答の平均値は 28600 mg/kg、室間精度 CV は 9.25%であった。回答のヒストグラムは平均値のランクの度数が 56%、その一つ上のランクの度数が 22%であった。これは、平均値を 1 とした相対値で認証値が 1.02 ± 0.06 とやや高いことによると推察される。

分析法は、ICP 質量分析法が 70 回答、ICP 発光分光分析法が 7 回答であった。

2) 個別機関外れ値等の評価

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 5 回答のうち、計算を修正すると外れ値でなかったものが 2 回答、検量線と試料を異なるコリジョン・リアクションモードで測定したと推察されるものが 1 回答、計算及び機器分析に問題はなく、分解時のロスや分解不足が疑われるものが 2 回答であった。

表 2-2-3-3(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
A	Grubbs 小	ICP 質量分析法	希釈率の計算間違い	計算を修正すると、報告値よりさらに低い値になった。報告された検量線の直線性や傾きは問題ないが、サンプル応答値が低すぎる。添付された分析ソフトウェアの出力を見ると、鉄の検量線をヘリウムコリジョンモードで測定しているが、報告では鉄は水素リアクションモードで測定したと回答している。検量線と試料を異なるコリジョン・リアクションモードで測定したのなら、それが外れ値の原因であろう。
B	Grubbs 小	ICP 発光分光分析法	当社で行っている一般環境大気分析での分解設定条件が高濃度試料に対応できるのか確認するため、一般大気分析の当社 SOP 通りの設定で分析を行ったこと。	希釈倍率の記載がないため、計算過程の確認ができず、原因を特定できなかった。検量線の直線性は良好であり、試料は検量線の中ほどの濃度であって、ICP 発光分光分析法で分析したことは外れ値の原因ではないと考えられる。アンケート回答のとおり、分解が不十分であった可能性がある。
C	Grubbs 小	ICP 質量分析法	加圧容器取り扱い時のロス、分解不足の可能性	報告値の計算は合っている。検量線の直線性は良く、試料は検量線の中ほどの濃度であり、機器分析にも問題はない。アンケート回答のとおり、分解が不十分であった可能性がある。
D	Grubbs 小	ICP 質量分析法	Excel ファイルで計算する際に、計算式の入力を間違えたため。	計算を修正すると、外れ値でなくなった。桁を 6 桁間違えて計算している。
E	Grubbs 小	ICP 質量分析法	ICP/MS の検量線濃度を設定するときに 10 倍高い値で濃度設定してしまったため、試料濃度	検量線濃度を修正すると、外れ値でなくなった。

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	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
			が本来得られるべき値の 10 分の 1 となってしまった。	

(b) 要因別の解析

資料編に示した解析のなかで平均値の差が統計的に有意であった項目は、過酸化水素のメーカー、超音波ネブライザーの使用、オートサンプラの使用における洗浄液の交換頻度、質量数であった。このうち、過酸化水素のメーカーは、選択肢 1, 2 の平均値が認証値を 1 とした相対値が 0.96 と 1.02 であり、どちらも認証値と合っていて大差はないと言える。質量数は、56, 57 を選択した場合の平均値が認証値を 1 とした相対値が 0.97 と 1.04 であり、どちらも認証値と合っていて大差はないと言える。超音波ネブライザーは、使用した場合、使用しなかった場合の平均値が認証値を 1 とした相対値が 1.08 と 0.97 であった。使用したほうが干渉が低減してより安定した正確な測定ができると期待されたが、使用した回答が 4 と少ないこともあり、使用しなかった回答のほうが認証値に近い値を示した。オートサンプラの使用における洗浄液の交換頻度は、測定ごとの場合、及び 1 日ごとの場合の平均値が認証値を 1 とした相対値が 0.99 と 0.92 であった。測定ごとに交換した場合のほうが認証値に近い結果を得た。

精度の違いが統計的に有意であった項目は 15 項目あったが、回答数が少ないために室間精度 CV が大きくなっていると考えられる場合が多かった。回答数が多いにもかかわらず室間精度 CV が大きくなり、分析精度に影響を及ぼしたと推察されたのは以下の項目であった。試料を秤量する際の静電気対策（有った方が精度がよい）、酸を除去する際の容器移し替え（実施した方が精度がよい）、酸を除去する際の砂浴などでの加熱処理（実施した方が精度がよい）、試験液の定容量（20 mL 以上 50 mL 未満が精度がよい）、スプレーチャンバーの材質（ガラスより石英の方が精度がよい）、装置メモリー低減方法（酸と超純水で洗浄した方が、酸のみ、または超純水のみで洗浄した場合より精度がよい）、標準原液を調製・購入してから分析までの経過月（2 か月未満の方が 4 か月以上より精度がよい）、空試験応答値/対象物質応答値の比（0.02 未満の場合の方が 0.1 以上の場合より精度がよい）。

空試験応答値/対象物質応答値の比については、平均値に統計的な有意差はなかったが、0.02 未満の方が 0.02 以上より平均値が高く認証値により近い傾向があった。空試験が高くしかもばらついている場合は、空試験値を過大評価して試料中濃度を過小評価する可能性があると考えられる。

ICP 質量分析法を選択した 66 回答（外れ値棄却後）のうち 65 回答がコリジョン・リアクションセルを使用したと回答した。使用していないという 1 回答は、コリジョン・リアクションセルの使用ガスとして水素ガスを選択しており、実際はリアクションセルを使用したと推察される。ヘリウムコリジョンセル(38 回答)と水素リアクションセル (28 回答) を比較すると、平均値も精度も統計的に有意な違いはなかった。

ICP 発光分光分析法を選択した 6 回答（外れ値棄却後）は、ICP 質量分析法と比較して、平均値も精度も統計的な違いがなかった。分解する試料の量、定容量、希釈倍率が適切であれば、ICP 発光分光分析法でも正しい値が得られることがわかった。

試料を分解する操作は様々な選択肢が存在したが、平均値に有意かつ大きな差をもたらすような要因はなかった。

(c) 過去の結果との比較

試料の組成や前処理法が比較的類似した調査としては、令和2年度に模擬大気抽出液中の鉄の分析を実施している。本年度の調査結果と比較するため、ICP 質量分析法の結果のみを抜粋した結果を表 2-2-3-3(2)にまとめた。なお、表中の水質試料の結果については、比較を容易にするために mg/L を ng/mL に換算して記載している。令和2年度の模擬分解液よりも本年度の模擬粒子の室間精度 CV が大きくなっているのは、分解操作が加わり、操作が複雑になったためと考えられる。どちらの調査でも平均値が設定濃度よりやや低い室間精度 CV を考慮すると設定濃度とほぼ一致しており、外れ値を除けば参加機関は全体として正しい値を得たと言える。

表 2-2-3-3(2) 過去の結果との比較 (ICP 質量分析法のみを抜粋) *

年度	試料	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		設定濃度 (mg/kg)
				SD(mg/kg)	CV%	
R02 年度	模擬大気試料(PM2.5の模擬分解液)	100	47.5	1.71	3.60	48.0
R03 年度	模擬大気試料(模擬 PM2.5 粒子)	66	28500	2740	9.59	29200

*:表中の単位は、R03 年度以外は (ng/mL)

(d) 総括評価・今後の課題

要因別の解析で統計的に有意な違いが表れた項目が少なかった。平均値に有意な違いが表れた項目であっても、その差は僅かであった。精度の有意な違いが表れた項目も、回答数が少ない場合に室間精度 CV が高くなる場合があり、真に分析値の確度や精度に影響を及ぼす要因を明らかにすることは困難であった。言い換えると、ヘリウムコリジョンモードと水素リアクションモード、ICP 質量分析法と ICP 発光分光分析法、様々な試料分解方法は、どれを使用しても、正しい値を得ることができると言える。すなわち、どの手法を選択しても、操作中の汚染や損失に留意した正確な前処理と機器分析、正確な計算を実施すれば、正しい値が得られたと言える。

(4) 鉛

(a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体の傾向

回答数は 82 であった。データが棄却された回答は 4 回答であり、棄却率は 4.88%と本調査項目の無機元素の中では低い部類に属した。外れ値 4 件の原因の内訳は、Grubbs の検定 4 件(小さい値:4)であった。「ND 等」、分析回数 3 回未満は各々 0 回答であった。分析方法別で見ると、ICP 質量分析法が 79 回答、ICP 発光分光分析法が 3 回答で、棄却された回答は、ICP 質量分析法は 4 件、ICP 発光分光分析法は 0 件であった。なお、Grubbs の検定の下限值は 289 mg/kg、上限値は 509 mg/kg と下限値の約 1.8 倍であった。ヒストグラムは、平均値をピークとして概ね対称的で、大部分の回答数が相対値±0.15 の比較的狭い範囲に分布した。棄却後の平均値は 399 mg/kg、室間精度 CV は 8.35%であった。平均値は試料の認証値 403 mg/kg と良い一致を示した。

2) 個別機関外れ値等の評価

外れ値は全部で 4 回答あり、その原因の内訳は Grubbs の検定が 4 (小さい値:4)である。表 2-2-1-3(1)に棄却されたデータの個別の原因・理由を挙げた。ICP 質量分析法で得られた分析値から粒子試料濃度へ変換する際の希釈率計算の誤りがほとんどであった。その他として ICP 質量分析において酸除去処理無しで低希釈率の試験液の分析が行われており共存物質による影響が生じた可能性があると思われる回答もあった。

表 2-2-3-4(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
A	Grubbs 小	ICP 質量分析法	希釈率の計算間違い	希釈率の計算間違いと思われる。試験液調製時の定容量による希釈倍率を考慮していない可能性があると思われる。今回は高濃度分析のため大きな影響が見られなかったが、酸化物生成率が非常に高く、低濃度分析などで定量性を損なう可能性があるため改善が望ましい。
B	Grubbs 小	ICP 質量分析法	不明	回答が不明であるため原因特定は困難であるが、アンケート調査の提供データから、酸の除去操作無し・低倍率希釈条件での ICP-MS 分析で分析されているため、共存物質による鉛及び内標準元素の検出感度への影響が大きく、かつ各元素への影響度に違いが生じて低値となった可能性があると思われる。酸除去処理・希釈倍率の向上などで定量性の改善を図ることが望ましい。
C	Grubbs 小	ICP 質量分析法	Excel ファイルで計算する際に、計算式の入力を間違えたため。	計算の誤りと思われる。試験液の濃度から試料濃度へ計算する段階で誤りの可能性があると思われる。
D	Grubbs 小	ICP 質量分析法	ICP/MS の検量線濃度を設定するときに 10 倍高い値で濃度設定してしまったため、試料濃度が本来得られるべき値の 10 分の 1 となってしまった。	検量線濃度の設定の誤りと思われる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析機関区分（公的機関（都道府県・市）、民間機関）

棄却後の平均値はほぼ同等の結果が得られており、差は認められなかった。室間精度 CV は都道府県の方が民間及び市よりわずかに大きいですが、全体としては測定・分析業務の精度管理は概ね良好に実施されていると考えられる。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得（ISO9001～9003・ISO/IEC17025 等）

ISO 9001～9003、ISO/IEC17025、及び MLAP の取得の有無、及び品質マネジメントシステム(QMS)の構築の有無について、平均値及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。

3) 分析者の経験度

経験年数は、平均値の違いは水準間に見られなかった。室間精度 CV は 1 以上 2 年未満が原因特定はできないが小さい値で、一方、それ以外の水準間では違いや年数に対する単調な増減傾向は見られなかった。年間の分析試料数、分析(主)担当者以外の分析結果の確認、及び分析の経験（PM2.5 抽出液、水質、土壌）については、偏り(平均値の差)及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。

4) 試料の受取日及び分析に要した日数

試料受取日は 8/27 までに受け取り、前処理開始までの模擬 PM2.5 粒子保存日数（日）は 1 か月以内が大部分で、前処理日数（日）は 1 日以下が最も多かった。試験液の調製から分析までの日数（日）は 7 日未満が最も多かった。これらの項目については、各水準間で平均値の差及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。今回は比較的安定な粒子試料で、かつ高濃度試料であったため日数の影響は大きくなかったと考えられる。

5) 分析方法

ICP 質量分析法がほとんどであり、外れ値棄却後の回答数の 96%を占めていた。ICP 発光分光分析法は 4 回答あった。この両水準間では偏り(平均値の差)及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。

6) 試験液の調製—秤量

試料の秤取量は、50 mg 以上が大部分で外れ値棄却後の回答数の 69%、20 mg 以上となると 96%とほとんどであった。また、秤量値の最小感度（mg）は 0.01～0.1 mg の回答がほとんどで概ね十分な有効数字が得られる桁での秤量が行われていた。試料の秤取量、及び秤量値の最小感度（mg）、静電気対策の有無は偏り(平均値の差)及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。秤取時の湿度(%)の室間精度 CV は湿度 60～80%で最も小さく、湿度による秤量精度への影響の可能性があると思われる。

7) 試験液の調製—分解処理

分解装置はマイクロ波分解装置がほとんどで外れ値棄却後の回答数の 92%であった。マイクロ波分解装置は非マイクロ波分解装置との間で偏り(平均値の差)は違いがみられなかったが、室間精度 CV はやや大きくなった。分解容器の温度は 200 以上 250℃未満が最も多く、次

いで150以上200未満でこの2水準で回答のほとんどを占めた。分解容器の使用状況は、他分野の試料との共用が最も多く、次いでPM2.5専用であった。分解装置、及び分解容器の温度と使用状況については、偏り(平均値の差)及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。

8) 試験液の調製-分解に用いる酸

硝酸は60%以上がほとんどで添加量は5以上10 mL 未満がほとんどであった。フッ化水素酸は45%以上がほとんどで添加量は2以上3 mL 未満が最も多く、3 mL の回答数と合わせるとほとんどを占めた。硝酸及びフッ化水素酸は、偏り(平均値の差)及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。過酸化水素は、30%以上40%未満がほとんどで、添加量は1以上2 mL 未満がほとんどであった。偏り(平均値の差)は水準間に見られなかったが、添加量の室間精度 CV は、添加量が多い2 mL 以上の方が1以上2 mL 未満よりも室間精度が大きかった。酸のメーカー-フッ化水素酸は、その他は他のメーカーよりも偏り(平均値の差)が大きかった。特級など試薬の純度が低い試薬を使用している場合が多く影響している可能性がある。

9) 試験液の調製-ろ過等の操作

ろ過操作を行うと、室間精度 CV が明らかに大きくなっている。酸の除去については、容器移し替え、加熱処理は、偏り(平均値の差)に影響を与えないが、室間精度 CV はわずかだが大きくなっている。乾固操作はわずかだが平均値が小さくなり室間精度 CV は大きくなっており、他操作と比較して鉛の保存や汚染に影響を与えやすいと思われる。

10) 試験液の調製-試験液の作成

試験液の提要に用いた容器の材質については、ポリプロピレンが最も多く、次いで PTFE、その他であった。PTFE を用いた場合は室間精度 CV が低く高精度化されている。試験液の定容量は、50 以上 100 mL 未満が最も多かった。定容量の室間精度 CV については、最も容量が少ない10 以上 20 mL 未満の水準でやや大きくなった。また、試験液希釈率の平均値については、最も低い1 以上 10 未満の水準及び最も高い1000 以上 10000 未満の水準では低い平均値であった。低い定容量及び希釈率の条件では ICP 質量分析の測定溶液中の元素濃度が高く感度ひいては定量値に影響を与える可能性があると思われる。

11) ICP 質量分析法

スペクトル干渉の低減または補正として、ほとんどの場合、コリジョン・リアクションセル及びヘリウムガスがほとんど用いられていた。スプレーチャンバーの材質の室間精度 CV はガラス製が最も大きく、次いで石英製で最小は樹脂製であった。加熱処理など除去処理を行わない場合フッ酸が残留するためガラスや石英製のチャンバーは劣化し分析値に影響を与える場合があるため、樹脂製の利用か除去処理を行う方が良いと思われる。装置のメモリー(バックグラウンド)の低減方法については酸を用いた洗浄が多いが、超純水のみでの洗浄では平均値が高く、また室間精度も大きくなる傾向にあるため避けたほうが良い。また、金属酸化物イオン生成比による ICP 質量分析装置の調整では、ほとんどがセリウムを用いているが、生成比を1.5%未満では平均値はほぼ一定と安定となる。積分時間(質量数毎)は、0.3 秒未満及び2 秒以上では室間精度 CV が大きくなる傾向にあり、ある程度の強度を取得しつつ時間変動の影響が無い時間を選択すると良い。標準物質-検量線標準液調製からの経過日は、7 日以上であ

ると濃度値が変動する傾向にあり、短期間で分析する方が良い。定量方法は内標準法がほとんどであった。絶対検量線法による濃度値は低値となっておりマトリックス影響が大きいと考えられるため内標準法の方が良いと思われる。内標準の種類はタリウム及びインジウムがほとんどで、次いでレニウム、ロジウムであった。平均値に近いのはインジウムやロジウムであり、タリウムやレニウムはわずかに高値となる傾向にあった。内標準元素は対象元素のイオン化機構とイオン化率及び質量数が近いものが良いが、共存物質による鉛と内標準元素の検出感度の影響は異なり、特に試験液の分析時に共存物質が高濃度である場合は各元素の感度への影響が大きくなるため、可能な限り希釈して分析すると良い。また、内標準元素濃度は、分析対象元素濃度比が 0.005 未満または 0.02 以上と過少・過剰となると平均値が減少または増加する傾向にあった。内標準元素は安定した検出強度を取得可能で、かつより低濃度とすると良いと思われる。

定量方法については、分析法検出下限値は概ね下限値が低い方で室間精度 CV が低くなる傾向にあった。空試験応答値/対象物質応答値のほとんどが 0.02 未満であった。今回は空試験の影響が無い濃度での分析となった。一方、試料応答値/検量線最高濃度応答値については、0.1 未満または 0.5 以上で室間精度 CV が大きくなり、また、0.1 未満または 1 以上で平均値が少し低値となった。検量線の下限及び上限域付近や範囲超過した濃度域では定量性が低くなるため注意が必要である。装置メーカーについて水準 2, 3 のメーカーが高値となっているが、定量を検量線の下限や上限付近で行っているためと思われる。標準物質の標準原液の調製・購入からの経過月では 2 以上 4 月未満が高値となっているが、上記と同様な検量線範囲の問題から生じていると思われる。

11) 試料の保存状況（処理・時間・温度）

試料の保存については、冷暗所保存はほとんどで、温度は 4 以上 7℃未満が最も多かった。保存温度については特に平均値の差及び室間精度 CV の水準間で明確な違いはなかった。

（c）過去の結果との比較

試料の組成や前処理法が比較的類似した調査として、平成 17、25、30、令和 2 年度に鉛の分析を実施している。本年度の調査結果と比較するため、結果を表 2-2-3-3(2)、表 2-2-3-3(3)にまとめた。なお、表中の水質試料の結果については、比較を容易にするために mg/L を ng/mL に換算して記載している。

分析方法がほとんど ICP 質量分析法である令和 2 年度と比較すると、室間精度 CV は大きくなった。これは試料形態が令和 2 年度は溶液試料だったのに対して、本年度は粒子試料で前処理として分解処理操作が加わっていることが要因の一つと考えられる。また、ICP 質量分析時の濃度は令和 2 年度よりも高濃度で希釈率の調整範囲が広くとれる一方で、共存物質の影響や定量範囲も考慮した適切な希釈倍率の選択を必要としたため CV が大きくなった可能性もあると思われる。平成 17～平成 30 年度は濃度が高いが塩の影響も考慮する必要があるなどして室間精度 CV が高くなっていたと思われる。また、ICP 質量分析法が年々普及し利用する機関が増えつつあったが分析の知識や操作技術の蓄積に時間を要した面もあるかもしれない。

表2-2-3-4(2)最近の鉛に関する調査結果（外れ値等を棄却後の結果）

区分	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		想定してい る試料	備考(主な共存物質等)
			SD(mg/kg)	CV%		
H17年度	395	9.81	1.27	13.0	環境水質	NaCl 15 mg/L
H25年度	363	8.66	1.09	12.6	環境水質	海水の1/10の塩化ナトリウム等
H30年度	364	14.5	1.62	11.2	排水	NaCl 3000 mg/L
R02年度	104	0.996	0.0421	4.22	環境大気	(PM2.5の模擬分解液)
R03年度	78	399	33.4	8.35	環境大気	(模擬PM2.5粒子)

*:表中の単位は、R03年度以外は(ng/mL)

表2-2-3-4(3)ICP質量分析法による鉛に関する調査結果（外れ値等を棄却後の結果）

区分	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV %
H17年度	130	9.75	0.773	7.9
H25年度	195	8.66	0.720	8.3
H30年度	219	14.8	1.15	7.8
R02年度	103	0.996	0.0419	4.21
R03年度	75	400	34.0	8.50

*:表中の単位は、R03年度以外は(ng/mL)

(d) 総括評価・今後の課題

鉛については、本調査の大気粒子試料の他の無機元素測定法と比較して棄却率は比較的低かった。主な棄却理由は、ICP質量分析法などによる元素分析値から粒子試料濃度へ変換する際の希釈率計算の誤りがほとんどであった。棄却後のデータからは、分析方法は本調査が指定したマニュアルに従いICP質量分析法が回答のほとんどであったが、他手法のICP発光分光分析法と比較してほぼ同等の結果が得られていた。過去の調査との比較については、模擬分解液の測定であった昨年度と比較して室間精度は大きくなった。粒子試料の分解をする前処理が加わったことが要因の可能性があると思われる。全体として前処理(粒子試料分解)およびICP質量分析が確実に行われたと思われる。鉛測定において室間精度が大きくなる主な要因としては、前処理については、操作数が増えるろ過操作、加熱処理、または乾固処理の場合であり、ICP質量分析については、検量線の不備(下限付近での定量、上限を超えた定量)、高い酸化物生成率、といった可能性があると思われるため、これらの点を留意して行ってほしい。

(5) アルミニウム

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 75 であった。「ND 等」は 0 回答であった。分析回数 3 回未満は 0 回答であった。Grubbs の検定による外れ値は 0 回答、平均値の 0.113 倍以下は 3 回答であった。外れ値等棄却後の 72 回答の平均値は 45300 mg/kg、室間精度 CV は 27.9%であった。回答のヒストグラムは平均値のランクの度数が 7%、その一つ上のランクの度数が 38%であった。これは、平均値と 1 とした相対値で認証値が 1.11 ± 0.02 であり、平均値の一つ上のランクに認証値が含まれるためと考えられる。

分析法は、ICP 質量分析法が 70 回答、ICP 発光分光分析法が 5 回答であった。

2) 個別機関外れ値等の評価

平均値の 0.113 倍以下として棄却された 3 回答のうち、計算を修正すると外れ値でなかったものが 2 回答、計算及び機器分析に問題はなく、分解時のロスや分解不足が疑われるものが 1 回答であった。

表 2-2-3-5(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
A	平均値の 0.113 倍以下	ICP 質量分析法	希釈率の計算間違い	計算を修正すると外れ値でなくなった。
B	平均値の 0.113 倍以下	ICP 質量分析法	加圧容器取り扱い時のロス、分解不足の可能性	報告値の計算は合っている。検量線の直線性は良く、試料は検量線の中ほどの濃度であり、機器分析にも問題はない。アンケート回答のとおり、分解が不十分であった可能性がある。
C	平均値の 0.113 倍以下	ICP 質量分析法	Excel ファイルで計算する際に、計算式の入力を間違えたため。	計算を修正すると、外れ値でなくなった。桁を 6 桁間違えて計算している。

(b) 要因別の解析

資料編に示した解析のなかで平均値の差が統計的に有意であった項目は、ISO9001-9003 の取得（無しの方が認証値に近い）、分析主担当者の経験年数（1 年未満の方が 1 年以上 2 年未満より認証値に近い）、試料秤量用天秤の最小感度（0.1 mg の方が 0.01 mg 未満より認証値に近い）、分解に用いる硝酸の濃度（70%の方が 70%未満より認証値に近い）、試験液のろ過（実施しない方が認証値に近い）、MDL の算出方法（ 3σ 法で計算した方が認証値に近い）、試料応答値/検量線最高濃度応答値（0.2 以上 0.5 未満の方が 0.1 以上 0.2 未満より認証値に近い）であった。ISO 取得、分析主担当者の経験年数、天秤の最小感度は、通常予想される傾向とは逆の傾向になった。ほかの項目も含め、なぜそのような傾向になったのか説明が難しい場合が多かった。唯一解釈可能な項目が、試験液のろ過であり、ろ過を実施しない方が認証値に近いという傾向から、アルミニウムが沈殿に含まれる場合が多いと推察された。

精度の違いが統計的に有意であった項目は 22 項目あった。回答数が多いにもかかわらず室間精度 CV が大きくなる場合が多かったが、その項目がどのように分析精度に影響を及ぼしたのか説明が難しい場合が多かった。例えば、ISO9001-9003 の取得（無しの方が精度が良い）、

分析主担当者以外による結果確認（無しの方が精度が良い）、分析主担当者の環境水分析経験（無しのほうが精度が良い）、検量線（絶対検量線法のほうが内標準法より精度が良い）、などである。

反対に、以下の項目では一般に精度がよくなると予想される傾向と合っていた。分析主担当者の年間の分析試料数（500 以上の場合に 50 未満の場合より精度が良い）、分析主担当者の PM2.5 抽出液の分析経験（有りのほうが精度が良い）、ろ過（実施しないほうが精度が良い）、コリジョン・リアクションセルのガス流量(4-5 mL/分の場合に 5-10 mL/分の場合より精度が良い)、オートサンプラの使用における洗浄液の交換頻度（測定ごとの方が 1 日ごとの場合より精度が良い）、空試験応答値/対象物質応答値の比（0.01 未満のほうが 0.01 以上より精度が良い）。

空試験応答値/対象物質応答値の比については、平均値に統計的な有意差はなかったが、0.02 未満の方が 0.02 以上より平均値が高く認証値により近い傾向があった。空試験が高くしかもばらついている場合は、空試験値を過大評価して試料中濃度を過小評価する可能性があると考えられる。

(c) 過去の結果との比較

試料の組成や前処理法が比較的類似した調査としては、令和 2 年度に模擬大気抽出液中のアルミニウムの分析を実施している。本年度の調査結果と比較するため、ICP 質量分析法の結果のみを抜粋した結果を表 2-2-3-5(2)にまとめた。令和 2 年度の模擬分解液よりも本年度の模擬粒子の方が室間精度 CV が大きくなっているのは、分解操作が加わり、操作が複雑になったためと考えられる。どちらの調査でも平均値が設定濃度よりやや低いが、室間精度を考慮すると設定濃度とほぼ一致したと言える。

表 2-2-3-5(2) 過去の結果との比較（ICP 質量分析法のみを抜粋）*

年度	試料	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		設定濃度 (mg/kg)
				SD(mg/kg)	CV%	
R02 年度	模擬大気試料(PM2.5 の模擬分解液)	98	54.1	2.20	4.06	55.0
R03 年度	模擬大気試料(模擬 PM2.5 粒子)	67	45500	12300	27.1	50400

*: 表中の単位は、R03 年度以外は (ng/mL)

(d) 総括評価・今後の課題

今回の共通試料 3 の調査において、外れ値棄却後の室間精度 CV が最も大きく精度が悪い元素がアルミニウムであった。しかも、平均値が認証値より大幅に低く、ヒストグラムが平均値の一つ上のランクの度数が最も多いという結果であった。ろ過を実施しない方が認証値に近く精度が良かったという結果から、フィルター孔径より大きく、溶液中に懸濁できる程度に小さいサイズの粒子にアルミニウムが含まれたと推察される。また、空試験応答値/対象物質応答値の比が低い方が精度が良かったことから、空試験値が高くしかもばらついている場合に空試験値を過大評価して試料中濃度を過小評価する可能性があると考えられる。

(6) カルシウム

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 69 であった。データが棄却された回答は 7 回答であり、棄却率は 10.1%と本調査項目の無機元素の中では高い部類に属した。外れ値 7 件の原因の内訳は、Grubbs の検定 7 件(小さい値:7)であった。「ND 等」、分析回数 3 回未満は各々 0 回答であった。分析方法別で見ると、ICP 質量分析法が 61 回答、ICP 発光分光分析法が 8 回答で、棄却された回答は、ICP 質量分析法は 5 件、ICP 発光分光分析法は 2 件であった。なお、Grubbs の検定の下限值は 52500 mg/kg、上限値は 79100 mg/kg と下限値の約 1.5 倍であった。ヒストグラムは、平均値をピークとして概ね対称的で、大部分の回答数が相対値±0.15 の比較的狭い範囲に分布した。棄却後の平均値は 65800 mg/kg、室間精度は 6.29%であった。平均値は試料の認証値 66900±2400 mg/kg とほぼ良い一致を示し、室間精度 CV も本調査項目の無機元素の中で小さい部類に属した。

2) 個別機関外れ値等の評価

外れ値は全部で 7 回答あり、その原因の内訳は Grubbs の検定が 7(小さい値:7)であった。表 2-2-3-6(1)に棄却されたデータの個別の原因・理由を挙げた。ICP 質量分析法で得られた分析値から粒子試料濃度へ変換する際の希釈率計算の誤りがあった。その他として酸分解処理が不十分、ICP 質量分析時の不適条件、高い酸化物生成率、最適化されていない条件で、かつ酸除去処理無しで低希釈率の試験液の分析が行われ、対象元素及び内標準元素の検出への影響が生じて低値となったと思われる回答があった。

表 2-2-3-6(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
A	Grubbs 小	ICP 質量分析法	希釈率の計算間違い	試験液調製時の定容量による希釈など希釈率の計算間違いと思われる。ただし、希釈倍率を修正した場合でも低値となる。報告データからの原因の特定が困難であるが、大きい室内精度や空試験値、及び ICP-MS 分析の高い酸化物生成率など定量性を損なう可能性があるため、前処理から ICP-MS 分析までの条件を再確認してほしい。
B	Grubbs 小	ICP 質量分析法	分解装置の能力を超えた多量の試料を処理したため、分解が不十分となった。	報告データから原因は特定できなかったが、コメントから分解処理が不十分の可能性もあると思われる。ただし、マイクロ波分解の保持時間に 121 と入力されているが、もし分単位だと長すぎるし、誤入力で秒単位であると分解時間が少し短すぎると思われる。
C	Grubbs 小	ICP 質量分析法	マイクロウェーブでの分解不足、また、濃縮時の乾固。	コメントの通り分解処理が不十分の可能性もあるが、報告データから空試験値が非常に高く、また、計算式も希釈率計算が不十分で定量値に影響を与えている可能性がある。
D	Grubbs 小	ICP 質量分析法	測定試料の希釈が正しく行われていなかった。	コメントの通り測定試料の希釈が正しく行われなかった可能性もあると思うが、この他に検量線法が絶対検量線法を用いられ、また、計算式についても希釈率含めた式も改めて確認してほしい。

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
E	Grubbs 小	ICP 発光 分光分析 法	当社で行っている一般環境大気分析での分解設定条件が高濃度試料に対応できるのか確認するため、一般大気分析の当社 SOP 通りの設定で分析を行ったこと。	ICP 発光分光分析法で実施されている。コメントから原因の特定はできないが、データからは空試験値が高く、検量線の下限に近い分析して定量性に影響を与えている可能性がある。また、コメントにあったマイクロ波分解の再確認も行うと良いと思います。
F	Grubbs 小	ICP 発光 分光分析 法	フッ酸処理によるロスが考えられる	ICP 発光分光分析法で実施されている。コメントでは分解条件の再確認されるようだが、計算方法も再確認いただきたい。報告データから ICP 発光分析値から試験液の定容量と粒子試料量を用いて希釈倍率を計算した値は報告値よりも平均値に近づいた。
G	Grubbs 小	ICP 質量 分析法	ICP/MS の検量線濃度を設定するときに 10 倍高い値で濃度設定してしまったため、試料濃度が本来得られるべき値の 10 分の 1 となってしまった。	検量線濃度の設定の誤りと思われる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分（公的機関（都道府県・市）、民間機関）

棄却後の平均値及び室間精度は公的及び民間機関でほぼ同等の結果が得られており、差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（ISO9001～9003・ISO/IEC17025 等）

ISO 9001～9003、ISO/IEC17025、及び MLAP の取得の有無、及び品質マネジメントシステム（QMS）の構築の有無について、偏り（平均値の差）及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。

3) 分析者の経験度

経験年数は、平均値の差及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。年間の分析試料数の室間精度 CV は 50 未満の水準で大きく、分析経験が多い方が精度は概ね良くなる傾向にあると考えられる。分析(主)担当者以外の分析結果の確認、及び分析の経験（PM2.5 抽出液、水質、土壌）については、偏り（平均値の差）及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。

4) 試料の受取日及び分析に要した日数

試料受取日については、室間精度 CV は 8/28～9/15 の方が 8/25～8/27 の水準よりも大きいが、平均値から 10%以上離れたのは 7 機関中の 2 機関で 8/30, 31 に受け取りしていることから受取日遅延による影響の可能性日低く他の要因と思われる（報告データに一部不足があり原因特定には至らなかった）。この他、前処理開始までの模擬 PM2.5 粒子保存日数（日）は 1 か月以内が大部分で、試験液の調製から分析までの日数（日）は 7 日未満が最も多かった。また、これらの項目については、各水準間で平均値の差及び室間精度 CV の違いは見られなかった。今回は比較的安定な粒子試料であったため日数の影響は大きくなかったと考えられる。

5) 分析方法

ICP 質量分析法が大部分であり、外れ値棄却後の回答数の 89%を占めていた。ICP 発光分光分析法は 6 回答あった。この両水準間では偏り(平均値の差)及び室間精度 CV の違いは見られなかった。

6) 試験液の調製-秤量

試料の秤取量は、50 mg 以上が大部分で外れ値棄却後の回答数の 68%、20 mg 以上となると 95%とほとんどであった。50 mg 以上の室間精度 CV は 20 以上 50 mg 未満の水準より大きかったが、一般に秤取量の増加は試料由来のばらつきを同等か抑制する傾向があるため、分析由来の原因があると考えられる。平均値から 10%以上離れたのは 42 回答中 5 回答あったが、高い空試験値、検量線の不備、高い酸化物生成率など分析条件が影響している可能性があると考えられる。秤量値の最小感度 (mg) は 0.01~0.1 mg の回答がほとんどであった。また、最小感度が小さいほど室間精度 CV が小さくなる傾向が見られた。静電気対策についても有の方が室間精度 CV が小さくなる傾向が見られた。秤取時の湿度 (%) は平均値の差や室間精度 CV は水準間には見られなかった。

7) 試験液の調製-分解処理

分解装置はマイクロ波分解装置がほとんどで外れ値棄却後の回答数の 89%であった。マイクロ波分解装置は非マイクロ波分解装置との間で偏り(平均値の差)や室間精度 CV の違いがみられなかった。分解容器の温度は 200 以上 250℃未満が最も多く、次いで 150 以上 200℃未満でこの 2 水準で回答のほとんどを占めた。分解装置、及び分解容器の温度は、偏り(平均値の差)及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。分解容器の使用状況は、他分野の試料との共用が最も多く、わずかな差で PM2.5 専用であった。室間精度 CV は PM2.5 専用の方が他分野との共用よりも小さく、PM2.5 試料に対する分解容器の清浄度の適切な管理が必要と思われる。

8) 試験液の調製-分解に用いる酸

硝酸は 60%以上がほとんどで添加量は 5 以上 10 mL 未満がほとんどであった。フッ化水素酸は 45%以上がほとんどで添加量は 2 以上 3 mL 未満が最も多く、3 mL の回答数と合わせるとほとんどを占めた。硝酸 70%以上の平均値は他の水準と比較して少し大きかった。平均値から 6%以上離れたのは 16 回答中 4 回答あったが硝酸濃度が要因ではなく、検量線の不備、ICP 質量分析時の高倍率希釈、内標準元素の選択(対象元素のイオン化機構の違いが大きイリチウム)など分析条件が影響している可能性があると考えられる。また、フッ化水素酸は 40%未満及び 50%以上の水準の平均値は 45 以上 50%未満の水準と比較して少し大きかった。こちらも酸濃度の明確な依存性は無く、低温でホットプレート分解、ICP 質量分析時の高倍率希釈、干渉が大きイヘリウムモードの質量数 44 の測定など分析条件が影響している可能性があると思われる。過酸化水素は、30 以上 40%未満がほとんどで、添加量は 1 以上 2 mL 未満がほとんどであった。偏り(平均値の差)及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。

9) 試験液の調製-ろ過等の操作

ろ過操作や酸の除去の容器移し替えは行わない回答が多いが、有無については平均値の差

及び精度の違いは水準間に見られなかった。酸の除去の加熱処理は有りの回答数が無しを少し上回った。また、乾固操作は無しの方が多かった。加熱処理及び乾固操作は室間精度 CV を少し増加させており、操作中のカルシウムの保存や汚染に影響を与える可能性があると思われる。

10) 試験液の調製-試験液の作成

試験液の提要に用いた容器の材質については、ポリプロピレンが最も多く、次いで PTFE、その他であった。試験液の定容量は、50 以上 100 mL 未満が最も多かった。これらの項目について平均値の差及び室間精度 CV の水準間の明確な差は見られなかった。また、試験液希釈率についても平均値の差及び室間精度 CV の水準間の明確な差は見られなかった。

11) ICP 質量分析法

スペクトル干渉の低減または補正としてコリジョン・リアクションセルがほとんど用いられていた。ガスは水素が多く 35 回答に対してヘリウムは 18 回答であった。ガス種間で平均値はほぼ同じであったが、室間精度 CV はヘリウムの方がわずかに大きかった。質量数については、40 の回答数が 38 と最も多く、次いで 44 の 13 回答、43 が 5 回答であった。平均値は質量数 40 が全体の平均値とほぼ同じであったが、44 が高値で 43 がわずかに低値であった。室間精度は 44 が最も小さく、次いで 40、43 の順であった。質量数毎でスペクトル干渉及びガスによる抑制効果が異なるため、ここでは質量数別に整理する。質量数 40 において、主なスペクトル干渉は Ar^+ イオンで、これを除去する使用ガスは水素の回答がヘリウムより多かった。各ガス条件での平均値は 65700 及び 65900 mg/kg とほぼ同等で全体の平均値 (65800 mg/kg) 及び認証値 (66900 ± 2400 mg/kg) とほぼ一致した。ヘリウムの場合は定量下限値が高くなるが、今回は高濃度分析となったため定量値への影響が少なかったと思われる。質量数 44 については、使用ガスはヘリウムの回答数が水素より多かった。ヘリウム使用時の平均値は全体の平均値より高く、補正式を用いない場合はさらに高値となった (68300 mg/kg)。質量数 44 ではカルシウムの感度が低く Sr^{2+} イオンによる測定干渉が大きいが、今回の試料条件ではストロンチウム濃度がカルシウム濃度の 1/100 以下であるため測定干渉はほとんどないと考えられる。高値の要因として、参加機関の報告データからは検量線の下限・上限付近濃度での定量、高い酸化物生成率、内標準元素の不適切な選択 (リチウム) なども影響も与えている可能性があると思われる。質量数 43 については、平均値はわずかに低かった (64300 mg/kg) が、5 回答中 1 回答のみ非常に低値で影響が生じたと思われる。この低値の要因は特定できないが空試験値が高いことが影響した可能性があると思われる。また、質量数 43 のコリジョン・リアクションセル補正の効果については、ヘリウムガス使用の方が補正無しよりわずかに抑制効果がある (65900 mg/kg, 68400 mg/kg)。一方、補正式による明確な抑制効果はほとんどなかった。この質量数 43 も質量数 44 と同様にカルシウムの感度が低く Sr^{2+} イオンによるスペクトル干渉があるが、今回の試料条件のカルシウム/ストロンチウムの高い濃度比ではストロンチウムの補正の効果は小さいと思われる。

スプレーチャンバーの材質の室間精度 CV はガラス製が最も大きく、次いで樹脂製、最小は石英製であった。加熱処理など除去処理を行わない場合フッ酸が残留するためガラスや石英製のチャンバーは劣化し分析値に影響を与える場合があるため、樹脂製の利用が除去処理を行う方が良いと思われる。装置のメモリー (バックグラウンド) の低減方法については酸を用

いた洗浄が多いが、超純水のみでの洗浄では平均値が高くなる傾向にあるため避けたほうが良い。また、金属酸化物イオン生成比による ICP 質量分析装置の調整では、ほとんどがセリウムを用いているが、生成比が 1.5%未満では平均値はほぼ一定と安定となる。

定量方法は内標準法がほとんどであった。内標準の種類はインジウムが最も多く次にイットリウムであった。これらの平均値は全体の平均値に近く、ガリウム、ロジウム、ゲルマニウムの場合も全体の平均値とほぼ同等であった。一方、コバルトは低値でリチウムは高値となった。内標準元素は対象元素のイオン化機構とイオン化率及び質量数が近いものが良いと思われる。分析法検出下限値は概ね下限値が低い方で室間精度 CV が低くなる傾向にあった。空試験応答値/対象物質応答値のほとんどが 0.05 未満であったが、0.1 以上であると室間精度 CV が大きくなった。

12) 試料の保存状況 (処理・時間・温度)

試料の保存については、ほとんどが冷暗所保存、温度は 4 以上 7°C 未満が最も多かった。保存温度については特に平均値の差及び室間精度 CV の水準間で明確な違いはなかった。

(c) 過去の結果との比較

試料の組成や前処理法が比較的類似した調査としては、令和 2 年度に模擬大気抽出液中のカルシウムの分析を実施している。本年度の調査結果と比較するため、ICP 質量分析法の結果のみを抜粋した結果を表 2-2-3-6(2)にまとめた。本年度は粒子試料のため酸分解など前処理が追加されているにも関わらず室間精度 CV は小さくなり改善傾向が見られた。新たに加わった試料酸分解など前処理は確実に実行されており、また、ICP 質量分析装置の部分も想定される測定干渉 (例:アルゴン及びストロンチウム由来の干渉)を抑制するために、質量数・コリジョン-リアクションガスの条件の選択(例:質量数 40 での水素モード測定)や、測定干渉元素を含まない検量線溶液の使用なども行われている。また、今回の試料では令和 2 年度と比較してストロンチウム由来の干渉が小さかったこともあり室間精度の改善につながったと思われる。

表 2-2-3-6(2) 過去の結果との比較 (ICP 質量分析法のみを抜粋) *

年度	試料	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		設定濃度 (mg/kg)
				SD(mg/kg)	CV%	
R02 年度	模擬大気試料 (PM2.5 の模擬分解液)	71	105	35.8	34.0	90.0
R03 年度	模擬大気試料 (模擬 PM2.5 粒子)	56	65600	4260	6.49	66900±2400

*: 表中の単位は、R03 年度以外は (ng/mL)

(d) 総括評価・今後の課題

カルシウムについては、本調査の大気粒子試料の他の無機元素測定法と比較して棄却率は比較的高かった。主な棄却理由は、ICP 質量分析法などによる元素分析値から粒子試料濃度へ変換する際の希釈率計算の誤りが多く、その他としては前処理及び分析条件の不備(酸分解処理が不十分、ICP 質量分析時の高い酸化物生成率、酸除去処理無し・低希釈率試験液の分析による影響)が考えられた。棄却後のデータからは、分析方法は本調査が指定したマニュアルに

従い ICP 質量分析法が回答のほとんどであったが、他手法の ICP 発光分光分析法もほぼ同等の結果が得られていた。カルシウム測定において平均値からのずれや室間精度 CV が大きくなる主な要因としては、粒子試料の秤取時の秤量精度や静電気対策、前処理については、低温でのホットプレート分解や分解容器の清浄度であり、ICP 質量分析法については、質量数の選択、補正式の不適用、高い空試験値、検量線の不備(下限付近での定量、上限超えた定量)、高倍率希釈、内標準元素の選択、高い酸化物生成率、といった可能性があると思われるため、測定時にはこれらの点を留意して行ってほしい。特に定量分析で使用する質量数の選択は、コリジョン・リアクションセルで使用するガス種に応じて適切に選択してほしい。また、今回の試料では測定干渉の影響が小さかったが、カルシウム感度が低く共存のストロンチウム由来の干渉が生じる質量数 44, 43 の測定では補正式による補正も適切に実施する必要がある。過去の調査との比較については、模擬分解液の測定であった昨年度と比較して、粒子試料の分解をする前処理が加わっているにも関わらず室間精度 CV は改善されている。全体として前処理が確実に行われ、かつ ICP 質量分析の部分も、昨年度の調査で見られた ICP 質量分析時の測定干渉も補正が確実に行われて改善したと思われる。カルシウムは水質など環境法規制の無機元素分析では分析機会が少ない元素である。また、今回の調査では PM2.5 の無機元素測定法が提示されているが、他の公定法でも利用が少ない ICP 質量分析法が用いられていることから、上記の点を留意して実際の大气粒子試料の分析を行ってほしい。

(7) 参照項目

(a) 全体の傾向

参照項目のマンガン、銅、ナトリウム、カリウムの回答数はそれぞれ 72 回答、72 回答、65 回答、65 回答で詳細項目よりもやや少なく、アルカリ金属類は詳細項目の 8 割程度であった。外れ値となった回答は、5～6 回答であり、棄却率は詳細項目と同程度であった。外れ値棄却後のマンガン、銅、ナトリウム、カリウムの平均値（認証値）mg/kg は、それぞれ 693（686 ±48）、100（104 ±12）、8170（7960 ±650）、13500（13700 ±600）であり、平均値は認証値の不確かさの範囲内であった。マンガン、銅、ナトリウム、カリウムの室間精度 CV は、6.10%、9.65%、7.57%、7.77%と 10 %以下で概ね良好な結果であった。

参照項目で外れ値になったもののうち、詳細項目を含む多項目で同様の原因で外れ値となったと思われる機関が数機関あった。これらは計算ミスによるものであり、計算ミスを修正すると外れ値ではなくなった。他に、酸分解が不十分であったことが原因として考えられた。

表 2-2-3-7(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析項目	分析結果	分析方法	詳細項目における外れ値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（注）
A	マンガン、銅、ナトリウム、カリウム	Grubbs 小	ICP 質量分析法	希釈率の計算間違い	計算を修正すると外れ値でなくなった。 （詳細項目では全項目が特に低値）
B	マンガン、銅、ナトリウム、カリウム	Grubbs 小	ICP 質量分析法	Excel ファイルで計算する際に、計算式の入力を間違えたため。	計算を修正すると外れ値でなくなった。 （詳細項目ではニッケル、亜鉛、鉄、鉛、アルミニウムが特に低値）
C	マンガン、銅、ナトリウム、カリウム	Grubbs 小	ICP 質量分析法	ICP/MS の検量線濃度を設定するときに 10 倍高い値で濃度設定してしまったため、試料濃度が本来得られるべき値の 10 分の 1 となってしまった。	検量線を修正すると外れ値でなくなった。 （詳細項目では全項目が特に低値）
D	マンガン	Grubbs 小	ICP 質量分析法	試料を分解した後の検液に濁りがあったこと、亜鉛以外の他の項目についてもすべて認証値より低いことから試料採取量 50 mg に対して酸分解等の条件が適当でなかったことが推測される。	酸分解が不十分であったと思われる。 （詳細項目では亜鉛と鉛が特に低値）
E	マンガン	Grubbs 大	ICP 質量分析法	—	原因不明。 （詳細項目では亜鉛と鉛が特に高値）
F	マンガン	Grubbs 大	ICP 質量分析法	—	原因不明。 （詳細項目ではニッケルと鉄が特に高値）
G	銅	Grubbs 小	ICP 質量分析法	前処理後の測定で希釈無、50 倍希釈、250 倍希釈で機器測定値を得ているがその際の希釈誤差が大きい。亜鉛の様にベース強度がゼロで無い場合特に希釈に注意すべきだった。	銅は低値であることから、亜鉛とは別の原因が考えられる。 （詳細項目では亜鉛が特に高値）

機関	分析項目	分析結果	分析方法	詳細項目における外れ値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（注）
H	銅	Grubbs 大	ICP 質量分析法	—	報告値で小数点を入力すべき箇所に数値が入っていた。修正すると外れ値ではなくなった。
I	ナトリウム、カリウム	Grubbs 小	ICP 質量分析法	原因不明	アルカリ金属は酸分解が外れ値の原因にはなり難く、測定装置が原因である可能性が高い。（詳細項目ではニッケルと鉄が特に高値）
J	ナトリウム、カリウム	Grubbs 小	ICP 質量分析法	—	アルカリ金属は酸分解が外れ値の原因にはなり難く、測定装置が原因である可能性が高い。
K	ナトリウム、カリウム	Grubbs 小	ICP 質量分析法	—	アルカリ金属は酸分解が外れ値の原因にはなり難く、測定装置が原因である可能性が高い。
L	カリウム	Grubbs 大	ICP 質量分析法	—	アルカリ金属は酸分解が外れ値の原因にはなり難く、測定装置が原因である可能性が高い。（詳細項目では亜鉛と鉛が特に低値）

（注）詳細項目で特に低値または高値としている項目はZスコアが3を超えているもの

（b）分析方法（機器測定）

マンガンは ICP 質量分析法が 69 回答、ICP 発光分光分析法が 3 回答、銅は ICP 質量分析法が 68 回答、ICP 発光分光分析法が 4 回答、ナトリウムは ICP 質量分析法が 60 回答、ICP 発光分光分析法が 4 回答、炎光光度分析法が 1 回答、カリウムは ICP 質量分析法が 60 回答、ICP 発光分光分析法が 4 回答、炎光光度分析法が 1 回答であった。

いずれの項目も分析方法による平均値の偏り、室間精度 CV のばらつきに有意差はなかった。また、ND 等になる回答はなかった。

（c）前処理方法

参照項目においても、前処理については回答を得ているので解析を行った。全体的にろ過、乾固により、ばらつきが大きくなる傾向が見られ、特にナトリウムでは有意であった。

ろ過によるばらつきは不十分な酸分解による損失、乾固によるばらつきは無機元素が器具の底に吸着することによる損失が原因であると考えられる。

加熱処理で酸を除去しない回答が多くあるが、強い酸が残ったまま測定すると分析装置のガラス部品を傷める可能性があるため、乾固せずにできるだけ酸を除去することが望ましい。

（d）総括

参照項目のマンガン、銅、ナトリウム、カリウムは概ね良好な結果であった。外れ値の原因としては他項目と同じく、計算ミス、記入ミスがあったので留意されたい。詳細項目と同じく前処理におけるろ過、乾固がばらつきの原因であることから、酸処理により十分に分解できたことを確認することが必要であり、さらに酸の加熱除去の過程で完全乾固させないことが望ましい。

今回のように高濃度の試料の場合は、ICP 発光分光分析法、炎光光度分析法であっても分析可能であったが、実際の PM2.5 試料における無機元素濃度はより低濃度であり、ICP 発光分光分析法、炎光光度分析法による測定は困難であることが予想されるので注意が必要である。

(8) 共通試料3（模擬大気試料）のまとめ

(a) 調査結果の概説

本年度の調査は、微小粒子状物質の成分分析の精度向上を図ることを目的として令和2年度の調査に引き続き実施されたものである。令和2年度の調査ではPM2.5の模擬分解液を使用することで、試料前処理を除いたICP質量分析法による測定のみについて評価を実施した。本年度（令和3年度）では、前処理操作を含む評価のために模擬PM2.5粒子を使用し、令和2年度の結果と比較することで主にマイクロ波加熱酸分解による試料調製の寄与を把握することを目的としている。共通試料3では、「微小粒子状物質（PM2.5）の成分分析ガイドライン」において測定が求められている無機元素成分のうち、これまでのモニタリング調査の結果から特に注目すべき項目として10項目を選択し、ニッケル、亜鉛、鉄、鉛、アルミニウム、カルシウムの6項目を詳細項目として、マンガン、銅、ナトリウム、カリウムの4項目を参照項目として調査を実施した。

回答数は、詳細項目で69～82回答、参照項目で65～72回答であり、詳細項目ではカルシウムが、参照項目ではナトリウムとカリウムの回答数が少なかった。これは、一般的な環境分析ではアルカリ・アルカリ土類金属をICP質量分析法であまり測定しないためであると思われる。棄却率はすべての項目で10%程度であった。

外れ値棄却後の平均値と室間精度 CV は概ね良好であったが、アルミニウムは外れ値棄却後の室間精度 CV が 27.9%と著しく悪い結果となった。一方で、令和2年度調査において室間精度 CV が著しく悪かった亜鉛（16.6%）及びカルシウム（33.6%）の室間精度 CV はそれぞれ 8.51%、6.29%とばらつきが小さい結果となった。

(b) 令和2年度調査との比較

表 2-2-3-8(1)に、各項目の室間精度 CV の一覧を示す。令和2年度調査と令和3年度調査において、共通して室間精度 CV が良好だった項目はニッケル、鉄、及び鉛であり、これらの項目については前処理操作、ICP質量分析装置による測定のいずれも大きな問題はないと思われる。ニッケル、鉄、鉛の室間精度 CV は、令和2年度調査で約4%、令和3年度調査では約9%であり、これらの結果から、マイクロ波加熱酸分解による試料調製に起因する室間精度 CV は約8%と推察される。本年度の調査結果より、ろ過の有無、乾固の有無、容器の移し替え等の操作がばらつきの原因となる結果が得られている。

表 2-2-3-8(1) 令和3年度と令和2年度調査における室間精度 CV の比較

項目	室間精度 CV%		項目	室間精度 CV%	
	令和3年度	令和2年度		令和3年度	令和2年度
ニッケル	8.38	3.99	カルシウム	6.29	33.6
亜鉛	8.51	16.6	マンガン	6.10	4.71
鉄	9.28	3.60	銅	9.65	3.90
鉛	8.35	4.22	ナトリウム	7.57	5.37
アルミニウム	27.9	4.28	カリウム	7.77	6.73

令和2年度調査において室間精度 CV が悪かった項目のうち、亜鉛については令和2年度の調査において装置条件（プラズマ条件）が大きな影響を与えることが明らかとなった。調査結果の詳細な解析により、特に低温のプラズマ条件（ノンロバスト条件）において、配布し

た測定試料溶液と検量線作成用標準物質の酸濃度が異なると、亜鉛の測定値が設定濃度に一致しないことが分かった。本年度の調査で亜鉛の室間精度 CV が良好であったのは、参加者が自ら試料調製を行うことで検量線作成用標準物質と測定試料溶液の酸濃度を一致させることが可能であり、令和2年度に問題となった装置条件の影響をあまり受けなかったためであると考えられる。また、令和3年度に使用した共通試料の亜鉛濃度が比較的高濃度であり、汚染の影響も受けにくかったとも考えられる。カルシウムについては、令和2年度調査ではストロンチウムの二価イオンに起因するスペクトル干渉により室間精度 CV が大きな値となったが、これは令和2年度調査で使用した共通試料のストロンチウム濃度がカルシウム濃度の9分の1と比較的高濃度であったためである。これに対し、令和3年度調査で使用した共通試料では、ストロンチウムの濃度がカルシウムの100分の1以下と比較的低濃度であったため、ストロンチウムの二価イオン干渉の影響をほとんど受けなかったと考えられる。これらの理由から、令和3年度調査における亜鉛及びカルシウムの室間精度 CV は、ニッケルや鉛と同様に良好な結果であった。

一方で、アルミニウムの室間精度 CV は令和3年度調査において著しく悪いが、令和2年度調査において問題がなかったことから、試料調製に原因があると考えられる。実際に、試験液調製のろ過等の操作の要因において、「ろ過 (16 回答)」の水準の平均値 (38100 mg/kg) が、「行わない (56 回答)」の平均値 (47300 mg/kg) と比較して有意に低い値となった。これは、マイクロ波加熱酸分解による溶液化の過程で、分解不十分や不溶物質の再析出が原因として考えられる。著者の経験では、今回の調査で使用した共通試料を「環境省マニュアル」に準じて分解すると、溶液化直後は溶解残さが確認できないものの、数時間から一晚程度放置すると白色の沈殿が析出し、これをろ過するとアルミニウムの測定値が低値となる。濾別された白色沈殿をエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) で測定すると、アルミニウムとフッ素が検出されることから、この沈殿は一旦溶解したアルミニウムが残存するフッ化水素酸起源のフッ化物イオンと反応し、フッ化アルミニウム (AlF₃) として再析出したものであると考えられる。

(c) 平均値と認証値の比較

本調査で使用した模擬 PM2.5 粒子は、認証標準物質であることから、各項目の濃度について認証値が付与されている。表 2-2-3-8(2) に、本年度の調査で得られた平均値と認証値をまとめた。表からわかるように、本調査における平均値は、アルミニウム以外は認証値の範囲内であり、「環境省マニュアル」で規定された分析法が模擬 PM2.5 粒子の分析法として適当であることを示している。

表 2-2-3-8(2) 共通試料 3 の調査項目の平均値と認証値の比較

項目	濃度 (mg/kg)		項目	濃度 (mg/kg)	
	平均値	認証値		平均値	認証値
ニッケル	61.6	63.8±3.4	カルシウム	65800	66900±2400
亜鉛	1180	1140±100	マンガン	693	686±42
鉄	28600	29200±1700	銅	100	104±12
鉛	399	403±32	ナトリウム	8170	7960±650
アルミニウム	45300	50400±1000	カリウム	13500	13700±600

アルミニウムについては、前述のとおり室間精度 CV が悪く、ろ過により平均値が低くなるだけでなく、全体の平均値が認証値よりも低値であった。他の項目の平均値が認証値の範囲内であることから、アルミニウムのみを高濃度を含む鉱物のみが選択的に溶け残るとは考えにくい。したがって、アルミニウムの平均値が認証値よりも低い値となったのは、前述のとおりアルミニウムのフッ化物 (AlF_3) が再析出するためであると考えられる。したがって、フッ化水素酸を併用する酸分解法でアルミニウムを高濃度を含む試料を溶液化する際には、分解終了後にフッ化水素酸を十分除去する必要があるが、「環境省マニュアル」ではフッ化水素酸の蒸発除去の過程で完全乾固をさせないことが定められているため、対応が困難である。ただし、実際の PM2.5 試料ではアルミニウムの濃度がそれほど高濃度ではないと考えられることから、本調査で見られたフッ化アルミニウムの再析出が問題とならない可能性もある。

(d) 総括

微小粒子状物質の成分分析（無機元素）に関する昨年度からの継続的な検討により、以下の点が明確となった。昨年度の調査では、ICP 質量分析法による亜鉛及びカルシウムの分析における注意点が指摘できた。一方で、本年度調査においては、認証標準物質を模擬 PM2.5 粒子として使用することで、主に試料調製の評価が可能であった。全体的に、「環境省マニュアル」で規定されたマイクロ波加熱酸分解法は、PM2.5 の成分分析のための前処理法として適切であることが確認できた。ただし、アルミニウムを高濃度を含む試料においてはフッ化物の再析出が懸念されるため、今後の詳細な検討が必要である。また、さらなる精度向上のためには、実際の PM2.5 と同様にフィルター上に捕集された共通試料（標準物質）の開発が望まれる。

ICP 質量分析法による多元素分析を実施する際には、分析対象物質や測定対象元素に応じた装置の最適化が必要となる。特に、コリジョン・リアクションセルの条件、プラズマ条件、測定に用いる m/z などは分析値の信頼性に大きな影響を与えるので、実試料の分析に先立ち、認証標準物質や模擬試料を用いた詳細な事前検討の実施を強く推奨する。