

令和 4 年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

令和 5 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	4
(4) 測定回数	6
(5) 分析結果等の回答方法	6
4. 参加機関数と回答機関数	6
5. 外れ値等に関する調査	7
6. その他	8
第2章 調査結果の概要	9
1. 統計結果	9
(1) はじめに	9
(2) 外れ値等の棄却	11
(3) 統計量	13
(4) ヒストグラム	14
(5) 解析結果	17
2. 分析項目毎の結果	23
2. 1 共通試料1（模擬水質試料：一般項目等）	23
(1) 六価クロム	23
(2) カドミウム	33
(3) 鉛	41
(4) 砒素	51
(5) 全燐	62
(6) 共通試料1（模擬水質試料）のまとめ	74
2. 2 共通試料2（土壌試料：金属等）	75
(1) カドミウム	75
(2) 鉛	81

(3) 砒素	86
(4) 共通試料2 (土壌試料) のまとめ.....	92
2.3 共通試料3 (模擬水質試料: PFOS 等)	95
(1) PFOS	95
(2) PFOA	100
(3) PFHxS	109
(4) 共通試料3 (模擬水質試料) のまとめ.....	113

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、報告書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」（令和 3 年 2 月 19 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 4 年度の試料は、基本精度管理調査 2 試料及び高等精度管理調査 1 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 2 試料とし、模擬水質試料中の一般項目等 5 項目並びに土壌試料中の金属等 3 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 PFOS 等 3 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4年4月
・実施方法の検討	令和4年4月
・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領等）の作成	令和4年5～8月
・調査への参加機関募集	令和4年5月27日～6月24日
・共通試料及び実施要領等の送付	令和4年8月23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4年9月30日（9月22日）
・調査結果の考察	令和4年10月～令和5年2月
・外れ値に関する調査	令和4年12月初旬
・調査結果（中間報告）の公表	令和4年12月23日
・調査結果のとりまとめ	令和4年12月～令和5年2月
・調査結果報告書の公表	令和5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5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. 模擬水質試料（一般項目等分析用）

試料中の六価クロム、カドミウム、鉛、砒素、全燐の5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。

b. 土壌試料（金属等分析用）

試料中のカドミウム、鉛、砒素の3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 (PFOS 等用)

試料中の PFOS (ペルフルオロオクタンスルホン酸)、PFOA (ペルフルオロオクタン酸)、PFHxS (ペルフルオロヘキサンスルホン酸) 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) 試料の調製方法等

表 1-3-2(1) に共通試料の調製及び添加濃度を示し、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 (模擬水質試料：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、六価クロム標準液、炭酸ナトリウム、及び炭酸水素ナトリウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化し、500 mL ポリエチレン製瓶に約 400 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希釈用溶液(精製水に炭酸ナトリウム 0.005mol(炭酸ナトリウム(無水物)0.53g)及び炭酸水素ナトリウム 0.01mol(炭酸水素ナトリウム 0.84g)を溶解して 1L としたもの)で 10 倍希釈し、測定用試料とした。

共通試料 1-2 は、カドミウム標準液、鉛標準液、砒素標準液、リン標準液、アデノシンーリン酸、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム六水和物、硫酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム、炭酸水素ナトリウム及び硝酸の所定量を超純水に溶かし、混合・均質化し、500 mL ポリエチレン製瓶に約 500 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 0.1 mol/L 硝酸で 10 倍希釈し、測定用試料とした。

2) 共通試料 2 (土壌試料：金属等)

土壌の処理施設において土壌を採取し、30℃を超えない温度で風乾し夾雑物を除去した。その後、100 メッシュのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化して、ポリエチレン製の瓶に約 50 g 入れた。参加機関へは瓶を各 1 本送付した。

3) 共通試料 3 (模擬水質試料：PFOS 等)

詳細項目 3 項目 (PFOS、PFOA 及び PFHxS) のメタノール溶液、1.2 mL アンプル、1 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 10000 倍希釈し、測定用試料とした。

表 1-3-2(1) 共通試料の調製及び添加濃度

区分		分析対象項目等	添加濃度	備考
共通 試料 1 - 1	模擬水質 試料	六価クロム	0.0200 mg/L	10 倍希釈後の 濃度を示す。
		炭酸ナトリウム	0.005 mol/L	
		炭酸水素ナトリウム	0.01 mol/L	
共通 試料 1 - 2	模擬水質 試料	カドミウム標準液	0.00300 mg/L	10 倍希釈後の 濃度を示す。
		鉛標準液	0.0100 mg/L	
		砒素標準液	0.00500 mg/L	
		リン標準液	0.0250 mg/L	
		アデノシンーリン酸 (リンとして)	0.280 mg/L	10 倍希釈後の 濃度を示す。人 工海水成分
		塩化ナトリウム	2.35 g/L	
		塩化マグネシウム六水和物	0.50 g/L	
		硫酸ナトリウム	0.39 g/L	
		塩化カルシウム	0.11 g/L	
		塩化カリウム	0.07 g/L	
		炭酸水素ナトリウム	0.02 g/L	
		硝酸	0.1 mol/L	
共通 試料 2	土壌試料	カドミウム 鉛 砒素	含まれている濃度	
共通 試料 3	模擬水質 試料*	PFOS (直鎖体)	0.928 ng/L	詳細項目 10000 倍希釈後 の濃度を示す。
		(分岐異性体)	(0.732 ng/L)	
		PFOA	(0.196 ng/L)	
		(直鎖体)	1.44 ng/L	
		(分岐異性体)	(1.14 ng/L)	
		PFHxS	(0.302 ng/L)	
		(直鎖体)	0.913 ng/L	
		(分岐異性体)	(0.741 ng/L)	
			(0.172 ng/L)	

*:直鎖体、分岐異性体は、全体濃度に対する割合から算出した濃度を括弧内に示す。

4) 共通試料の均質性

各試料中からランダムに 5 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 では六価クロム (0.920%)、カドミウム (1.11%)、鉛 (0.351%)、砒素 (1.65%)、全燐 (2.07%) であった。

共通試料 2 ではカドミウム (3.23%)、鉛 (3.57%)、砒素 (2.38%) であった。

共通試料 3 では PFOS (4.33%)、PFOA (2.90%)、PFHxS (3.09%) 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（模擬水質試料中の一般項目等）については、環境庁告示 59 号（最終改定令和 3 年）及び JIS K 0102 65.2.7 に定める方法により分析することとした。

共通試料 2（土壌試料中の金属等）については、環境省告示 19 号（最終改定令和 2 年）に定める方法により分析することとした。

共通試料 3（模擬水質試料中の PFOS 等）については、PFOS、PFOA は「水質汚濁に係る人の

健康の保護に関する環境基準等の施行等について（通知）」（令和2年5月28日付け環水大水発第2005281号・環水大土発第2005282号環境省水・大気環境局長通知）付表1の方法、PFHxSは環境基準健康項目専門委員会（第19回）資料3別紙6 ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）の分析法により分析することとした。

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（模擬水質試料：一般項目等）に関する分析方法の概要

分析方法	六価クロム	カドミウム	鉛	砒素	全燐
ジフェニルカルバジド吸光光度法	○				
フレイム原子吸光法			○		
電気加熱原子吸光法	○	○	○		
ICP発光分光分析法	○	○	○		
水素化物発生原子吸光法				○	
水素化物発生ICP発光分光分析法				○	
ICP質量分析法	○	○	○	○	
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					○
流れ分析法	○				○
LC-ICP質量分析法	○1				

○：環境庁告示第59号に定める方法

○1：JIS K 0102 65.2.7に規定する方法

表1-3-3(2) 共通試料2（土壌試料：金属等）に関する分析方法の概要

分析方法	カドミウム	鉛	砒素
フレイム原子吸光法	○	○	
電気加熱原子吸光法	○	○	
ICP発光分光分析法	○	○	
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法			○
水素化物発生原子吸光法			○
水素化物発生ICP発光分光分析法			○
ICP質量分析法	○	○	○

○：環境省告示第19号に定める方法

表1-3-3(3) 共通試料3（模擬水質試料：PFOS等）に関する分析方法の概要

分析方法	PFOS、PFOA	PFHxS
固相抽出-高速液体クロマトグラフ質量分析法（固相抽出-LC/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）	○	○1

○：「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について（通知）」付表1の方法

○1：PFHxSは環境基準健康項目専門委員会（第19回）資料3別紙6 ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）の分析法

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 (模擬水質試料) 六価クロム カドミウム 鉛 砒素 全磷	0.02 mg/L 0.003 mg/L 0.01 mg/L 0.01 mg/L 0.005 mg/L(類型 I)～0.1 (類型 V) mg/L	環境庁告示 59 号に定める方法	
共通試料 2 (土壌試料) カドミウム 鉛 砒素	45 mg/kg 150 mg/kg 150 mg/kg	環境省告示第 19 号に定める方法	
共通試料 3 (模擬水質試料) PFOS PFOA	50 ng/L (PFOS 及び PFOA の合算)	注)	詳細項目
PFHxS	基準無し		

注) PFOS、PFOA は「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について（通知）」付表 1 の方法

PFHxS は環境基準健康項目専門委員会（第 19 回）資料 3 別紙 6 「ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）の分析」の方法

（４）測定回数

共通試料 1 及び共通試料 2（基本精度管理調査）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。

共通試料 3（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 508 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 496、回収率は 97.6%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 (Z-スコア記載希望数*)	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	66 (61)	64	97.0
	市	61 (60)	61	100
民間機関		381 (360)	371	97.4
合計		508 (481)	496	97.6

*: 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（模擬水質試料：一般項目等）			共通試料 2（土壌試料：金属等）			共通試料 3（模擬水質試料：PFOS 等）		
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	65	64	3	29	24	0	19	16	0
	市	61	61	0	9	9	0	13	11	0
民間機関		350	342	3	262	249	0	104	91	0
合計		476	467	6	300	282	0	136	118	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）」及び「ND 等」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 及び共通試料 2 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 (模擬水質試料)	六価クロム	29	25 (86.2%)
	カドミウム	33	29 (87.9%)
	鉛	32	27 (84.4%)
	砒素	28	25 (89.3%)
	全燐	26	22 (84.6%)
	計	148	128 (86.5%)
共通試料 2 (土壌試料)	カドミウム	27	22 (81.5%)
	鉛	15	10 (66.7%)
	砒素	15	13 (86.7%)
	計	57	45 (78.9%)
共通試料 3 (模擬水質試料)	PFOS	7	6 (86.7%)
	PFOA	4	2 (50.0%)
	PFHxS	4	4 (100%)
	計	15	12 (80.0%)

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

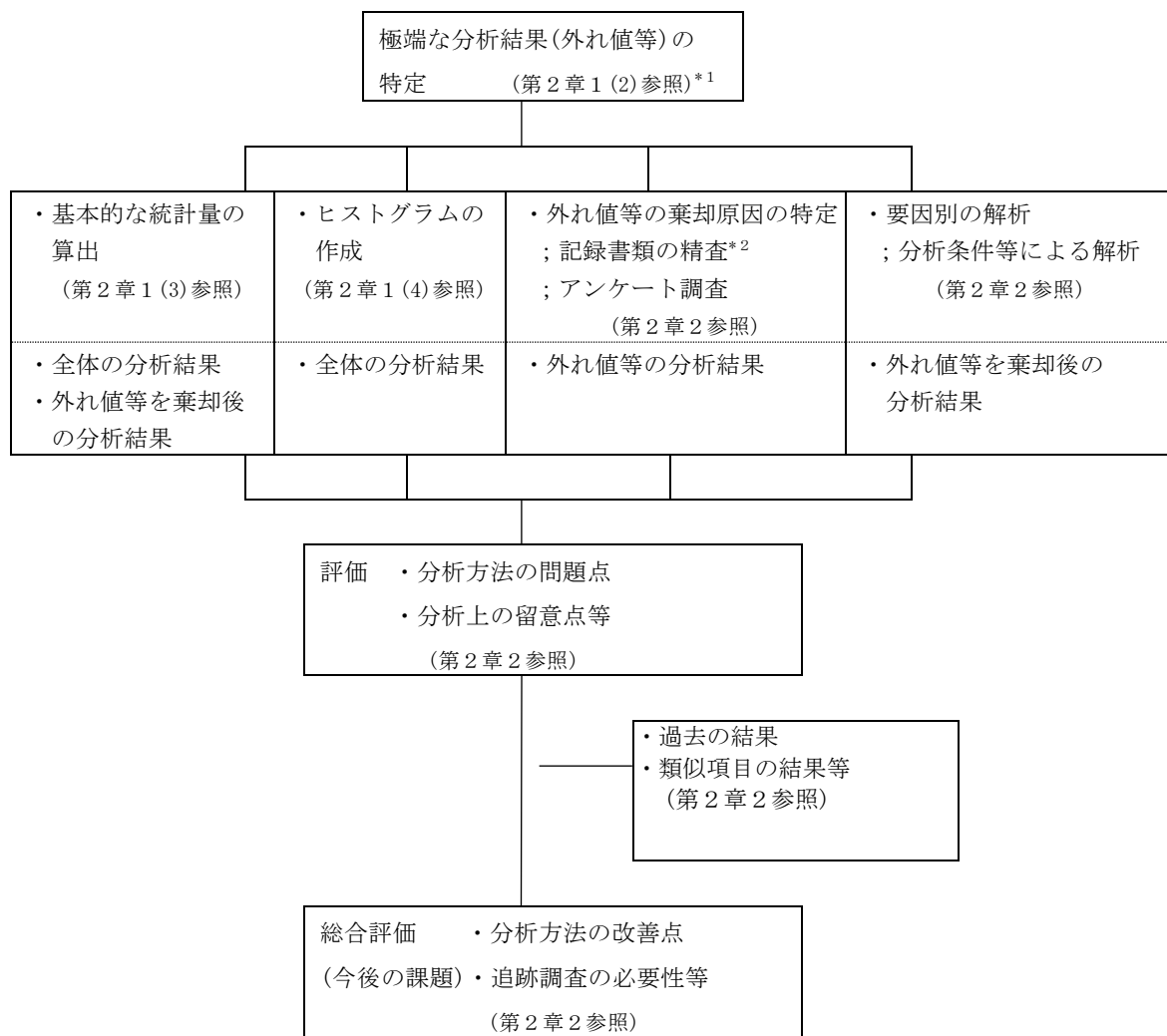
各参加機関が分析結果を回答するに当たって、報告書にクロマトグラム、検量線等を添付することとしていたが、表 2-1-1(1)に示すように添付のない回答があった。以降の集計・解析においては、クロマトグラム及び検量線等の添付がない回答も含めた。

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
[3] 模擬水質試料	六価クロム	380	3
[4] 模擬水質試料	カドミウム	381	0
[5] 模擬水質試料	鉛	382	1
[6] 模擬水質試料	砒素	385	3
[7] 模擬水質試料	全燐	372	1
[11] 土壌試料	カドミウム	271	4
[12] 土壌試料	鉛	270	2
[13] 土壌試料	砒素	263	3
[16] 模擬水質試料	PFOS	118	0
[16] 模擬水質試料	PFOA	117	0
[16] 模擬水質試料	PFHxS	70	0

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4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)」)

③共通試料1及び共通試料2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。

(c) 結果(併行測定回数)が2回以下のもの(「n≠3」)

④共通試料1及び共通試料2の分析については、以下を外れ値として棄却した。

(d) 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、棄却率=(棄却数÷回答数)×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：模擬水質試料)

分析項目	回答数	棄却数					棄却率
		n≠3	ND 等	Grubbs	室内精度 *1	計	
六価クロム	383	0	3	23	4(1)	29	7.57
カドミウム	381	0	1	19	15(2)	33	8.66
鉛	383	0	0	27	12(7)	32	8.36
砒素	388	0	0	21	9(2)	28	7.22
全磷	373	0	0	21	9(4)	26	6.97

*1: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す

*2: 棄却率=(棄却数÷回答数)×100

表 2-1-2(2) 棄却限界値（共通試料 1：模擬水質試料）

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)
六価クロム	0.0143	0.0249	7.11	0.0196
カドミウム	0.00208	0.00367	7.21	0.00287
鉛	0.00632	0.0127	8.89	0.00950
砒素	0.00355	0.00681	8.15	0.00518
全燐	0.0320	0.0671	9.31	0.0495

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

分析項目	回答 数*1	棄却数*2					棄却率
		n≠3	ND 等	Grubbs	室内精度 *3	計	
カドミウム	275	1	0	16	12(1)	28	10.2
鉛	272	1	0	13	3(1)	16	5.88
砒素	266	0	0	14	2(1)	15	5.64

*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:棄却率=(棄却数÷回答数)×100

表 2-1-2(4) 棄却限界値（共通試料 2：土壌試料）

分析項目	Grubbs の検定		室内精度	(参考)
	下限値 (mg/kg)	上限値 (mg/kg)	上限値 CV%	外れ値等棄却後の 平均値(mg/kg)
カドミウム	3.60	5.75	6.12	4.67
鉛	11.4	23.1	9.23	17.3
砒素	4.07	8.79	9.78	6.42

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

分析項目	回答数	棄却数			棄却率
		ND 等	Grubbs	計	
PFOS	118	0	7	7	5.93
PFOA	117	0	4	4	3.42
PFHxS	70	0	4	4	5.71

*: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：模擬水質試料）

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 (ng/L)	上限値 (ng/L)	外れ値等棄却後の 平均値(ng/L)
PFOS	0.505	1.58	1.04
PFOA	0.717	1.90	1.31
PFHxS	0.574	1.30	0.935

(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)に、共通試料3については表 2-1-3(3)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、添加濃度を示す。「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及び共通試料2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及び共通試料2については、統計的外れ値(室内精度)による棄却も行った。

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2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) 平均値及び精度等(共通試料1：模擬水質試料)*

分析項目	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)	添加濃度 (mg/L)	環境基準値 (mg/L)
			SD (mg/L)	CV%					
六価クロム	354	0.0196	0.00139	7.11	0.0143	0.0248	0.0198	0.0200	0.02
カドミウム	348	0.00287	0.000207	7.21	0.00208	0.00365	0.00289	0.00300	0.003
鉛	351	0.00950	0.000845	8.89	0.00646	0.0126	0.00952	0.0100	0.01
砒素	360	0.00518	0.000422	8.15	0.00375	0.00679	0.00513	0.00500	0.01
全燐	347	0.0495	0.00460	9.31	0.0333	0.0669	0.0496	0.0500	0.005(類型Ⅰ)～ 0.1(類型Ⅴ)

*:Grubbs の検定及び統計的外れ値(室内精度)棄却後のもの。分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

(室内精度等)*1

分析項目	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
六価クロム	3	354	0.000433	2.21	0	7.16	1.03
カドミウム	3	348	0.0000541	1.88	0	7.24	1.07
鉛	3	351	0.000241	2.54	0	8.37	1.06
砒素	3	360	0.000104	2.01	0	7.69	1.25
全燐	3	347	0.00109	2.21	0	8.07	1.20

*1:Grubbs の検定及び統計的外れ値(室内精度)棄却後のもの。分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

*2:分散分析の結果を示す

表 2-1-3(2) 平均値及び精度等（共通試料 2：土壌試料）＊

分析項目	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)	添加濃度 (mg/kg)	含有量 基準値 (mg/kg)
			SD (mg/kg)	CV%					
カドミウム	247	4.67	0.286	6.12	3.60	5.52	4.70	－	45
鉛	256	17.3	1.60	9.23	11.9	22.6	17.5	－	150
砒素	251	6.42	0.628	9.78	4.15	8.58	6.48	－	150

＊:Grubbs の検定及び統計的外れ値（室内精度）棄却後のもの。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。

（室内精度等）＊1

分析項目	室内 測定 回数	回答 数	室内精度＊2		室内精度 CV%		
			SD (mg/kg)	CV%	最小値	最大値	中央値
カドミウム	3	247	0.114	2.44	0	5.67	1.81
鉛	3	256	0.433	2.50	0	8.68	1.42
砒素	3	251	0.147	2.28	0	9.39	1.29

＊1:Grubbs の検定及び統計的外れ値（室内精度）棄却後のもの。分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

＊2:分散分析の結果を示す

表 2-1-3(3) 平均値及び精度等（共通試料 3：模擬水質試料）＊1

分析項目	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度		最小値 (ng/L)	最大値 (ng/L)	中央値 (ng/L)	添加濃度 (ng/L)	指針値 (暫定) (ng/L)
			SD (ng/L)	CV%					
PFOS	111	1.04	0.157	15.1	0.676	1.49	1.01	0.928	50 ^{*2}
PFOS(直鎖体)	104	0.808	0.128	15.8	0.499	1.14	0.784	0.732	－
PFOS(分岐異性体)	95	0.239	0.0536	22.5	0.0753	0.365	0.238	0.196	－
PFOA	113	1.31	0.173	13.2	0.758	1.88	1.30	1.44	50 ^{*2}
PFOA(直鎖体)	105	1.13	0.138	12.2	0.841	1.56	1.13	1.14	－
PFOA(分岐異性体)	91	0.172	0.0624	36.3	0.0633	0.359	0.162	0.302	－
PFHxS	66	0.935	0.112	11.9	0.660	1.22	0.932	0.913	－
PFHxS(直鎖体)	61	0.770	0.106	13.8	0.453	1.10	0.763	0.741	－
PFHxS(分岐異性体)	59	0.162	0.034	21.0	0.0737	0.26	0.158	0.172	－

＊1: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。また、直鎖体及び分岐異性体については参考値である。

＊2:PFOS 及び PFOA の合算

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

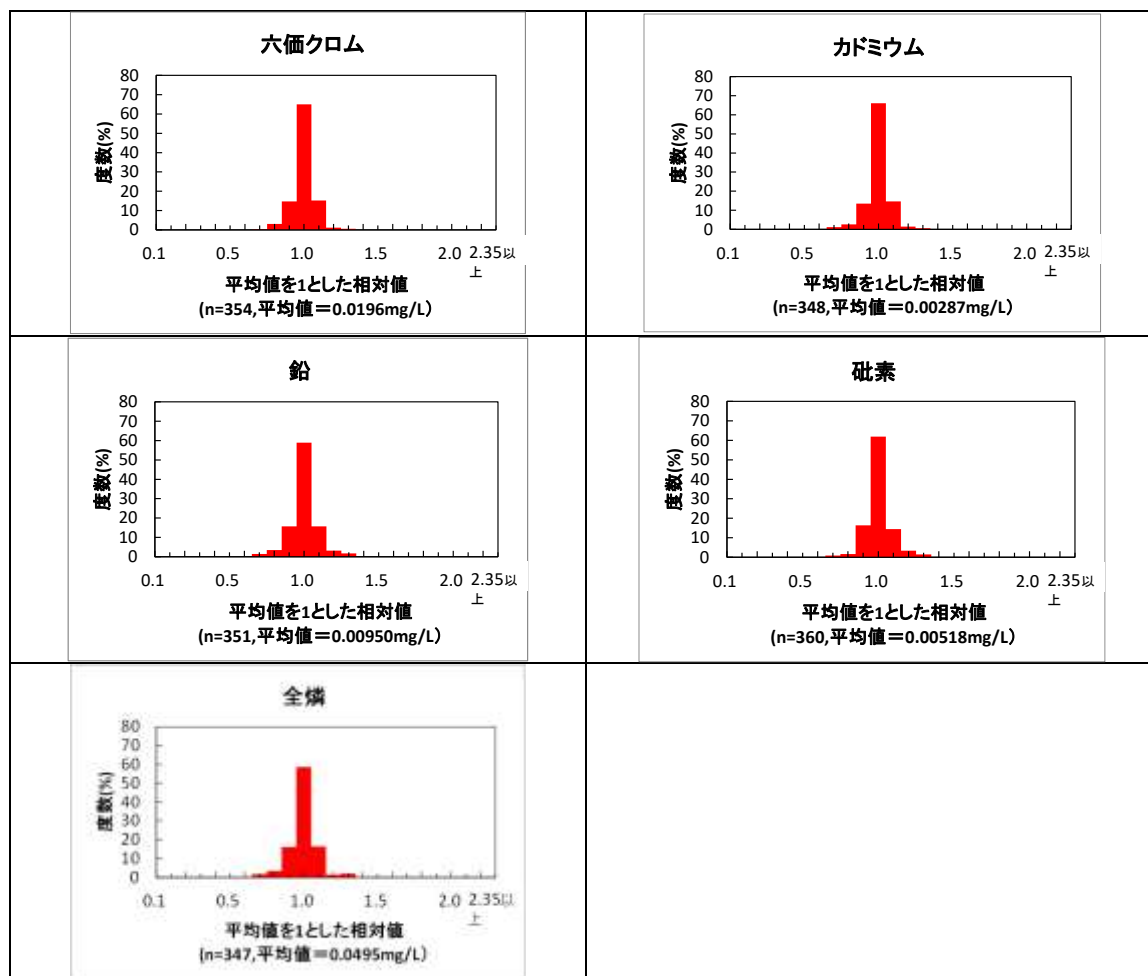


図 2-1-4(1) 共通試料 1（模擬水質試料：一般項目等）に関するヒストグラム

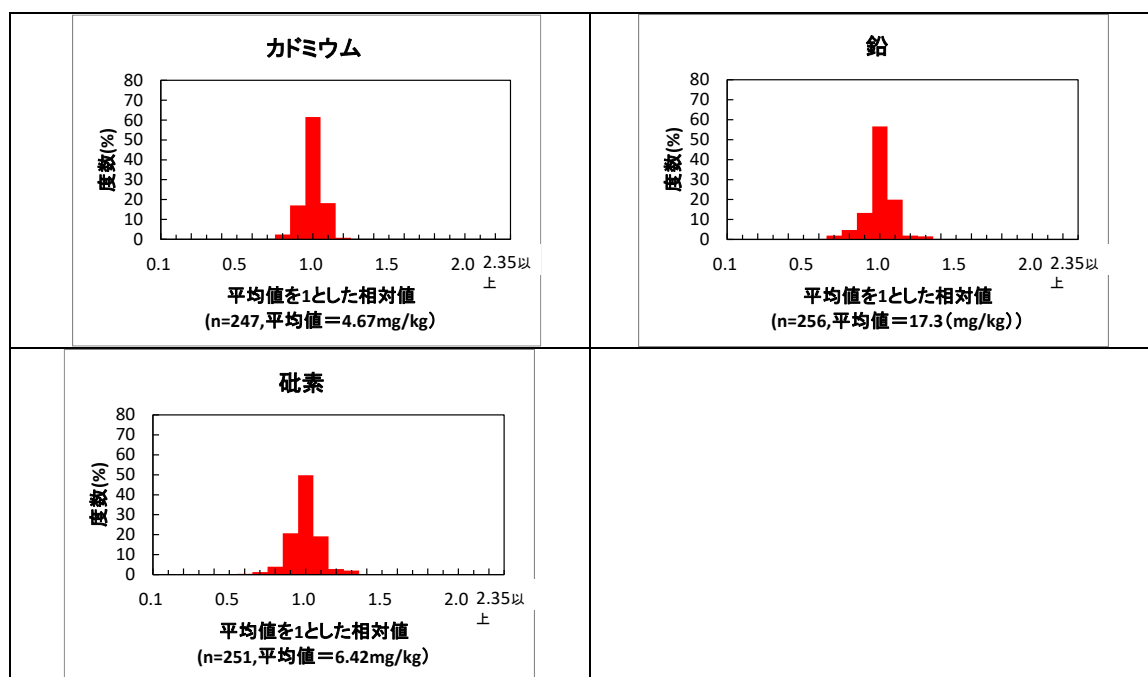


図 2-1-4(2) 共通試料 2（土壌試料：金属等）に関するヒストグラム

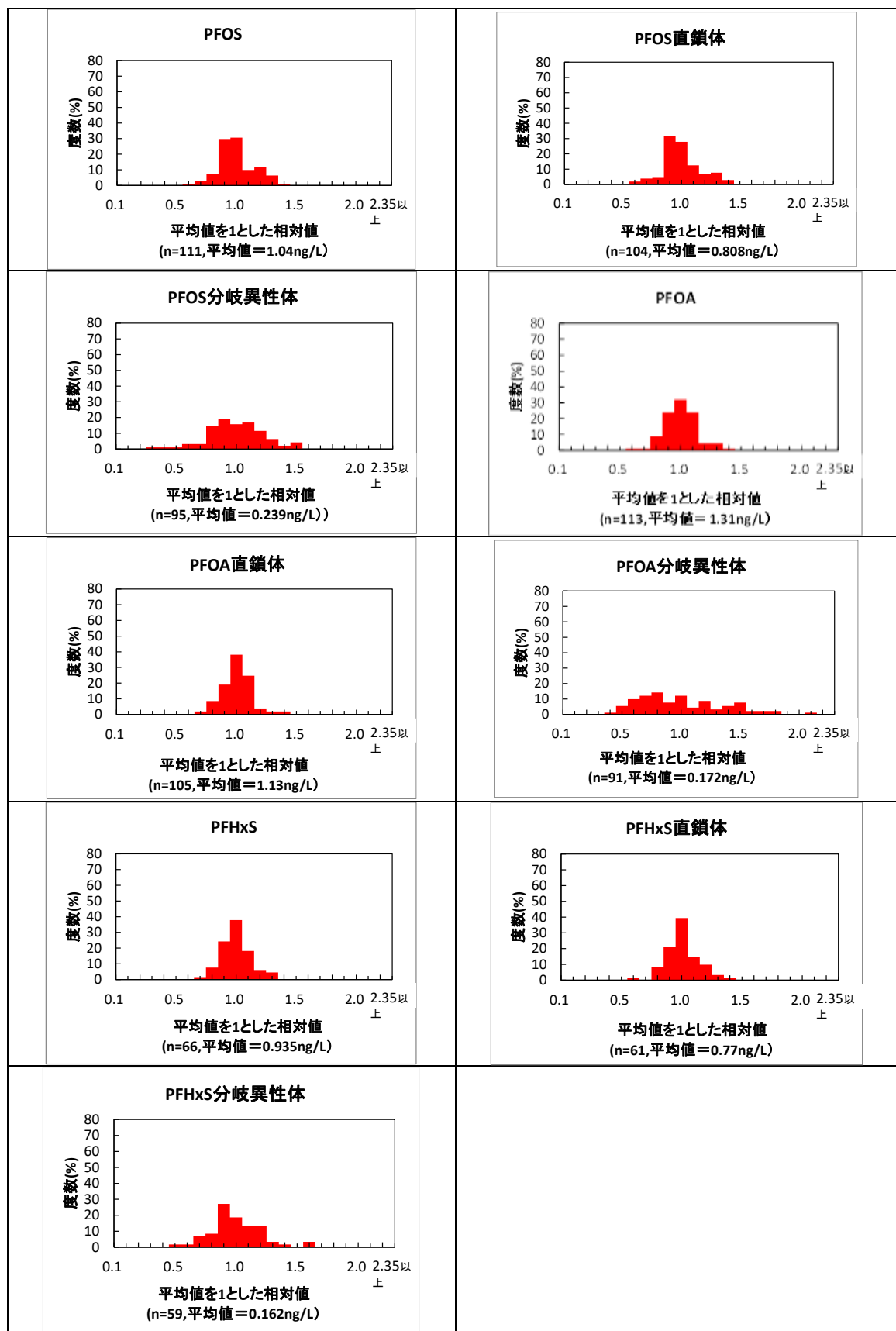


図 2-1-4 (3) 共通試料 3 (模擬水質試料 : PFOS 等) に関するヒストグラム

(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)～(5-2)、(b) 共通試料 2 は表 2-1-5 (6-1) ～ (8-2)、(c) 共通試料 3 は表 2-1-5(9-1)～(11-2)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、平均値及び室間精度（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（模擬水質試料：一般項目等）

表 2-1-5(1-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬水質）：六価クロム）

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. ジフェニルカルバジド吸光光度法	296	0	3	7	5	1	16
2. 電気加熱原子吸光法	11	0	0	2	0	0	2
3. ICP 発光分光分析法	21	0	0	2	1	1(1)	3
4. ICP 質量分析法	46	0	0	1	4	2	7
5. 流れ分析法	9	0	0	1	0	0	1
6. LC-ICP 質量分析法	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（模擬水質）：六価クロム）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. ジフェニルカルバジド吸光光度法	280	0.0196	0.00135	6.87
2. 電気加熱原子吸光法	9	0.0202	0.00154	7.63
3. ICP 発光分光分析法	18	0.0188	0.00152	8.07
4. ICP 質量分析法	39	0.0195	0.00161	8.25
5. 流れ分析法	8	0.0200	0.000926	4.64
6. LC-ICP 質量分析法	0	—	—	—

(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(2-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬水質）：カドミウム）

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. 電気加熱原子吸光法	37	0	0	1	4	7(1)	11
2. ICP 発光分光分析法	71	0	1	4	4	3	12
3. ICP 質量分析法	271	0	0	1	4	4	9
4. フレーム原子吸光法	2	0	0	0	1	1(1)	1

*: () 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（模擬水質）：カドミウム）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. 電気加熱原子吸光法	26	0.00286	0.000351	12.3
2. ICP 発光分光分析法	59	0.00290	0.000281	9.69
3. ICP 質量分析法	262	0.00287	0.000166	5.78
4. フレーム原子吸光法	1	0.00300	—	—

(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、2 と 3

表 2-1-5(3-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬水質）：鉛）

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. フレーム原子吸光法	4	0	0	0	0	0	0
2. 電気加熱原子吸光法	36	0	0	4	3	2(1)	8
3. ICP 発光分光分析法	71	0	0	6	5	5(3)	13
4. ICP 質量分析法	272	0	0	0	9	5(3)	11

*: () 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（模擬水質）：鉛）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. フレーム原子吸光法	4	0.00917	0.00160	17.4
2. 電気加熱原子吸光法	28	0.0100	0.00108	10.8
3. ICP 発光分光分析法	58	0.00926	0.00102	11.0
4. ICP 質量分析法	261	0.00951	0.000735	7.73

(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：2 と 3、2 と 4 精度の違い：1 と 4、2 と 4、3 と 4

2-1-5(4-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬水質）：砒素）

分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. 水素化物発生原子吸光法	99	0	0	5	5	4(1)	13
2. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法	48	0	0	2	1	2	5
3. ICP 質量分析法	240	0	0	1	7	2(1)	9

*: () 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（模擬水質）：砒素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. 水素化物発生原子吸光法	86	0.00507	0.000448	8.85
2. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法	43	0.00495	0.000442	8.94
3. ICP 質量分析法	231	0.00527	0.000382	7.25

（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 3、2 と 3

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

分析方法	回答数	n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	227	0	0	7	6	3(2)	14
2. 硝酸-過塩素酸分解法	17	0	0	1	3	1(1)	4
3. 硝酸-硫酸分解法	10	0	0	0	0	2	2
4. 流れ分析法	114	0	0	1	3	3(1)	6
5. ペルオキシ二硫酸カリウム分解後、流れ分析	5	0	0	0	0	0	0

*: () 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（模擬水質）：全磷）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	213	0.0493	0.00482	9.79
2. 硝酸-過塩素酸分解法	13	0.0487	0.00427	8.78
3. 硝酸-硫酸分解法	8	0.0507	0.00303	5.98
4. 流れ分析法	108	0.0500	0.00436	8.73
5. ペルオキシ二硫酸カリウム分解後、流れ分析	5	0.0481	0.00169	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%）。

（b） 共通試料 2（土壌試料：金属等）

表 2-1-5(6-1) 分析方法別回答数（共通試料 2（土壌）：カドミウム）

分析方法	回答数	n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. フレーム原子吸光法	32	1	0	0	0	0	1
2. 電気加熱原子吸光法	6	0	0	1	0	3(1)	3
3. ICP 発光分光分析法	80	0	0	8	2	2	12
4. ICP 質量分析法	157	0	0	3	2	7	12

*: () 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 2（土壌）：カドミウム）

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. フレーム原子吸光法	31	4.72	0.284	6.01
2. 電気加熱原子吸光法	3	4.91	0.302	6.14
3. ICP 発光分光分析法	68	4.58	0.341	7.44
4. ICP 質量分析法	145	4.70	0.248	5.28

（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：3 と 4 精度の違い：3 と 4

表 2-1-5(7-1) 分析方法別回答数（共通試料 2（土壌）：鉛）

分析方法	回答数	n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. フレーム原子吸光法	31	1	0	0	0	0	1
2. 電気加熱原子吸光法	7	0	0	0	2	1	3
3. ICP 発光分光分析法	78	0	0	5	2	0	7
4. ICP 質量分析法	156	0	0	3	1	2(1)	5

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(7-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 2（土壌）：鉛）

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/g)	CV%
1. フレーム原子吸光法	30	17.6	1.16	6.61
2. 電気加熱原子吸光法	4	17.0	3.97	23.4
3. ICP 発光分光分析法	71	16.3	1.77	10.9
4. ICP 質量分析法	151	17.7	1.26	7.11

（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 3、3 と 4 精度の違い：1 と 2、2 と 3、2 と 4、3 と 4

表 2-1-5(8-1) 分析方法別回答数（共通試料 2（土壌）：砒素）

分析方法	回答数	n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	0	0	0	0	0	0	0
2. 水素化物発生原子吸光法	82	0	0	3	3	1(1)	6
3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法	42	0	0	3	1	0	4
4. ICP 質量分析法	141	0	0	3	1	1	5
5. ICP 発光分光分析法（水素化物分離なし）	1	0	0	0	0	0	0

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(8-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 2（土壌）：砒素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	0	—	—	—
2. 水素化物発生原子吸光法	76	6.32	0.619	9.80
3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法	38	6.36	0.574	9.03
4. ICP 質量分析法	136	6.49	0.641	9.89
5. ICP 発光分光分析法（水素化物分離なし）	1	7.22	—	—

（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%）。

（c）共通試料 3（模擬水質試料：PFOS 等）

表 2-1-5(9-1) 分析方法別回答数（共通試料 3（模擬水質試料）：PFOS）

分析方法	回答数	ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)	0	0	0	0	0
2. 固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS)	117	0	1	6	7
3. オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法	1	0	0	0	0

表 2-1-5(9-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 3（模擬水質試料）：PFOS）

分析方法	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			SD(ng/L)	CV%
1. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)	0	—	—	—
2. 固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS)	110	1.04	0.157	15.1
3. オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法	1	0.935	—	—

表 2-1-5(10-1) 分析方法別回答数（共通試料 3（模擬水質試料）：PFOA）

分析方法	回答数	ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)	0	0	0	0	0
2. 固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS)	116	0	0	4	4
3. オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法	1	0	0	0	0

表 2-1-5(10-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 3（模擬水質試料）：PF0A）

分析方法	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			SD (ng/L)	CV%
1. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)	0	-	-	-
2. 固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS)	112	1.31	0.173	13.3
3. オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法	1	1.31	-	-

表 2-1-5(11-1) 分析方法別回答数（共通試料 3（模擬水質試料）：PFHxS）

分析方法	回答数	ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)	0	0	0	0	0
2. 固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS)	69	0	1	3	4
3. オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法	1	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（模擬水質試料）：PFHxS）

分析方法	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			SD (ng/L)	CV%
1. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)	0	-	-	-
2. 固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS)	65	0.934	0.112	12.0
3. オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法	1	0.972	-	-

2. 分析項目毎の結果

2. 1 共通試料 1 (模擬水質試料：一般項目等)

(1) 六価クロム

(a) 全体的な傾向

回答数は 383 であった。棄却数は 29 回答で棄却率は 7.57%であった。「ND 等」は 3 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 23 回答 (小さい値 13 回答、大きい値 10 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 3 回答であった。分析方法別では、ジフェニルカルバジド吸光光度法が 296 回答で棄却率は 5%と最も小さく、電気加熱原子吸光法が 11 回答で棄却率が 18%と最も大きく、ICP 発光分光分析法は 21 回答で棄却率は 14%、ICP 質量分析法は 46 回答で棄却率は 15%、流れ分析法は 9 回答で棄却率は 11%であった。

外れ値等棄却後の 354 回答の平均値は 0.0196 mg/L で添加濃度 (0.0200 mg/L) に近く、室内精度 CV は 7.11 %であった。回答のヒストグラムは平均値をピークとしたシャープな山型で、また、Grubbs の検定の上限値と下限値の比率は 1.7 倍で、おおむね良好な精度が得られていた。外れ値等棄却後の分析方法是、ジフェニルカルバジド吸光光度法が 280 回答、電気加熱原子吸光法が 9 回答、ICP 発光分光分析法が 18 回答、ICP 質量分析法が 39 回答、流れ分析法が 8 回答、LC-ICP 質量分析法が 0 回答だった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

「ND」等として棄却された 3 回答については、分析値が参加機関で既定されている定量下限基準以下のため報告しなかったもの、計算ミスがあった。

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 13 回答については、共通の原因として検量線範囲が不適切(上限値が大きすぎる、下限値付近での定量など)があった。分析方法別では、ジフェニルカルバジド法は装置整備不良、妨害成分除去処理の不良、対照液の調製不良、50mm セルの取り扱い不慣れ、などがあった。原子吸光分析法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法は、鉄共沈操作の不良、内標準元素測定の際のばらつき (ICP 質量分析法)、絶対検量線法 (ICP 発光分光分析法)、流れ分析法は分析者の不慣れがあった。

Grubbs の検定で大きい値として棄却された 10 回答については、共通の原因としては、希釈率計算の誤り、検量線範囲が不適切、などがあった。分析方法別では、ジフェニルカルバジド法は空試験値が大きい、対照液の取違い、などがあった。ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法は、内標準元素やクロムの検出強度のばらつき、共沈操作の不良、などがあった。

室内精度 CV が大きいため棄却された 3 回答については、記載ミス、ICP 質量分析法はクロムの検出強度のばらつき、などがあった。

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	ND 等	1	模擬水質試料は公共用水域を想定していると思われ六価クロムの添加濃度は 0.0200 mg/L となっている。当所の六価クロム検査は工場排水等規制水質を対象としており、検査の定量下限が	参加機関が規定されておられる定量下限基準以下であったため報告されておられなかったが、ご提供の分析値だとすると棄却されなかった。

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
			0.03mg/L となっている。そのため、得られた数値は定量下限未満であり、ND と判定した（なお、計算上の値は 0.017、0.016、0.015mg/L であった）。事前にご担当者の方にその旨を伝え、ND 回答でも構わない旨伝えられたため、ND として回答をした。	
B	ND 等	1	分析結果が当機関での定量下限値未満(0.04mg/L 未満)であったため、定量下限値未満で報告したため。	参加機関が規定されておられる定量下限基準以下であったため報告されておられなかった。
C	ND 等	1	分析法定量下限値の計算を間違えた。0.1mg/L の液を用いて分析法法定量下限値の計算をするべきところ、1mg/L で計算したため、分析法定量下限値が 0.025 となり、0.02mg/L と検出された結果を報告しなかった。	回答のように定量下限値の計算の誤りにより定量下限値未満と判断されたと思われる。
D	Grubbs 小	1	もともと測定装置の感度が落ちていたと思われる。	回答からは感度低下は装置の状態不良と思われる。その他として、対照液の還元操作や発色反応の試薬液、温度、時間も適切か確認するのも良いと思います。
E	Grubbs 小	1	①妨害金属イオンは除去したが、酸化性または還元性の物質に対する処理を行っていない。 ②分光光度計の設定の誤り。	回答のように分析手順と装置設定を確認してほしい。また、妨害成分除去の沈殿操作によるクロムの損失が無いことも確認いただければと思います。
F	Grubbs 小	1	通常 50mm セルを使用しておらず機器の調整が不足していた事と、取扱いに不慣れであったことが原因と考えられる。	回答のように分析操作の最適化を行ってほしい。
G	Grubbs 小	1	質問事項 D2 の原因 1.3.6 が考えられたため、以下①～③の検証を行ったが現時点で原因について不明である。 ①本来、検量線のゼロ (0 μ g) は、JIS K 0102 65.2.1 d) 2)に記載のある操作を行う必要があるが、今回 d)1)の操作を行ってしまったため、d) 2)にて再分析を行い、定量結果に変わらないことを確認した。 ②汚染によって空試験値が大きくなった可能性があるので①と合わせて再分析を行ったが、汚染は見られなかった。 ③感度不足が疑われたため、検量線の最小値の濃度にて繰り返し分析を行い、装置定量下限の確認を行ったが、問題がないことを確認した。	回答からは原因の特定は難しい。再試験で解決しているが、調査時に空試験値が大きいため小さい値となった可能性があるかもしれない。
H	Grubbs 小	4	はっきりとした原因は不明で現在調査中だが、鉄共沈の操作の	回答のように鉄共沈操作に問題が無いか確認してほしい。その他として、検量線

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
			せいで回収率が低下したものと 思われる。加熱温度か加熱時間 か、どちらかの原因と推測され る。	上限濃度が高すぎること、内標準元素の 検出強度のばらつきの影響についても確 認してほしい。
I	Grubbs 小	1	対照液の処理が不十分で六価クロ ムを三価クロムに還元しきれて いなかった為、対照液の吸光 度が高くなってしまいました。	回答からは対照液の処理が不十分である と思われる。
J	Grubbs 小 室内精度	3	その他	原因特定は難しいが、絶対検量線法を用 いていることが影響しているかもしれな い。また、前処理の共沈分離操作による 六価クロムの損失が無いか確認してほし い。
K	Grubbs 小	1	JIS に記載されているビーカー (B) (クロムⅥをクロムⅢに還元 した溶液)の吸光度が高かったた め、測定結果が小さい値となっ た。	回答からは対照液の処理が不十分である と思われる。また、検量線下限値付近で しているので影響が無いか確認してほし い。
L	Grubbs 小	3	回答無し	回答が無い場合、原因の特定は難しい が、検量線上限濃度が高すぎることも原 因の可能性があるとと思われる。
M	Grubbs 小	2	三価クロムが含まれている場合 を想定して鉄共沈による前処理 を行った際、六価クロムが損失 した可能性が考えられる。	回答のように共沈操作の可能性があるた め影響が無いか確認してほしい。また、 空試験値が大きいので影響が無いか確認 してほしい。
N	Grubbs 小	2	提出した分析方法では外れ値の 原因が分からないため、別の分 析方法を試す予定です	原因の特定は難しいが、空試験値が大き いことが影響しているかもしれない。ま た、共沈操作の可能性もあるため影響が 無いか確認してほしい。
O	Grubbs 小	1	対照液における六価から三価へ の還元不足が考えられる	回答からは対照液の処理が不十分の可能 性もあるが、検量線上限濃度が高すぎる ので確認してほしい。
P	Grubbs 小	5	該当項目担当者の変更になった 直後の分析であった事が最も大 きな原因であると推測	報告データからは、検量線上限濃度が高 すぎることが原因の可能性はある。回答 のように新しい担当者が分析操作と手順 を習得するのに加えて、分析確認者と情 報共有いただければより有効かと思いま す。
Q	Grubbs 大	1	10 倍希釈液した試験用試料濃度 でなく、原液の濃度を報告した ため	回答の通り、試験試料条件の誤認識によ る希釈倍率の計算のミスと思われる。
R	Grubbs 大	4	結果の報告（記載間違い）	回答の通り、試験試料条件の誤認識によ る希釈倍率の計算のミスと思われる。
S	Grubbs 大	1	空試験値が原因の可能性があ る。	回答のように空試験値が大きいことも影 響していると思われるが、その他として 検量線下限値付近で定量しているので確 認してほしい。
T	Grubbs 大	1	回答無し	回答が無い場合、原因の特定は難しい が、検量線上限濃度が高すぎることも、 検量線下限値付近で定量していることも 原因となっている可能性があると思われ る。
U	Grubbs 大	3	回答無し	回答が無い場合、原因の特定は難しい が、検量線上限濃度が高すぎることも、

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
				検量線下限値付近で定量していることも原因となっている可能性があると思われる。
V	Grubbs 大	4	計算間違い	回答の改善点として挙げられているが、試験試料条件の誤認識による希釈倍率の計算のミスと思われる。
W	Grubbs 大	1	対照セル窓側に別の試料が付着したまま測定されており、吸光度を高く測定してしまった。	回答および再試験結果から、対照液の間違いが原因となっている可能性があると思われる。
X	Grubbs 大	4	共沈操作が不適当であった可能性がある。	回答の共沈操作の可能性の他、内標準元素の検出強度のばらつきがあるので影響を確認してほしい。
Y	Grubbs 大	1	共存物質の影響を考慮せず分析を行ってしまった。	検量線下限値付近の定量も原因となっている可能性があると思われる。
Z	Grubbs 大	4	三価クロムの除去処理を未実施	回答の除去処理の効果については、今回の試料は三価クロムがほとんど含まれていないため小さいと思われる。報告データからは原因の推定は困難であった。
AA	室内精度	1	測定結果の記載ミス	回答の通り、記載ミスと思われる。
AB	室内精度	4	回答無し	回答が無いため、原因の特定は難しいが、対象元素の検出強度のばらつきが大きく装置の状態不良の可能性と、検量線上限濃度が高すぎるものが原因となっている可能性があると思われる。
AC	室内精度	4	前処理	原因の特定は難しいが、対象元素の検出強度のばらつきが大きく装置の状態不良の可能性があるとと思われる。

*:1. ジフェニルカルバジド吸光度法、2. 電気加熱原子吸光度法、3. ICP 発光分光分析法、4. ICP 質量分析法、5. 流れ分析法、6. LC-ICP 質量分析法

(c) 要因別の解析

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

平均値については、ISO/IEC17025 について取得有が無よりわずかに大きく添加濃度に近かった。室間精度 CV については、品質マネジメントシステム(QMS)の構築は有が無より小さく精度管理が良好であった。それ以外の認証等の取得の平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

2) 担当者の経験度及び結果の確認

分析主担当者について、経験年数、分析(主)担当者以外の分析結果の確認については、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。実績は年間の分析試料数が 50 未満であると室間精度 CV が大きかった。重金属類分析の経験については、水質中の重金属類の経験では、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったが、土壌中および廃棄物の重金属類の経験は有りの方が室間精度 CV は小さかった。

3) 分析に要した日数、分析試料保存日数

分析に要した日数は約 87%が 7 日未満で分析を完了していたが、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。分析開始までの試料保存日数については、室間精度 CV は 7 以上 14 日未満の水準が最も小さかったが、保存日数経過による明確な増減傾向は見られなかった。

4) 分析方法

ジフェニルカルバジド吸光光度法が 280 回答で回答数全体の約 79%で、次いで ICP 質量分析法が 39 回答で約 11%、ICP 発光分光分析法は 18 回答で 5%、電気加熱原子吸光法が 9 回答で 3%、流れ分析法は 8 回答で 2%、LC-ICP 質量分析法は 0 回答で 0%であった。

平均値はジフェニルカルバジド吸光光度法、電気加熱原子吸光法、ICP 質量分析法、流れ分析法が添加濃度に近い値となっていたが、ICP 発光分光分析法はやや小さい値であった。室間精度 CV は流れ分析法が最も小さく 4.64%、次いでジフェニルカルバジド吸光光度法は 6.87%、電気加熱原子吸光法は 7.63%、ICP 発光分光分析法は 8.07%、ICP 質量分析法は 8.25%と大きくなった。

5) 使用した水

超純水が最も多く約 65%使用されていた。室間精度 CV は、イオン交換水および逆浸透膜+イオン交換水が蒸留水、超純水よりも小さかった。これは蒸留水を用いた機関の中で、分析値が添加濃度から著しく離れた機関があることが原因の一つで、空試験値が大きく使用した水の純度管理が不十分の可能性もあると思われる。また、そのほかにも、使用した水の管理ではなく、定量下限域での定量を行うなども原因となった可能性がある。

6) 試料の保存状況

試料の保存はほとんどが冷暗所保存され、その温度のほとんどが 6℃未満であった。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

7) 六価クロムの分離操作

原子スペクトル法(電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法)で用いるクロム(Ⅲ)の共沈除去方法である硫酸アンモニウム鉄溶液、アンモニア水(1+4)を添加(微アルカリ性)後煮沸し、水酸化鉄と共沈させる方法が最も多く 79%で、次いで分離操作無しが約 17%で、硫酸アルミニウム添加後 pH9 で共沈が 3%、硫酸アルミニウム添加後 pH7~7.2 で共沈が 2%であった。

平均値は、分離操作無しの方が、鉄共沈操作および硫酸アルミニウム添加後 pH9 の共沈操作よりもわずかに大きく、添加濃度に近いためこれらの分離処理による損失の可能性があると思われる。また、室間精度 CV は分離操作無しが有りよりもわずかに小さかった。今回の試料条件では三価クロムや共存重金属等が含まれないため分離操作の効果は大きくはないが、測定影響が大きい場合はこれらの分離濃縮操作を行うべきである。

ろ過操作は有りの回答数が多かった。平均値は操作無しの方がわずかに大きく、また、室間精度 CV も小さいため操作による損失の可能性はある。沈殿の洗浄は、温硝酸アンモニウム溶液がほとんどで、平均値は洗浄の有無にかかわらずほとんど変化が無く、また、室間精度 CV は洗浄有りの方がわずかに大きかった。今回の試料条件ではろ過、洗浄の操作の効果は大きくはないが、夾雑物による測定影響が大きい場合は操作を行うべきである。

8) 準備操作(前処理)

前処理無しは最も回答数が多く 78%で、次いで硝酸酸性で煮沸、硝酸による分解であった。また、硝酸による分解は平均値が添加濃度に最も近く、室間精度 CV も最も小さかった。また、硝酸酸性で煮沸は、硝酸による分解や前処理無しと比較して、わずかであるが平均値は小さく室間精度 CV も大きかった。

9) ジフェニルカルバジド吸光光度法

発色操作前のろ過操作はほとんどが行われなかった。室間精度 CV は操作が行われない方が大きくなったが、ろ過以外の操作が原因と思われる。pH の調製は、硫酸(1+35)を加えた方法が最も多かった。平均値は pH 調整を行わなかった場合と違いはなく添加濃度に近い値であるが、室間精度 CV は操作を行ったため大きくなった。今回の試料条件では影響しなかったが pH の確認および調整は行ってほしい。硫酸(1+9)添加量およびジフェニルカルバジド溶液添加量は各々 2.5mL および 1mL が最も多かった。各々 1mL 未満だと平均値がわずかに小さく、室間精度 CV も大きくなった。発色条件はこの pH 調整や発色温度は 15℃の回答数がもっとも多く、次いで 20 以上 25℃未満、25 以上 30℃以下であった。今回の試料条件では温度が 20 以上 30℃以下の場合も平均値および室間精度 CV は 15℃と明確な違いはなかった。発色時間は 5 分が最も多かった。6 分以上になると平均値が少し小さくなる傾向が見られた。発色はこれらの操作条件に依存するため、告示法などの定まった条件に準じて行うと良い。また、対照液の調製の有無で平均値は違いが見られなかったが、室間精度 CV は調製操作有の方が大きくなった。対照液の調製における試料中和操作は、操作の有無によって平均値および室間精度 CV の違いは見られなかった。今回の試料条件では対照液の発色による妨害がほとんどないため、これらの操作に由来した影響は生じなかったと思われるが、未知試料や夾雑物による影響がある試料は実施してほしい。

今回の告示法および JIS 法の改正で低濃度測定に対応すべく 50mm 長のセルを使用できるようになっている。今回の調査でも吸収セルの光路長は、50mm が最も回答数が多く 84%で、次いで 10mm で 10%、100mm で 4%であった。平均値はこれらの水準間で有意差は無く、添加濃度に近い値であったが、室間精度 CV はセル長が長くなると小さくなり、今回のような低濃度条件では長いセルの有効性が示された。

10) 原子スペクトル法の分析条件

電気加熱原子吸光法については回答数が少なく、分析条件が一択となることもあり水準間の違いが明確にならない場合も多かったが、おおむね平均値は添加濃度に近い値であった。ただし、モディファイアーの添加については、パラジウム添加の平均値は、六価クロムの添加濃度より少し大きかった。

ICP 発光分光分析法は、光観測方式は軸方向の方が回答数が多かった。また、軸方向は横方向よりも平均値が大きく添加濃度に近く、室間精度 CV は軸方向の方が横方向よりも小さかった。今回の分析試料条件は低濃度であるため、高感度な軸方向が適していると思われる。内標準物質は、イットリウムが最も回答数が多く、平均値は添加濃度に近く、室間精度 CV も小さかった。また、内標準物質の使用無しは、平均値が小さい傾向が見られた。このことから定量法は内標準法が絶対検量線法よりも適していると思われる。その他の分析条件(超音波ネブライザー、チャンバーの材質、測定時間、測定波長)では、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

ICP 質量分析法については、おおむね平均値は添加濃度に近い値であった。試験液の希釈倍率において希釈倍率 1 以上 2 倍未満が最も多かった。コリジョン・リアクションセルはヘリウムガスの組み合わせでほとんどの機関が用いていた。使用ガス流量は、室間精度 CV は 4 以上 5 mL/min 未満が最も小さく、流量を上げると大きくなり最適条件があると考えられる。装置メモリ低減対策は、有りのほうが平均値が大きく添加濃度に近くなった。また、低減対策方法は超純水による洗浄で平均値が添加濃度に近く、かつ室間精度 CV も小さかった。質量数(m/z)は、低濃度での測定のためかほとんどが 52 であった。内標準物質は、ガリウムが最も多く、次いでコバルト、イットリウム、スカンジウム、インジウム、ロジウムの順であった。平均値は水準間で大きな違いが無く添加濃度に近いもので、室間精度 CV もコバルトが大きかったが、他の元素は大きな違いは無かった。

流れ分析法は回答数が少なく、分析条件が一択となることもあり水準間の違いが明確にならない場合も多かったが、おおむね平均値は添加濃度に近い値であった。吸収セルのセル長は、50 mm のセル長の回答数が最も多かった。

11) 標準原液

平均値は保証期間超過の方が期間内より小さく、添加濃度から離れた。また、調製・購入からの経過月について、室間精度 CV は 12 月以上では大きくなった。検量線液の調製からの経過日は、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。標準原液は保証期間内のものを使用し、検量線用標準液は調製後に速やかに使用したほうが良い。

12) 定量方法

絶対検量線法が最も回答数が多く(295 回答)、そのほとんどはジフェニルカルバジド法(275 回答)および流れ分析法(8 回答)であった。次いで内標準法は 49 回答で、ICP 質量分析法(36 回答)および ICP 発光分光分析法(13 回答)であった。この他に標準添加法が 3 回答のみで、電

気加熱原子吸光法(2 回答)、ICP 質量分析法(1 回答)であった。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったが、標準添加法では平均値は添加濃度に最も近かった。

13) 検量線・定量条件

検量線の作成点数について、4 未満であると室間精度 CV が大きくなった。ほとんどの場合がジフェニルカルバジド法であり、精度を確保するためには点数をより多くしたほうが良い。空試験応答値/試料応答値について、0.1 以上の範囲で室間精度 CV は非常に大きくなる。また、試料応答値/検量線最高濃度応答値が、室間精度 CV は 0.1 未満の水準で大きくなる。検量線の下限付近での定量は避けるべきである。分析法の定量下限値については、0.02 mg/L 未満までの水準では、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったが、0.02 mg/L 以上では平均値が添加濃度を超えて大きくなった。

(d) 過去の結果との比較

表2-2-1-1(2) 最近の六価クロムの調査 (外れ値等を棄却後の結果)

年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD(mg/L)	CV%	
H09年度	模擬水質	310	0.0623	0.00762	12.2	0.070 (Crとして)
H28年度	ばいじん (溶出試験)	172	0.183	0.0927	50.5	
R04年度	模擬水質	354	0.0196	0.00139	7.11	0.0200

過去の調査は、平成 9 年度(模擬水質)、平成 28 年度(ばいじん・溶出試験)で実施されている。試料条件については、今年度は炭酸塩水溶液条件であるが、平成 9 年度は、模擬水質資料で、塩素イオンやアンモニアなどの共存物質が含まれていた。また、28 年度はばいじんであり、また、溶出試験の部分が追加されていることから溶液組成は大きく異なる。また、六価クロム濃度は、今年度の添加濃度は 0.0200 mg/L であるが、平成 9 年度は 0.070mg/L および 28 年度は溶出試験条件ではあるが 0.183 mg/L であり、これらと比較すると約 1/3 倍および約 1/10 倍と低濃度であった。結果として、今年度の室間精度 CV は、添加濃度が低いにもかかわらず 7%台であり、平成 9 年度は 12.2%、28 年度は 50.5%と比較して低減された。また、平均値は、平成 9 年度と比較すると添加濃度に近い値となっていたが、これは分析技術や装置が向上したことも考えられるが、平成 9 年度の平均値は小さい値となっているのは、塩化物イオンなど共存物質による水試料中の六価クロムの還元などによる損失の可能性もあるかもしれない。棄却率は、今年度は 7.6%(回答数 383)で、平成 9 年度は 6.3%とほぼ同じで、28 年度(回答数 210、18.1%)と比較すると小さくなった。しかし、今年度と H28 年度との比較は試料条件や分析条件が異なるため直接的な比較評価は困難である。分析方法は、今年度はジフェニルカルバジド法の回答数の割合が最も多かったが、平成 9 年度も同様に 78%であった。次いで電気加熱原子吸光法、フレイム原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分

析法であった。今年度は濃度が低いためか、ICP 質量分析法の回答数が増加する一方、原子吸光法の回答が減少した。また、H28 年度は測定対象が共存物質が多いばいじん試料溶出液であったためか、ICP 発光分光分析法が最も多く、次いでジフェニルカルバジド法が多かった。

(e) 総括評価・今後の課題

今年度の試料条件は、六価クロム濃度は改正された環境基準に準じた添加濃度が低い試料であった。しかし、共存物質は炭酸塩のみであったこともあり、良好な結果で全体の平均値は添加濃度に近い値が得られた。

棄却理由については、分析手法の種類に拠らず共通したものは、不適切な検量線範囲、希釈率計算ミスなどがあった。また、分析方法別では、ジフェニルカルバジド法は、対照液の調製不良や取違い、50mm セルの取り扱い不慣れ、妨害成分除去処理の不良などがあった。原子吸光分析法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法は、鉄共沈操作の不良が見られ、ICP 発光分光分析法および ICP 質量分析法では、クロムおよび内標準元素測定のドリフト(室内精度による棄却の原因でもある)、および絶対検量線法による定量法などがあった。「ND」等の棄却は参加機関の既定の定量下限値の濃度であるため報告無しとなるケースがあった。

棄却後のデータで分析手法別で見ると、平均値については ICP 発光分光分析法が少し小さい値であった。定量方法を確認すると絶対検量線法の方が内標準法より小さくなっているが、絶対検量線法の 4 機関のすべてではなく内 2 機関が特に小さい値であるために平均値が小さい値となっていることから、ICP 発光分析時のマトリックス影響が因子ではなく他の原因、前処理の鉄共沈操作と硝酸による煮沸操作が不良でクロムが一部損失した可能性、また、定量の部分でも空試験値が大きい、さらにこれらの複合の要因が重なっている可能性もあると思われる。ICP 発光分光分析法に限らず六価クロムの分析法は前処理と定量分析が組み合わさった方法であるため原因を特定することは困難であるが、今回のような濃度が低い試料では一つでも操作が不良であると定量値に影響することは留意すべき点である。なお、ICP 発光分光分析法の内標準法でも添加濃度と比較してやや小さい値となっているが、これも上記の前処理による損失、定量部分の検量線上限濃度が高過ぎるなど不適切な検量線範囲の可能性があらわれる。

前処理については、六価クロムの分離操作は、分離操作無しの方が鉄共沈操作有および硫酸アルミニウム共沈操作有よりもわずかに平均値が大きく、添加濃度に近かった。今回の試料条件では三価クロムや共存重金属はほとんど存在せず分離操作の効果はほとんどなく操作自身による損失の影響が現れているのみだが、測定影響が大きい試料は分離操作が必須となる。また、もう一つの前処理である酸による煮沸や分解では、平均値は硝酸による煮沸の場合がやや小さくクロムの損失の可能性もあるが、ICP 発光分光分析法の平均値が特に小さくなっており、原因は上記の通り定量下限値が大きい機関によるためと思われる。

過去の類似の調査と比較して、今年度は添加濃度が低いにも関わらず平均値が添加濃度に近くなり、室間精度 CV も小さい傾向であった。これは分析技術や装置の向上だけでなく、試料の六価クロムの価数変化がほとんどなく安定であったことも寄与している可能性があると思われる。また、最も回答数が多いジフェニルカルバジド法については 50mm セルなど高感度化対策も実施されていた機関が大部分であったこともあり棄却率は小さく、また、棄却後の平均値は添加濃度に近いなど、今回の濃度条件では長い測定セルの有効性が示された。しか

し、実際の試料条件は六価クロムだけでなく三価クロムも共存する場合もあるので、三価クロムの影響を除くため、ジフェニルカルバジド法では対照試料の調製を、原子スペクトル法では共沈除去操作を各々確実に行う必要がある。また、ジフェニルカルバジド法はこれ以外にも妨害金属の除去や試料自身の発色の補正除去も行う必要がある。さらに今回の濃度が低い試料条件では吸光度測定値が小さく有効桁数が二桁となった回答も散見され、今回のような高精度の分析値では影響が生じる可能性があるかも知れない。この他として、各分析方法に共通しているが、環境基準を指標とした低濃度の六価クロムの管理を想定した場合、分析定量法下限(MLOQ)が 1/2 濃度相当の 0.01 mg/L 未満の回答数は 87%、1/4 濃度相当の 0.005 mg/L 未満の回答数は 70%であり、より一層の分析条件及び分析法の整備が進むことを期待したい。液体クロマトグラフ ICP 質量分析法は JIS K 0102 の 2019 年の改正で追加された分析法で今回の調査では回答は無かったが、キレート処理と液体クロマトグラフ ICP 質量分析法で六価クロムと三価クロムを同時に簡便かつ高感度分析し、上記の測定干渉や前処理操作を軽減できる部分もある。また、工場排水など共存物質が多い試料でも適用可能であるため、今後環境水などでの実証が進むことを期待したい。

(2) カドミウム

(a) 全体的な傾向

回答数は 381 であった。棄却数は 33 回答、棄却率は 8.66%であった。棄却の内訳は、「ND 等」は 1 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 19 回答（小さい値 6 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 13 回答であった。分析方法別では、電気加熱原子吸光法が 37 回答で棄却率が 30%、フレイム原子吸光法が 2 回答で棄却率が 50%と大きく、ICP 発光分光分析法は 71 回答で棄却率は 17%、ICP 質量分析法は 271 回答で棄却率は 3%と最も小さかった。

外れ値等棄却後の 348 回答の平均値は 0.00287 mg/L で、添加濃度 (0.00300 mg/L) に近く、室内精度 CV は 7.21 %であった。回答のヒストグラムは平均値をピークとしたシャープな山型で、また、Grubbs の検定の上限値と下限値の比率は 1.8 倍で、おおむね良好な精度が得られていた。外れ値等棄却後の分析方法是、電気加熱原子吸光法が 26 回答、ICP 発光分光分析法が 59 回答、ICP 質量分析法が 262 回答、フレイム原子吸光法が 1 回答だった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

「ND 等」として棄却された 1 回答については、試料の希釈率が大きいことと検量線範囲が定量範囲外であることが原因の一つと思われる。

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 6 回答については、共通の原因として検量線範囲が不適切(上限値が大きすぎる、下限値付近での定量など)があった。分析方法別では、ICP 発光分光分析法は標準添加法の直線性が低い、電気加熱原子吸光法は前処理の溶媒抽出等の分離濃縮操作が不足している、などがあった。

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、共通の原因としては、上記のような検量線範囲が不適切、希釈操作の不備、装置の整備不良、などがあった。分析方法別では、電気加熱原子吸光法は前処理のキレート樹脂を用いた分離濃縮後の測定時の再希釈による影響が見られた。ICP 発光分光分析法は前処理による分離濃縮を行わないで定量下限値が大きい回答があった。

室内精度 CV が大きいため棄却された 13 回答については、機器の整備不良や前処理の溶媒抽出等の操作のばらつきがあった。

表 2-2-1-2(1)棄却されたデータの個別の原因・理由 (カドミウム)

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	ND 等	2	分析機器メーカーの点検及び教示をいただいたが原因が不明	原因の推定は難しいが、報告値データからは、ICP 発光分析時の希釈率が高いことと、検量線範囲が定量範囲外であることが原因の可能性があるとと思われる。
B	Grubbs 小	2	その他	原因の推定は難しいが、報告値データからは、検量線上限濃度が高すぎる条件が原因の可能性があるとと思われる。
C	Grubbs 小	3	普段の業務の報告では小数点第 3 位までの報告を行っているため、0.002 と報告した。小数点第 4 位までの報告の場合、0.0022 となる。	回答の通り、報告値の桁数が原因の一つと思われるが、その他として検量線下限付近で定量しているので定量に影響が無い確認する良いと思われる。
D	Grubbs 小	2	検量線の濃度範囲が、試料に	回答の通り検量線上限値が高すぎる条件で定

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
			対して高濃度だった	量していることが原因の可能性があると思わ れる。
E	Grubbs 小	2	分析機器の調整不足	報告値データからは、範囲下限付近で定量し ていることが原因の可能性があると思われ る。
F	Grubbs 小	2	今回、標準添加法により分析 を行った。検量線を見ると直 線性が低く、それが原因で検 体のカドミウム濃度の計算値 がブレたのだと推測した。	回答の通り検量線の直線性が低いことが原因 と考えられる。クロムの添加濃度および添加 容量の確認を行ってほしい。添加容量が多い と試料が希釈され過ぎて無添加試料と共存物 質濃度の差が大きくなることもある。
G	Grubbs 小	1	Cd の定量下限を 0.01mg/L と して管理しており、定量性能 が不足している。	回答の通りと思われる。この他に準備操作の 前処理時の希釈倍率が高いので影響が無いか 確認してほしい。
H	Grubbs 大	1	回答無し	回答が無く、報告値データの一部が無いため 推定が困難であるが、キレート樹脂で濃縮後 の測定時に希釈しており濃縮効果が少ないこ とと、検量線下限値付近での定量が原因の可 能性があると思われる。
I	Grubbs 大 室内精度	1	その他	報告値データの一部が無いため推定が困難で あるが、定量下限値が大きく、また、検量線 下限値付近での定量が原因の可能性があると思 われる。
J	Grubbs 大	1	前処理後試料原液が検量線最 大値を超過していたため、4 倍希釈液を調製し再測定し た。原液の Cd 算出値は 0.00357mg/L (n=1) と調査結果 最大値以下であったが、4 倍 希釈液の Cd 算出値は平均 0.00435mg/L (n=3) と外れ値と なったため、希釈時の操作不 備が考えられる。	回答から希釈時の操作の不備の可能性がある と思われる。
K	Grubbs 大	3	結果の報告（記載間違い）	希釈倍率計算の誤りと思われる。
L	Grubbs 大	2	高塩濃度下における重金属分 析については感度の落ちる高 塩用トーチを用いているが、 感度を担保するための超音波 ネブライザーを用いることが できず定量下限値付近では十 分に感度が得られていないま ま測定してしまった。	回答の通り、定量下限値付近の定量を行った ことが原因と考えられる。また、溶媒抽出等 の前処理で分離濃縮も検討されるとのことで 比較してほしい。
M	Grubbs 大	2	ICP-OES のレンズが、高塩濃 度の試料を測定していたこと により汚染されていた。後の 保守点検により汚染が判明し たため、洗浄をしたところ強 度が回復した。	回答及び空試験値から装置の不整備の可能性 がある。検量線上限濃度が高すぎることも原 因の可能性があると思われる。
N	Grubbs 大 室内精度	4	回答無し	回答が無いのと報告値データの一部が無いた め推定が困難であるが、検量線下限値以下で 定量していることが原因の可能性があると思 われる。
O	Grubbs 大	3	原因が特定できていないた め、現時点で不明	報告値データの一部が無いため推定が困難で あるが、検量線上限濃度が高すぎるものが原 因の可能性があると思われる。

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
P	Grubbs 大	2	共存物質により干渉を受け、 内部標準物質の強度が下がり、 結果として対象成分濃度が 大きく出てしまった。	低倍率希釈条件の測定であるため、分析装置 の条件によっては内標準法で補正できない部 分もあるかもしれないが、その他に定量下限 値近くでの定量であることも影響しているか もしれない。その場合は前処理の溶媒抽出な どで分離濃縮を検討いただければと思いま す。
Q	Grubbs 大	3	内標準の感度異常	低倍率希釈条件測定であるため、分析装置の 条件によっては内標準法で補正できない部分 もあるかもしれないが、その他として検量線 上限濃度が高すぎることも原因の可能性があ ると思われる。
R	Grubbs 大	2	回答無し	回答が無いので推定は難しいが、報告値デー タからは ICP 発光分光分析法の測定波長 (228.5nm) ではベースラインのノイズの影響 が大きい濃度域での測定条件となっている可 能性があると思われる。
S	Grubbs 大	3	濃度の算出（計算間違い）	回答の通り、計算の確認は行っていただきたい。
T	Grubbs 大	1	蒸留水に標準液を添加した試 料を測定した場合において も、大きい値が検出された。 検量線範囲が不適切だったか 機器の調整不足の可能性があ る。	回答のように検量線範囲が原因の可能性があ る。検量線下限値以下で定量を行っているこ とも原因の可能性はある。
U	室内精度	1	内標準物質として採用した In の強度がばらついてい た。	回答のように内標準物質の測定強度のばらつ きとともに対象元素の測定強度のばらつきも 少し大きく、機器の状態不良も可能性があ ると思われる。
V	室内精度	3	オートサンプラーの繰り返し 性、または共存物質の影響に よる機器の応答値に問題があ った可能性があるが、不確か である。	回答のオートサンプラーなど機器の状態不良 に起因する対象元素の測定強度のばらつきが 原因の可能性があると思われる。
W	室内精度	3	その他	原因の推定が困難であるが、機器の状態不良 や前試料残留の可能性があると思われる。
X	室内精度	1	検量線の濃度範囲が広すぎま した。	回答のように検量線上限濃度が高すぎるこ と他に、内標準元素の測定強度のばらつきも 大きいことから、機器の状態不良の可能性 があると思われる。
Y	室内精度	4	試料導入時の内標準物質の強 度にバラツキがあった。	回答のように内標準元素の測定強度のばらつ きが大きく、機器の状態不良の可能性があ ると思われる。
Z	室内精度	3	グラフアイトチューブの劣化 が原因と考えられる。	回答のように機器の状態不良の可能性があ ると思われる。
AA	室内精度	2	回答無し	回答が無く原因の推定が困難であるが、機器 の状態不良や前試料残留の可能性があると 思われる。
AB	室内精度	1	その他	原因の推定が困難であるが、機器の状態不良 や前試料残留の可能性があると思われる。
AC	室内精度	1	分析方法が不適当	原因の推定が困難であるが、機器の状態不良 の可能性があると思われる。キレート樹脂に よる分離濃縮を検討されるようで行ってほ 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
AD	室内精度	1	n=3 それぞれ溶媒抽出し、分 析した結果	回答のように溶媒抽出のばらつきの可能性が あると思われる。
AE	室内精度	1	高濃度の標準液を測定後、洗 浄が十分でなかったため、試 料測定時に汚染があったと考 えられます。	回答の通りと思われるが、その他に応答値の 桁数が2桁のため今回の調査の場合は桁数が 足りないようにも思われる。
AF	室内精度	2	その他	回答が無く原因の推定が困難であるが、絶対 検量線法を用いているためばらついた可能性 もあると思われる。
AG	室内精度	2	検量線用標準試料の数が少な かった（合計3点）	回答の通り少ない検量線点数は定量値の正確 さへ影響を与えられる。この他に機器 の状態不良や前試料残留の可能性もあるかも しれない。

*：1. 電気加熱原子吸光法、2. ICP 発光分光分析法、3. ICP 質量分析法、4. フレーム原子吸光法

（c）要因別の解析

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

平均値は、各認証等の取得の有無の水準間で有意差が見られなかった。室間精度 CV につい
ては、ISO 9001～9003、ISO/IEC17025、および MLAP は取得有の方が小さい傾向が見られ精度
管理は良好であった。一方、品質マネジメントシステム (QMS) の構築の有無の水準間に違いは
見られなかった。

2) 担当者の経験度及び結果の確認

分析主担当者の経験年数、実績、分析(主)担当者以外の分析結果の確認については、平均
値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。水質中の重金属類の経験は平均値及
び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったが、土壌中および廃棄物の重金属類の経験
は有りの方が室間精度 CV は小さく良好であった。

3) 分析に要した日数、分析試料保存日数

分析に要した日数は約 76%が 7 日未満で分析を完了し、平均値及び室間精度 CV は水準間に
有意差が見られなかった。分析開始までの試料保存日数については、室間精度 CV は 7 以上 14
日未満の水準が最も小さかったが、平均値は水準間に有意差が見られなかった。

4) 分析方法

ICP 質量分析法が 262 回答と約 75%で、次いで ICP 発光分光分析法が 59 回答で約 17%、電
気加熱原子吸光法が 26 回答、フレーム原子吸光法が 1 回答で原子吸光法としては約 8%であっ
た。フレーム原子吸光法の 1 回答を除くと、平均値は分析方法間でわずかな違いだが、ICP 発
光分光分析法が電気加熱原子吸光法や ICP 質量分析法よりもわずかに大きく、この 3 つの方
法の中では添加濃度に最も近い値であった。また、室間精度 CV は ICP 質量分析法が最も小さ
く 5.78%、次いで ICP 発光分光分析法は 9.69%、電気加熱原子吸光法は 12.3%と大きくなっ
た。

5) 使用した水

超純水が最も多く約 86%使用されていた。室間精度 CV は使用した水の種類によって明確な違いがなかった。平均値は超純水が大きく添加濃度により近い値であった一方、蒸留水はより小さい値となった。これは蒸留水を用いた機関の中で分析値が著しく小さい機関があることが原因の一つで、空試験値が大きく使用した水の純度管理が不十分の可能性もあると思われる。また、そのほかにも、使用した水の管理ではなく、空試験値は小さいが前処理無しや絶対検量線法を用いたなど定量分析条件の不整備が原因となった可能性がある。

6) 試料の保存状況

試料の保存は冷暗所保存され、その温度のほとんどが 6℃未満であった。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

7) 準備操作(前処理)

前処理操作は、硝酸酸性で煮沸および硝酸分解が合わせて約 69%と最も多かったが、次いで、前処理操作無しが約 27%であった。平均値は水準間に有意差が見られなかったが、室間精度 CV は前処理有りが前処理無しよりも大きく、前処理操作由来のばらつきが加わっていると思われる。今回の試料条件では前処理操作の効果は大きくはないが、共存物質による測定影響が大きい場合は前処理操作を行うべきである。希釈試料分取量は、室間精度 CV は 20 mL 未満の方が 20 mL 以上の水準よりも小さかったが、これは前処理操作無しの回答数の割合が多く室間精度 CV が小さくなったのが要因の一つと考えられる。前処理後の定容量は、精度の違いは水準間で見られているが、容量の増減に相応する傾向は見られず、10 以上 20 未満および 20 以上 50 未満の特定的水準が大きくなっている。これは、特定の数機関が著しく小さい分析値で空試験値が大きい、検量線上限付近での定量など定容量の場合と異なる原因によって生じた可能性がある。ろ過操作は無しの回答数が多かった。また、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

8) 準備操作(溶媒抽出等)

溶媒抽出等の分離濃縮操作は、実施しなかった回答数が最も多く約 68%、次いでキレート樹脂による分離約 21%、溶媒抽出 11%であった。室間精度 CV は操作実施したほうが小さく、また、溶媒抽出の方がキレート樹脂法よりもより小さかった。平均値の偏りは明確ではないが、操作実施したほうがわずかに大きく添加濃度に近いものであった。溶媒抽出は酢酸ブチルと MTBK がほとんどで平均値が添加濃度に極めて近く、また、室間精度 CV も小さかった。キレート剤は DDTC がほとんどであった。抽出回数は偏りや制度の違いは水準間に見られなかった。キレート樹脂による分離については、固相の形状はカートリッジ型がディスク型よりも多く使用されていた。ディスク型は室間精度 CV が大きく、平均値も小さい傾向にあった。試料液の pH、試料液の流下方法、流下速度、溶出溶媒濃度、溶出回数、溶出合計量については、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。また、最終の定容量、液性、希釈倍率についても同様に平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

9) 各分析方法の分析条件

電気加熱原子吸光法については、注入量は 20 以上 50 μ L 未満の方が 20 μ L 未満よりも室間精度 CV が大きく、平均値もわずかに小さくなった。試料量は装置や試料条件によるが定量可能

であれば少量で導入したほうが良いと思われる。また、モディファイヤーはパラジウムが最も多く、バックグラウンド補正は偏光ゼーマンが最も多かった。

ICP 発光分光分析法は、光観測方式は軸方向の方が多く、また、横方向よりも平均値がわずかに小さく、室間精度 CV もわずかに大きかった。超音波ネブライザー使用すると、平均値は大きく添加濃度に近づき、室間精度 CV も小さくなった。測定波長は 214.4 nm が最も多かった。平均値は水準間で有意差が見られなかったが、室間精度 CV は 228.8 nm が非常に大きな値となった。定量下限値付近での定量が原因の可能性がある。装置メモリー低減対策は有りの方が平均値が大きく添加濃度に近づき、また室間精度 CV も小さくなった。メモリー低減方法は、室間精度 CV は酸と超純水による洗浄がもっとも小さく、次いで酸による洗浄であった。内標準物質は、イットリウムが最も多かった。平均値の明確な偏りは水準間では見られなかったが、インジウム、イッテルビウムは平均値がわずかに大きく添加濃度に近いものであった一方、イットリウムおよび使用しないがわずかに小さかった。また、使用しないが室間精度 CV が大きかった。

ICP 質量分析法については、試験液の希釈倍率において倍率 1 倍が最も多く、平均値は希釈倍率が低いほど小さくなる傾向があった。また、室間精度 CV は希釈倍率が低いほど、おおむね大きくなる傾向にあった。コリジョン・リアクションセルとヘリウムガスはほとんど用いていた。使用ガス流量は多い方が平均値は大きくなり添加濃度に近づいた。スペクトル干渉の補正式は無しの方が室間精度 CV が大きかった。超音波ネブライザー使用の有無、チャンバー材質、積分時間、装置メモリー低減対策の有無、低減対策方法の種類、質量数(m/z)は、偏りおよび精度の違いは水準間に見られなかった。内標準物質は、インジウムが最も多く、次いでイットリウム、ロジウムであった。ICP 質量分析法は内標準法が最も多いが、平均値は小さく添加濃度から離れた値となった。これは、内標準元素の種類によって分析値が変化し、ロジウムやタリウムは平均値は添加濃度に近いものであったが、イットリウム、インジウム、テルル、ガリウムの時に小さい値であった。

10) 標準原液

室間精度 CV は保証期間超過の方が期間内より大きかった。標準原液は保証期間内のものを使用し、検量線液は調製後に速やかに使用したほうが良い。

11) 定量方法

内標準法が最も回答数が多く(295 回答)、その内訳は ICP 質量分析法(251 回答)および ICP 発光分光分析法(44 回答)であった。次いで絶対検量線法は 28 回答で、内訳は電気加熱原子吸光法(11 回答)、ICP 発光分光分析法(8 回答)、ICP 質量分析法(8 回答)であった。この他に標準添加法が 23 回答で、電気加熱原子吸光法(15 回答)、および ICP 発光分光分析法(6 回答)、ICP 質量分析法(2 回答)であった。平均値は、標準添加法が最も添加濃度に近く、絶対検量線法および内標準法は小さかった。室間精度 CV は内標準法が最も小さく、次いで標準添加法、絶対検量線法の順で大きくなった。分析方法別では、電気加熱原子吸光法は、平均値は絶対検量線法が著しく小さく(0.00266 mg/L)、一方、標準添加法は添加濃度に非常に近い値となった。また、室間精度 CV は絶対検量線法が標準添加法よりも大きかった。ICP 発光分光分析法は、平均値は絶対検量線法が著しく小さく(0.00264 mg/L)、標準添加法は添加濃度を少し

超えた値となり、内標準法は添加濃度に近い値となった。室間精度 CV は標準添加法が最も小さく、次いで内標準法、絶対検量線法の順であった。ICP 質量分析法については、絶対検量線法および標準添加法は添加濃度に近い値であったが、最も回答数が多い内標準法は平均値が小さく添加濃度よりも少し小さい値であった。これは、上記の通り内標準元素の種類によって分析値に与える影響があり、ロジウムやタリウムでは平均値は添加濃度に近いものであったが、イットリウム、インジウム、テルル、ガリウムの時に小さい値となっていたためである。室間精度 CV は絶対検量線法が内標準法より大きくなった。

12) 検量線・定量条件

空試験応答値/試料応答値について、0.02 以上の範囲で室間精度 CV は大きくなる。また、室間精度 CV は試料応答値/検量線最高濃度応答値が 0.5 以上 1 未満の水準で大きくなり、1 以上では平均値が小さく添加濃度から離れて行く。検量線の下限および上限付近での定量は避けるべきである。分析法定量下限値は、添加濃度 0.003 mg/L より小さいとした回答数は約 95%で、分析条件を整備できれば定量が十分な可能であったと考えられた。

(d) 過去の結果との比較

表2-2-1-2(2) 過去の結果との比較

年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD(mg/L)	CV%	
H17	模擬水質	408	0.00271	0.000365	13.5	0.0028
H25	模擬水質	373	0.00237	0.00031	13.1	0.0025
H30	模擬排水	356	0.00478	0.000412	8.62	0.0050
R04	模擬水質	348	0.00287	0.000207	7.21	0.00300

過去の類似の調査は、平成17 年度（模擬水質）、平成25 年度（模擬水質）、平成30年度（模擬排水）で実施されている。試料条件については、今年度のカドミウムの添加濃度は0.003 mg/Lと17、25年度とほぼ同等で、30年度の0.6倍程度である。共存物質濃度は、今年度は塩化ナトリウム等の塩類が海水濃度の1/10程度で（例：NaCl 2350 mg/L）で、25、30年度とほぼ同じレベルで、17年度（塩化ナトリウム15 mg/L）の約150 倍程度であった。結果として、室間精度CVは、今年度は7%台で経年で小さくなり良好な結果であった。添加濃度と平均値との比率は0.957 で、カドミウム濃度がほぼ同等でマトリックス濃度が同等であった25 年度(0.948)よりは大きくなり改善された。また、30年度の結果(0.956)と比較するとカドミウム濃度が0.6倍と低くなったにも関わらずほぼ同等の比率で、マトリックス濃度/カドミウム濃度の比率が上がっても良好な結果が得られた。一方、マトリックスの少ない平成17 年度(0.968)に比べるとわずかに小さく、マトリックスによる測定影響は残っていると思われる。棄却率は、今年度は8.7%(回答数381)で、過去の17年度(回答数431、5.3%)、平成25 年度(回答数399、6.5%)、平成30年度(回答数387、8.0%)と比較してやや大きくなった。一方、Grubbs の検定での限界値の上限値/下限値の比率今年度は1.8倍で、30年度の2.0倍、25年度の3.0倍、17年

度の3.1倍より小さかった。また、室内精度CVの上限値も今年度が7.21%と過去の調査と比較して最も小さかった。以上のことから今年度の棄却率は大きくなったが、精度の向上が見られたためと考えられた。この原因は分析の技術と知識の蓄積の結果とも考えられるが、分析方法について溶媒抽出等の準備操作を省略できる高感度なICP質量分析法の割合が30年度よりも増加している面もあるかもしれない。

(e) 総括評価・今後の課題

今年度のカドミウムの添加濃度は0.003mg/Lと小さく、共存物質濃度は塩化ナトリウム等の塩類が海水の1/10程度と高いものであったが、過去の類似の条件の調査結果と比較して平均値は添加濃度に近くなっており、また、室間精度CVも最も小さく良好な結果が得られた。これはICP質量分析法の回答数の割合が増えており、定量下限値が小さいためマトリックスの影響を軽減できる希釈を行うことが可能で、また、内標準法を利用できるためと思われる。ICP質量分析法の平均値は絶対検量線法、標準添加法はほとんど同じで添加濃度に近いものであったが、イットリウムなど一部の内標準元素を用いた内標準法は小さい値となっており、マトリックスの影響が大きい今回のような試料条件では元素の選択が重要である。

電気加熱原子吸光光度法は、絶対検量線法では平均値が小さくなる傾向で、マトリックスの影響を補正する標準添加法は良い結果が得られた。ICP発光分光分析法も絶対検量線法は平均値が小さくなり、標準添加法、内標準法は良い結果が得られた。この原因は、電気加熱原子吸光光度法およびICP発光分光分析法はICP質量分析法と比較して定量下限値が大きい機関の割合が大きく、今回のカドミウム濃度レベルでは試料の希釈率も制限されるためマトリックスの影響が大きいと思われる。これらのマトリックスの影響の低減のためには、標準添加法や前処理の溶媒抽出法やキレート樹脂法といった分離濃縮操作が有効である。

室間精度CVについては絶対検量線法が大きかった。これは試料の希釈率が低い場合は分析条件によっては安定した試料導入や測定が損なわれ、試料の履歴が残るなどの問題が起こるため、上記の前処理を行うか定量可能な限り希釈する方が良いと思われる。この他に分析に悪影響を与えるものとして、分析手法の種類によらず不適切な検量線範囲の使用があった。検量線下限値付近での定量や検量線上限濃度が高すぎるなどである。また、ICP発光分光分析法やICP質量分析法において装置の試料導入部などの整備不良と思われるカドミウムや内標準元素の検出強度が不安定となっていた。装置性能を十分に発揮させるために留意してほしい。

(3) 鉛

(a) 全体的な傾向

回答数は 383 と砒素に次ぐ回答数であった。「ND 等」及び分析回数 3 回未満は 0 回答であった。Grubbs の検定による外れ値は 27 回答（小さい値 10 回答、大きい値 17 回答）、3 回の室内精度 CV が Grubbs の検定による外れ値を棄却した後の室間精度 CV (8.89%) より大きいことによる外れ値は 5 回答であり、全体の棄却率は 8.36%であった。

外れ値等棄却後の 351 回答の平均値は 0.00950 mg/L、室間精度 CV は 8.89 %であった。回答のヒストグラムは平均値を中心としたきれいな山形を描いており、相対値 0.85~1.15 の範囲に約 90%の値が入っていた。

分析法は、フレイム原子吸光法が 4 回答で棄却なし、電気加熱原子吸光法が 36 回答で棄却されたのが 8 回答（小さい値 4、大きい値 3、室内精度大 1）で棄却率が 22.2%と一番大きく、ICP 発光分光分析法が 71 回答で棄却されたのが 13 回答（小さい値 6、大きい値 5、室内精度大 2）で棄却率 18.3%、ICP 質量分析法が 272 で棄却されたのが 11 回答（大きい値 9、室内精度大 2）で棄却率 4.0%だった。回答数が 384 とほぼ同じだった前回（平成 30 年度）と比較して、フレイム原子吸光法及び ICP 発光分光分析法の回答数が減少し、ICP 質量分析法の回答数が増加している。外れ値等棄却後の平均値は、電気加熱原子吸光法 (0.00100 mg/L) が最も大きな値、フレイム原子吸光法 (0.00917 mg/L) が最も小さな値であったが、有意差は電気加熱原子吸光法と ICP 発光分光分析法 (0.00926 mg/L) または ICP 質量分析法 (0.00951 mg/L) の間で見られた。室間精度 CV は ICP 質量分析法 (7.73%) と最も小さく、その他 3 つの分析法との間に有意差が見られた。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 10 回答の内訳は、マトリックス分離操作を行わず、絶対検量線法で定量したことによるとみられるものが 8 回答、計算ミスによるとみられるものが 1 回答、不適切な検量線で定量したことによるとみられるものが 1 回答だった。

Grubbs の検定で大きい値として棄却された 17 回答の内訳は、計算ミスによるとみられるものが 3 回答、不適切な検量線の使用によるとみられるものが 2 回答、その他機器の調整不足によるとみられるものなど 2 回答、原因不明が 10 回答だった。

室内精度 CV が大きいと棄却された 5 回答の内訳は、装置の感度不足によるとみられるものが 1 回答、高濃度標準液測定後の洗浄不足によるとみられるものが 1 回答、その他希釈などの操作に問題があったとみられるものが 3 回答だった。

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 室内精度	2	分析方法が不適当であり、分解操作等 前処理が適切に行えていないと推測	分析結果報告書から、マトリックスの分 離操作を行わず、さらに絶対検量線法で 測定していたため、マトリックスの影響 を受けたことが原因の一つと考えられ る。また、確認試料の回収率が検量線作 成時の 8 割程度と低かったにもかかわらず、分析条件を見直し再測定を実施する などの対応を行わなかったことも原因の 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
B	Grubbs 小	2	分析機器の調整不足であり、グラフアイ トチューブの劣化が原因と推測	分析結果報告書から、マトリックスの分 離操作を行わないまま、モディファイア ーの添加なく、絶対検量線法で測定して いたことが原因と考えられる。また、試 料の注入量が、一般的な注入量と比べて 多いことも原因の一つと考えられる。
C	Grubbs 小	3	不明	分析結果報告書から、マトリックスの分 離操作を行わないまま 20 倍濃縮し、絶対 検量線法で測定したことが原因の一つと 考えられる。
D	Grubbs 小 室内精度	3	試料濃縮による共存物質の影響および 感度不足による信号強度の低下と推測	分析結果報告書から、マトリックスの分 離操作を行わないまま 5 倍濃縮し、絶対 検量線法で測定したことが原因の一つと 考えられる。また、測定順に試料の感度 が低下していることから、試料間の洗浄 が完全にできずに残ったマトリックスの 影響を受け、信号強度が低下した可能性 も考えられる。
E	Grubbs 小	2	原子吸光測定時の希釈倍数の計算ミス と推測	計算過程はわからないが、添付資料か ら、測定時の 2 倍希釈が計算に含まれな かった可能性が考えられる。
F	Grubbs 小 室内精度	3	回答無し	添付資料において、検量線最低濃度 (0.005 mg/L) の再計算値が-0.0006 mg/L となっていることから、検量線がき ちんと作成できていないことが原因の一 つと考えられる。
G	Grubbs 小	3	共通試料 1-2 は海水成分を含んでいた が、前処理を硝酸による分解のみで共 存物質の処理が不十分であったと推測	分析結果報告書と添付資料から、マトリ ックスの分離操作を行わないまま 5 倍濃 縮し、絶対検量線法で測定したことが原 因の一つと考えられる。
H	Grubbs 小	3	不明	分析結果報告書と添付資料から、マトリ ックスの分離操作を行わないまま 10 倍濃 縮し、絶対検量線法で測定したことが原 因の一つと考えられる。
I	Grubbs 小	3	分析機器の調整不足と推測	分析結果報告書と添付資料から、マトリ ックスの分離操作を行わないまま 10 倍濃 縮し、絶対検量線法で測定したことが原 因の一つと考えられる。
J	Grubbs 小	2	分析方法が不适当であり、硝酸は添加 していたが、0.5%リン酸アンモニウ ムは添加していなかったと推測	分析結果報告書から、配布試料の希釈操 作やマトリックスの分離操作を行わない まま、モディファイアーの添加なく、絶 対検量線法で測定していたことが原因の 一つと考えられる。
K	Grubbs 大	2	回答無し	分析結果報告書からは分析過程に不備は 認められず、原因は不明である。
L	Grubbs 大	3	配布試料の濃度を報告したため	分析結果報告書に記載された資料の応答 値は検量線最低濃度 (0.01 mg/L) と同程 度であった。準備操作後の試料の試験液 の希釈倍率に 10 と記入されており、この 記載ミスから 10 倍になった報告値が、複 数人によるチェックでも見逃された可能

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
				性がある。
M	Grubbs 大 室内精度	3	環境基準ではなく排水基準に準じた検 量線を使用して測定しており、今回の 測定に使用する検量線としては不適当 であったと思われるが、対象の濃度は ICP 発光分光による測定ではかなり厳 しいと考えている	分析結果報告書から、分離濃縮操作を行 っていないかったことと、今回の測定対象 に見合わない検量線を使用していたこと が原因の一つと考えられる。今回は、ICP 発光分光分析法でそのまま測定するには 厳しい濃度ではあったが、適切な濃縮操 作を行えば問題のなく測定が可能であっ た。
N	Grubbs 大	4	試料に海水成分を含んでいるため、前 処理にキレートディスク濃縮が必要で あることは認識していたが、当県は海 を有していないため用意がなく、実施 できなかったためと推測	分析結果報告書から、測定前に 20 倍希釈 を実施し、さらにコリジョンセルを使用 していることから、マトリックスの影響 はほぼなかったと考えられる。分析過程 では問題は見られず、原因は不明であ る。
O	Grubbs 大	4	不明	分析結果報告書から、分析過程で問題は 見られず、原因は不明である。
P	Grubbs 大	4	結果の報告（記載間違い）である	分析結果報告書及び添付資料から、最初 の希釈を計算に含めた可能性がある。
Q	Grubbs 大 室内精度	4	試料調製から前処理の間に、何らかの 原因により試料が Pb による汚染を受 けたのだと推測	分析結果報告書から、分析過程に不備は 認められず、原因は不明である。添加し た内標準の強度変動も見られるが、回答 のとおり前処理中などに何らかの汚染を 受けた可能性も考えられる。
R	Grubbs 大	4	最初の 10 倍希釈時（5 mL を 50 mL に 希釈）に使用したガラス製ホールピペ ットについて、酸洗いを行っていない ためにコンタミしたと考えられる。他 に、希釈容器は P P 製チューブを使 い、空試験（ブランク試料）は超純水 使用でコンタミがなかったものの、容 器由来のコンタミも考えられる。	分析結果報告書からは、分析過程に不備 は認められないことから、回答のように 何らかのコンタミがあった可能性が考 えられる。
S	Grubbs 大	3	標準添加法の検量線作成時、バックグ ラウンド補正を行っていないかった	分析結果報告書からは確認できないが、 回答どおりとすれば、それが原因の一つ と考えられる。
T	Grubbs 大	2	不明	分析結果報告書及び添付資料からは、報 告値が大きくなる操作は見られず、原因 は不明である。
U	Grubbs 大	3	共存物質により干渉を受け、内部標準 物質の強度が下がり、結果として対象 成分濃度が高く出てしまった。	分析結果報告書では内標準法を使用とな っていたが、添付資料を確認すると内標 準物質の測定は実施していたものの、絶 対検量線法で濃度を算出した可能性があ る。再計算結果は、約 0.02 mg/L と平均 値の 2 倍になっており、報告書にはない 希釈濃縮操作の実施や標準液の調製ミス など、他にも原因があると考えられる。
V	Grubbs 大 室内精度	4	回答無し	分析結果報告書には分析条件等の記載が なく、原因は不明である。
W	Grubbs 大	3	回答無し	分析結果報告書では内標準法を使用とな っていたが、添付資料からは絶対検量線

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
				法で定量した可能性が考えられた。検量線及び試料の応答値を内標準物質の応答値で補正し再計算したところ、結果は、約 0.0082 mg/L となった。
X	Grubbs 大	4	濃度の算出（計算間違い）である	分析結果報告書からは、準備操作で何を実施したか全く分からなかったが、試験液の希釈倍率が 10 となっていることから、事前の実施要領の読み込み不足による計算ミスが原因の一つと考えられる。また、測定条件（コリジョンガスの流量、使用する内標準）についても、今回の結果から数値が小さくなる傾向がみられており、原因の一つと考えられる。
Y	Grubbs 大	4	回答なし	分析結果報告書及び添付資料からは、報告値が大きくなる原因と考えられる操作は見られず、不明である。
Z	Grubbs 大	2	蒸留水に標準液を添加した試料を測定した場合においても、大きい値が検出された。検量線範囲が不適切だったか機器の調整不足の可能性はある。	分析結果報告書からは報告値が大きくなる原因と考えられる操作は見られなかった。添付資料ではブランクの吸光度も高く、回答のとおり機器の調整不足も原因の一つと考えられる。
AA	Grubbs 大 室内精度	4	共存物質の影響である	分析結果報告書からは、報告値が大きくなる原因と考えられる操作は見受けられなかった。また、同時に測定しているカドミウム及び砒素の結果は平均値に近い値であること、内標準物質強度の変動は見られないことなどから、分析中のコンタミも原因の一つと考えられる。
AB	室内精度	4	分析機器の調整不足であり、RSD が高かったため、ペリポンプ部の脈動によるものと考えられる。	添付資料では、RSD が大きかった試料も見受けられたが、それが室内精度が大きくなった直接の原因とは考えにくく、同時分析したカドミウム及び砒素の結果も考慮すると試料の希釈操作に何らかの原因があった可能性が考えられる。
AC	室内精度	3	高塩濃度下における重金属分析については感度の落ちる高塩用トーチを用いているが、感度を担保するための超音波ネブライザーを用いることができず定量下限値付近では十分に感度が得られていないまま測定してしまった。	分析結果報告書によると、配布試料を規定どおり希釈したのち、分離濃縮操作ではなくさらに希釈を実施して共存物質の影響を低減しようとしていたことなど、装置の定量範囲に試料濃度を合わせることはできなかったことが原因と考えられる。
AD	室内精度	2	不適切な検量線によるものであり、検量線の直線性が良くなかったと推測	分析結果報告書には原因と考えられる操作は見られなかった。不適切な検量線との回答については、資料の提出がなく判断はできなかった。
AE	室内精度	3	高濃度の標準液を測定後、洗浄が十分でなかったため、試料測定時に汚染があったと考えられます。	添付資料にある 1 回目の試料の繰り返し強度の変化から、回答のとおりと考えられる。
AF	室内精度	4	不明	分析結果報告書には原因と考えられる操作は見られず、原因は不明である。

*: 1. フレーム原子吸光法、2. 電気加熱原子吸光法、3. ICP 発光分光分析法、4. ICP 質量分析法

(c) 要因別の解析

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

ISO、MLAP 等の国際的な認証取得の有無による差は、何らかの認証・資格を有する場合、確実に分析の精度管理が行われているため、室間精度 CV が小さくなることが期待される。今回は、いずれの資格も取得ありの回答数は取得なしに比べ少ないものの、ISO/IEC 17025(ガイド 25)や MLAP の取得ありの場合、なしに比べて、室間精度 CV が小さくなる傾向があった。なお、平均値は水準間に有意差が見られなかった。

2) 担当者の経験度及び結果の確認

分析担当者の経験年数や年間の分析試料数の実績で、室間精度 CV に若干の違いが見られたが、実績がある方が室間精度 CV が小さいといった傾向はなかった。重金属類の分析経験では、水質中の重金属類の分析はほとんどの回答で経験があり 3 回答は経験なしであった。土壌中や廃棄物の重金属類分析の経験がある方が、室間精度は小さかった。分析担当者以外の確認は 87.7%の回答で行われており、確認ありの方が室間精度 CV は小さかった。計算間違いや報告時の記載違いにより外れ値として棄却される例もあったことから、確認を確実に進めるような体制を整えていただければと思う。

3) 分析開始日までの試料保存日数・分析に要した日数

分析開始までの試料保存日数は 2 日未満の水準で 2 日以上 7 日未満の水準と平均値に有意差が見られたが、保存方法及び保存温度による影響は見られなかった。また、分析に要した日数は、75%以上が 7 日未満で分析を終えていたが、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

4) 使用した水

分析に使用した水は、超純水が最も多く、8 割以上で使用していたが、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

5) 試料の希釈

今回、各参加機関は配布試料を 0.1 mol/L 硝酸で 10 倍希釈し、測定用試料とすることになっていたが、14 回答で規定された溶媒以外で希釈していた。また、4 回答で 10 倍希釈となっていなかった。平均値、室間精度 CV とともに実施要領どおりに希釈された回答との有意差は見られなかったが、これらの回答のほとんどで分析主担当者以外の確認が行われているにもかかわらず、本調査の参加に関する基本的事項が守られていないことから、試料受入れから結果報告までの情報共有と結果の確認体制の見直しに努めてもらいたい。

6) 試料の前処理

希釈試料の分取量による室間精度 CV の違いは一部の水準の間で見られたが、室間精度 CV が最も小さかった分取量 20 mL 未満の水準で使用された測定方法のほとんどが、室間精度 CV が小さい ICP 質量分析法であったためと思われる。前処理（酸分解）操作としては、硝酸煮沸（178 回答）及び硝酸分解（96 回答）の硝酸のみを用いる方法が多く行われていたが、前処理なし（51 回答）も含め、前処理方法による違いは見られなかった。また、浮遊物が見ら

れなかったためか、前処理後にろ過等の操作を行わないという回答が多かった。

準備操作については、溶媒抽出が 23 回答、キレート樹脂による分離が 35 回答、実施しないが 92 回答であり、イオン交換カラムやその他という回答はなかった。室間精度 CV の違いは、溶媒抽出 (10.6%) とキレート樹脂による分離 (6.5%) の間で見られ、溶媒抽出の方が大きかった。分析法別ではフレイム原子吸光法 4 回答 (実施率 100%)、電気加熱原子吸光法 8 回答 (同 28.6%)、ICP 発光分光分析法 29 回答 (同 50.0%)、ICP 質量分析法 17 回答 (同 6.5%) であった。

個別の抽出方法を見ると、溶媒抽出に用いられた溶媒は酢酸ブチル (14 回答) が最も多かったが、MIBK (4 回答) との違いは見られなかった。そのほか、キシレン、DIBK、クロロホルムが 1 回答ずつあった。溶媒抽出時のキレートは、ほぼ DDTC (21 回答) で、他は APDC+HMA+HMDc が 1 回答のみであった。溶媒抽出の回数は 2 回が最も多く、抽出溶媒量は 10~20 mL 未満の水準 (8 回答) と、20~40 mL 未満の水準 (9 回答) が多かったが、ほかの水準と違いは見られなかった。

固相抽出では、カートリッジ型 (29 回答) の方がディスク型 (6 回答) より多く使用されていた。またその樹脂はほぼイミノ二酢酸 (31 回答) で、他はポリアミノポリカルボン酸 (1 回答)、エチレンジアミン三酢酸とイミノ二酢酸の混合型 (2 回答)、親水性メタクリレート (1 回答) だった。6 メーカー 10 種以上のカートリッジ、ディスクが使われていたが、メーカー、試料液の pH、流下方法、流下速度では、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。溶出はすべて硝酸で行っていたが、その濃度、溶出回数、溶出合計量では平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

なお、濃縮倍率からみると、溶媒抽出はほとんどがマトリックス除去のほか濃縮目的を兼ねており、フレイム原子吸光法や ICP 発光分光分析法で多く用いられていた。キレート樹脂の使用は ICP 質量分析法での前処理に多く用いられており、その多くはマトリックス分離目的だったと思われる。ICP 質量分析法のようにコリジョン・リアクションセルを使用するなど、共存物質対策が分析装置側でとれる場合はともかく、今回のようにマトリックス濃度に比べ、試料中の目的元素の含有量が少なく、十分な感度を得られない場合は、何らかの分離操作を行ってほしい。

7) フレイム原子吸光法

4 回答全てが溶媒抽出後、絶対検量線法で定量しており、バックグラウンド補正も行っていた。検量線を 2 点で作成していた 1 回答の試料の応答値は、検量線の最低濃度の応答値の 1/20 となっており、今回は外れ値とはならなかったが、試料の濃縮倍率や検量線作成方法などについて見直す必要があると思われる。

8) 電気加熱原子吸光法

28 回答のうち、溶媒抽出を行ったのは 2 回答、固相抽出を行ったのは 6 回答だった。定量方法として環境庁告示第 59 号 (JIS K 0102 54.2) に規定されている標準添加法を使用したのは 18 回答であり、残りの 10 回答は絶対検量線法で定量していた。同じ項目であっても、その分析目的に応じて定量方法は異なることもあるので、分析目的を把握したうえで、定量方法を選択するようにしてほしい。

無回答 1 回答を除きすべてモディファイアーの添加が報告されており、使用されたモディ

ファイアーはパラジウムのみ（24 回答）が多かった。バックグラウンド補正は 30 回答で行われていたが、重水素ランプ（7 回答）の室間精度 CV が 20.6%と大きく、偏向ゼーマン（19 回答、室間精度 CV 9.01%）との間で有意差が見られた。

9) ICP 発光分光分析法

分離濃縮操作の有無が判明している 38 回答のうち、溶媒抽出は 13 回答、固相抽出は 16 回答と 7 割以上が分離濃縮操作を行っていた。定量方法としては、絶対検量線法（7 回答）、標準添加法（5 回答）及び内標準法（45 回答）と内標準法が最も多く使われていた。

装置やバックグラウンド補正を除いた測定条件では平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったが、バックグラウンド補正については、行う（54 回答、室間精度 CV 9.62%）が、行わない（4 回答、室間精度 CV 25.9 %）と比べ室間精度 CV が小さく、有意差が見られた。ICP 発光分光分析法は、バックグラウンドレベルの変動が一定でないことから、バックグラウンド補正は必ず行うようにしてもらいたい。

なお、使用した内標準物質はイットリウムが最も多く（30 回答）、他にイッテルビウム（6 回答）、インジウム（5 回答）などが使われていたが、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

10) ICP 質量分析法

分離濃縮操作の有無が判明している 94 回答のうち、溶媒抽出は 4 回答、固相抽出は 13 回答と分離濃縮操作を行った回答は少なかったが、残りの 77 回答のうち、68 回答がコリジョン・リアクションセルを使用していたほか、分離濃縮操作について回答がなかった 167 回答についても 158 回答でコリジョン・リアクションセルを使用したと回答しており、今回のマトリックスに関してはほとんどが何等の対応を行っていたと考えられた。定量方法としては、絶対検量線法（14 回答）、標準添加法（2 回答）及び内標準法（245 回答）と大部分が内標準法を使用していた。主な内標準物質はタリウムが 181 回答と最も多く、他にビスマス（33 回答）、インジウム（26 回答）、イットリウム（5 回答）、レニウム、ロジウム（各 3 回答）などが使われていた。回答数が多かったタリウム（平均値 0.00959 mg/L）及びビスマス（平均値 0.00975 mg/L）とインジウム（平均値 0.00875 mg/L）の間では平均値で有意な差が見られた。ICP 質量分析法の内標準元素の選択基準の一つとして、測定対象元素と近い質量数(m/z)を持つことがあげられるが、インジウムの質量数(m/z)は 115 と鉛の 208 に比べ小さいことから、鉛の定量には不適切であることが明確になっている。

上でも述べたが、コリジョン・リアクションセルによる補正は、9 割以上で行っており、セルガスにはヘリウム（216 回答）、水素（9 回答）及びヘリウムと水素の混合（12 回答）、酸素（1 回答）などが使われていた。ヘリウムが大半を占めるため、使用したセルガスによる有意差は見られなかったが、ガス流量が 4 mL/min 未満の水準と 5 mL/min 以上の水準では、平均値に有意差が見られており、ガス流量が少ない水準ほど平均値は小さかった。測定した質量数(m/z)は、ほとんどが 208（258 回答）となっていたが、その他の 1 回答を含め 7 回答は 206、207 も測定し、補正式による干渉補正を行っていた。質量数(m/z)208 とその他の間では、平均値、室内精度 CV 共に有意差が見られたが、使用した内標準物質などその他の条件を加味すると測定した質量数(m/z)の影響とは判断できなかった。

11) 標準液と検量線

標準液については、9割以上が市販品を購入して使用しており、メーカーやトレーサビリティの違いで室間精度 CV に影響が見られたものの、有意差が見られるとまでは言えなかった。しかし、濃度保証期間を超過していた 19 回答（平均値 0.00902 mg/L、室間精度 CV 13.2%）は、保証期間内と回答した 327 回答（平均値 0.00953 mg/L、室間精度 CV 8.43%）と比較して、明らかに平均値が小さく、また室間精度 CV は大きかった。標準液を長期間保存した場合、溶媒が蒸発して濃度が変化することがあるため、今後は保管方法にも注意しながら、濃度保証期間内の標準液を使用してもらいたい。

定量方法では、標準添加法（平均値 0.0102 mg/L、室間精度 CV 10.4%）と絶対検量線法（平均値 0.00942 mg/L、室間精度 CV 13.2%）、内標準法（平均値 0.00946 mg/L、室間精度 CV 7.81%）との間で、平均値に有意差が見られた。また、内標準法とその他の測定方法との間で、室間精度 CV に有意差が見られた。検量線作成点数が 4 未満の 13 回答のうち、11 回答は絶対検量線法と内標準法であった。また、検量線最低濃度が 0 だった回答を含めると、3 回答が 2 点で検量線を作成していた。JIS K 0102 では、試験項目で示されている場合を除き、試験方法に示す定量範囲を 4~6 段階に分けて検量線を作成するよう規定している。検量線作成点数が 4 未満の水準をほかの水準と比べると、平均値について有意差は出なかったものの小さく、室間精度 CV については大きく、有意差が見られた。

検量線最高濃度と試料の応答値の比は約 4 割以上が 0.2 以上 0.5 未満（127 回答）であったが、0.1 未満（113 回答）も多かった。また、検量線最低濃度より試料の応答値が小さくなっている回答もあった。今回回答数が多かった ICP 質量分析法では、検量線の範囲が広く、高濃度側の間隔が広く取られることも多い。その場合、検量線は高濃度側の影響を受けやすいため、分析の精度を上げるためにも試料濃度に合わせて適切な検量線範囲を設定するなどしてもらいたい。

12) 装置検出下限値及び分析法定量下限値

濃縮、希釈等を加味した試料濃度に換算した値を回答することから、装置検出下限値（ILOD）については、回答があった 281 回答のうち、環境基準の 1/10 を満たす 0.001 mg/L 未満（229 回答）が最も多かった。平均値は、0.001 mg/L 未満（平均値 0.00948 mg/L）と比べて 0.001 mg/L 以上 0.002 mg/L 未満（平均値 0.00934 mg/L）と 0.002 mg/L 以上 0.005 mg/L 未満（平均値 0.00920 mg/L）の水準で若干小さかったが、これらと 0.005 mg/L 以上 0.01 mg/L 未満（平均値 0.0105 mg/L）の水準との間では有意差が見られた。室間精度 CV は 0.001 mg/L 未満（室間精度 CV 7.46%）と 0.002 mg/L 以上 0.005 mg/L 未満（室間精度 CV 11.9%）と 0.01 mg/L 以上（室間精度 CV 14.0%）との間で有意差がみられたが、ILOD による傾向は見られなかった。なお、ILOD の最大値は 0.02 mg/L であった。

分析法定量下限値（MLOQ）も同様で、回答があった 282 回答のうち、環境基準の 1/10 を満たす 0.001 mg/L 未満（186 回答）が最も多かった。各水準間で平均値に有意差は見られなかったが、室間精度 CV は 0.01 mg/L 以上（7 回答、室間精度 CV 14.0%）は 0.001 mg/L 未満（186 回答、室間精度 CV 7.22%）や 0.001 mg/L 以上 0.002 mg/L 未満（34 回答、室間精度 CV 7.20%）と比べて大きく、有意差が見られた。これは、0.01 mg/L 以上と回答した 19 回答のうち、濃縮操作が必要なフレイム原子吸光法（2 回答）や ICP 発光分光分析法（13 回答）が多かったためと思われる。

IDL、MLOQ の算出方法は、2 つの原子吸光法では、JIS K 0121（いずれも 5 回答）、 3σ （MLOQ は 10σ ）から計算（IDL 13 回答、MLOQ 12 回答）であった。ICP 発光分光分析法では、 3σ （MLOQ は 10σ ）から計算（IDL 27 回答、MLOQ 29 回答）、JIS K 0116（IDL 19 回答、MLOQ 18 回答）が多く、JIS K 0121（いずれも 1 回答）の使用もあった。ICP 質量分析法も同様で、 3σ （MLOQ は 10σ ）から計算（IDL 121 回答、MLOQ 119 回答）、JIS K 0133（IDL 64 回答、MLOQ 65 回答）が多く、JIS K 0121（IDL 3 回答、MLOQ 2 回答）の使用もあった。

（d）過去の結果との比較

鉛の過去結果との比較を表 2-2-1-3(2)に示す。水質試料中の鉛の分析は、平成 17 年度及び平成 25 年度に模擬水質、平成 30 年度に模擬排水を使用して実施している。模擬水質試料測定時の鉛の添加濃度は、いずれも環境基準の 1/10 程度、マトリックス濃度は、平成 17 年度は 15 mg/L の塩化ナトリウムのみ、平成 25 年度は今回と同じ人工海水成分（塩化物イオンとして約 1700 mg/L）の 1/10 程度であったが、室間精度 CV は回数を重ねるごとに小さくなっている。これは分析法の変化が影響していると思われる、現に回数を重ねるごとに 2 つの原子吸光法の回答数が減り、ICP 質量分析法の回答数が増加している。また、ICP 発光分光分析法は、今回の調査では大きく回答数を減らした。

なお、ND 等による棄却を除いた棄却率は、平均値付近に回答が集中したことで Grubbs の検定による棄却されない範囲が狭まったため 8.3%となり、平成 17 年度（4.3%）、平成 25 年度（6.6%）、平成 30 年度（4.4%）と比較して最も大きくなった。

表 2-2-1-3(2) 過去の結果との比較

年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD(mg/L)	CV%	
H17	模擬水質	395	0.00981	0.00127	13.0	0.0096
H25	模擬水質	363	0.00866	0.00109	12.6	0.0088
H30	模擬排水	364	0.0145	0.00162	11.2	0.0150
R04	模擬水質	351	0.0095	0.000845	8.89	0.0100

（e）総括評価・今後の課題

今回、ICP 質量分析法での回答数が増えた影響か、鉛濃度が環境基準程度と低く、さらにマトリックス濃度が高い試料であったにもかかわらず、全体として精度が向上し、室間精度 CV は 8.89%とこれまでで最も小さかったほか、Grubbs の検定で許容される範囲が狭くなり、これまで許容されてきた範囲の値でも棄却される結果となった。

今回、棄却された理由として特に目立ったのは、マトリックスが多い試料であるにもかかわらず、マトリックスからの分離操作を行わず、また、マトリックスの影響を受けやすい絶対検量線法を用いて定量していたことである。鉛に対して感度が良くないフレーム原子吸光法や ICP 発光分光分析法による定量であっても、きちんとマトリックス分離操作を実施し、適切な範囲に収まるよう濃縮を行ったり、標準添加法や内標準法などマトリックスの影響を低減する定量方法を選択したりすることで、今回のような濃度が低い高マトリックス試料であっても十分定量できたはずである。その他、内標準元素の選択など、定量値に影響を及ぼす因子があったので、今回の結果を参考にしてさらなる分析技術の向上を目指してもらいたい。

装置検出下限値（ILOD）及び分析法定量下限値（MLOQ）については、今回の目標とした環境基準値より大きい値の回答も複数あった。試料濃縮倍率等を考慮しなかった回答が含まれていたと考えられるが、分析結果が MLOQ を下回ることがないよう、常に意識しながら分析を行うようにしてもらいたい。

なお、計算ミスについては、今回はほとんど見られず、これまでと比較して確認の徹底など精度管理体制が向上したものと思われた。

(4) 砒素

(a) 全体的な傾向

模擬水質試料中の砒素の回答数は388であり、同じ試料中の六価クロムやカドミウム、鉛等より若干多かった。棄却された外れ値等の回答数は28(棄却率7.22%)であった。外れ値等のうち検出下限を下回る「ND」の回答はなかった。Grubbs検定により棄却されたものが21回答(小さい値8、大きい値13)、室内精度CVが大きかったものが9回答(うち2回答はGrubbsの検定での棄却と重複)であった。これらの28回答を棄却した後の360回答の平均値は0.00518 mg/L、中央値0.00513 mg/Lであり、平均値・中央値とも試料への添加濃度0.00500 mg/Lより若干大きな値であった。なお、室内精度CVは8.15%であり、良好な結果であった。

分析方法は、環境基準に規定する測定方法(JIS K 0102の61.2、61.3、61.4に規定されている方法)の3法である。JIS K 0102の61.4のICP質量分析法(ICP-MS法)が240回答(棄却前の回答)と多く、次いで61.2の水素化物発生原子吸光法(HG-AAS法)が99回答、61.3の水素化物発生ICP発光分光分析法(HG-ICP-AES法)が48回答の適用であり、この3つ以外の方法はなかった(ただし、分析方法の報告のない回答がひとつあるために、分析方法別の回答数の合計387は全体の回答数と一致しない)。

なお、砒素は基本精度管理調査として3回の室内併行測定の結果が報告され、上記のように室内精度CVが大きい9回答を外れ値等とした。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たところ、CVで表すと2.01%と良好であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbs検定で棄却された21回答、室内精度CVが大きかった7回答(Grubbs検定の2回答も室内変動が大きかったが、室内精度CVが大きかった回答数に含めていない)の計28へのアンケート結果の概要等を表2-2-1-4(1)に示す(分析方法別の外れ値の内訳は、ICP-MS法が9、HG-AAS法が13、HG-ICP-AES法が5、不明が1となっている)。なお、アンケートの回答数は25(89.3%)であった。

外れ値の原因としては、計算間違い又は報告間違いによるものが多く、10回答であった。具体的には、10倍希釈した試料中の濃度でなく共通試料中の濃度として10倍値を報告したもの、希釈等により計算間違いしたもの等がみられた。

他の多くの外れ値のほとんどは詳細な原因はわからなかったが、検量線や前処理に関与すると思われるものがみられた。検量線としては、検量線の極端な下方での定量、検量線の濃度範囲が広すぎる等の不適切な検量線・定量であった。また、検量線・定量が良好であり、定量よりも前処理(予備還元を含めて)に原因の可能性があると思われるものもみられ、特に水素化物発生法(HG-AAS法、HG-ICP-AES法)で多くみられた(ただし、前処理中のいずれの操作が関与していたかはほとんどが不明であった)。

以上のように、計算間違い、報告間違い以外は推定したものであった。原因を特定(推定)できず不明としたもの及び原因を推定したものについては、これらの外れ値の該当の機関では必要に応じて再検討等を行って、原因の確認作業をすることが望まれる。

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	1	普段通り 2 倍希釈して測定したが、検量線の上限を超えて検出されたため、再度 5 倍に希釈し直して測定し、検量線の範囲内で定量できたが、濃度を割り戻しする際に 5 倍ではなく 2 倍希釈と間違えて計算をしてしまった。	添付資料等からの確認は難しいが、アンケートのとおり計算間違いが考えられる。
B	Grubbs 小 室内精度	1	分析機器の不調（コンタミネーション発生）により、検量線が不適切な状態となっていた。また、ゲインが不安定な状態となっていた。	添付資料から原因不明であるが、3 回の併行測定のためばらつきも大きく、アンケートのような原因の可能性は考えられる。
C	Grubbs 小	2	回答無し	不適切な操作や計算間違いはみられず、原因は不明である（検量線の極端な下方での定量であり、原因となる可能性が考えられる）。
D	Grubbs 小	3	硝酸分解において分解時間を長く取り過ぎ、砒素が揮散してしまったと考えられる。	不適切な操作はみられず、原因は不明である（なお、硝酸分解における砒素揮散の可能性はほとんどないと考えられる）。
E	Grubbs 小	1	前処理時の分解不良と思われる。	添付資料からは原因不明である。
F	Grubbs 小	2	10 倍希釈した結果を 1/10 にして計算し、さらに 2 倍希釈したものとして計算していた。このため、1/5 の値になっていた。（計算結果が $1/10 \times 2$ となっていた。）	添付資料からの計算による確認は難しいが、アンケートのとおりと考えられる。
G	Grubbs 小	1	共通試料 1.2 のひ素いずれも同じ検量線で濃度測定をしていることから、共通試料 1 の測定値を検量線範囲内にいれる為試料を 2 倍希釈したが、報告値を 2 倍し忘れたようです。	添付資料からの確認は難しいが、アンケートのとおりと考えられる。
H	Grubbs 小	1	砒素の年間実績は 0 件。SOP も作成していないため、分析者の経験不足によるものの可能性がある。	不適切な操作はみられず、原因不明である。
I	Grubbs 大	3	結果の報告（記載間違い）	添付資料からの確認は難しいが、アンケートのとおり共通試料中の濃度（10 倍値）を報告したと考えられる。
J	Grubbs 大	3	検出器が消耗していた（本精度管理実施後に受けたメーカーによる保守点検にて指摘された）。そのため、正確な検査が実施できていなかった。	添付資料（分析条件）から計算すると平均値程度になり、希釈等がなく一般的な操作とすれば計算間違いの可能性が考えられる。
K	Grubbs 大 室内精度	3	検量線の濃度範囲が広すぎました。	3 回の併行測定 CV が 20%を超えており、その原因は添付資料からは不明である（ただし、検量線の濃度範囲を含めて、分析条件の再確認が望まれる）。
L	Grubbs 大	1	ブランク値の計算違いにより濃度を高く算出したため	不適切な操作はみられず、原因不明である（なお、指示値をみる限りではブランク値は大きくない）。
M	Grubbs 大	1	不明	不適切な操作や計算間違いはみられず、原因は不明である。
N	Grubbs 大	1	回答無し	添付資料からは明確な原因は不明である（ただし、検量線の極端な下方での定量であり、

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
				試料濃度に適した定量が望まれる。
O	Grubbs 大	1	実施した試験室にて空調工事が行われており工事作業に伴う粉塵等による汚染が懸念される。	添付資料から計算間違いと考えられる（分析条件から計算すると1桁小さい値になると思われる）。なお、指示値をみる限りではブランク値は大きくないと思われる。
P	Grubbs 大	3	濃度の算出（計算間違い）	添付資料から確認は難しいが、アンケートのとおりに共通試料中の濃度（10 倍値）を報告したと考えられる。
Q	Grubbs 大	1	測定担当者に10 倍に希釈して測定し、希釈後の測定値を報告するよう依頼したが、希釈後の数値を報告する旨が伝わっていなかった。	添付資料（分析条件）から計算すると平均値程度になり、アンケートのとおりに共通試料中の濃度（10 倍値）を報告したと考えられる。
R	Grubbs 大	3	不明	添付資料からは不適切な操作はみられず、原因不明である。
S	Grubbs 大	3	不明	3 回測定の試料指示値が1 桁以上異なっており（濃度の再計算はできなかったが）、計算間違い又は指示値の転記間違いの可能性が考えられる。
T	Grubbs 大	2	不明	添付資料からは原因不明である。
U	Grubbs 大	3	回答無し	計算間違いの可能性が考えられる（例えば、前処理による濃縮がみられ、記載間違い又は計算がされてないこと等が考えられる）。
V	室内精 度	3	RSDが高かったため、ペリポンプ部の脈動によるものと考えられる。	添付資料からは原因不明である（1 回目の結果が小さめで室内精度 CV9.3%となり、検量線も良好であったことから、定量よりも前処理による可能性が高いと考えられる）。
W	室内精 度	1	加熱吸収セルの位置調整不足で感度が下がったことにより、変動係数が大きくなったと推察される。	添付資料からは原因不明である（アンケートのような定量での原因も考えられるが、予備還元を含めた前処理の検討の必要性も考えられる）。
X	室内精 度	1	検量線の直線性・再現性に問題がないことから、標準液と同時に操作を行う分解後の操作に問題はないと思われる。前処理操作において試薬を加えていないなどの操作上のミスがあった可能性がある。	添付資料からは原因不明である（1 回目の結果が大きめになっていたこと、検量線が良好であったこと等から、定量よりも前処理や予備還元による可能性が高いと考えられる）。
Y	室内精 度	2	硫酸白煙状態での過加熱と思われる	添付資料からは原因不明である（室内精度 CV25.7%と3 つの結果のばらつきは非常に大きく、定量よりも前処理・予備還元による可能性が高いと考えられる）。なお、アンケートのような原因も考えられるが、その場合にはより小さな値になると思われる。
Z	室内精 度	4	高濃度の標準液を測定後、洗浄が十分でなかったため、試料測定時に汚染があったと考えられます。	添付資料はなく、また分析条件（分析方法等）の報告もなく、原因不明である。
AA	室内精 度	1	使用器具による汚染	添付資料からは原因不明である（3 つの結果のばらつきであり、前処理・予備還元の操作による可能性も考えられる）。なお、空試験の指示値は小さく、アンケートのような原因

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
				(汚染)の可能性は小さいと考えられる。
AB	室内精度	2	最低濃度の検量線が、大きかったため	添付資料からは原因不明である(前処理を省略しているが、通常では必要な操作であり、実施が望まれる)。

*:1. 水素化物発生原子吸光法、2. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法、3. ICP 質量分析法、4. 不明(報告なし)

(c) 要因別の解析

1) 分析機関区分

公的機関は回答数 90、平均値 0.00524 mg/L、室間精度 CV7.25%、民間機関は回答数 270、平均値 0.00516 mg/L、室間精度 CV8.42%であり、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

参加機関の資格(ISO 9001~9003、ISO/IEC 17025、MLAP 等)の取得の有無については、いずれの資格とも無の回答が多かった。分析結果との関連については、室間精度 CV は資格が無で大きくなる傾向がみられた。

3) 室内測定精度

室内精度 CV は 2%未満が 273 回答、2~5%は 77 回答であり、5%を超える回答はほとんどなかった。室内精度 CV が 2%未満から 2~5%へ大きくなるとともに、室間精度 CV も 7.50%から 10.3%へ大きくなる傾向が見られる。このような室内精度 CV と室間精度 CV 間の傾向は、例年各種の項目で観察されている。

4) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は、有 317 回答、無 43 であり、多くの機関で行われていた。この確認の有無と分析結果との関係については、平均値は有で大きくなる傾向があったが、室間精度 CV に有意差は見られなかった。

5) 担当者の経験度

経験年数は 1 年未満、1~2 年、2~5 年、5~10 年、10 年以上の水準として回答は広く分布し、また、年間の分析試料数も 50 未満、50~100、100~200、200~500、500 以上と広く分布していた。分析結果との関係については、経験年数、年間の分析試料数とも室間精度 CV の一部水準間に違いがみられたが、平均値、室間精度 CV とともに一定の傾向は見られなかった。

6) 分析に要した日数

分析に要した日数(分析開始日から終了日までの日数)は 1 日及び 2~6 日の 1 週間内の回答が多く、1 週間を超える回答(7 日以上)は少なくなっていた。分析結果との関係については、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差は見られなかった。

7) 分析開始までの試料保存日数

分析開始までの試料保存日数としては1日以下、2～6日、7～13日、14～20日、21日以上と広く分布していた。分析結果との関係については、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

8) 使用した水

使用した水としては、超純水の回答が 294 回答と多く、イオン交換水 36、蒸留水 22 であり、その他(RO 水等) 7 回答と少なかった。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

9) 分析方法の概要

環境基準に規定する砒素の測定方法は、JIS K 0102 に規定されている方法のうちジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法を除く方法となっている。具体的には、水素化物発生原子吸光法(HG-AAS 法)、水素化物発生 ICP 発光分光分析法(HG-ICP-AES 法) 及び ICP 質量分析法(ICP-MS 法) の 3 法である。今回の調査で用いられた分析方法は、ICP-MS 法が 240 回答と多く、HG-AAS 法が 99、HG-ICP-AES 法が 48 であった。

外れ値の回答数は、ICP-MS 法が 9 回答、HG-AAS 法が 13、HG-ICP-AES 法が 5 であり、棄却率でみると水素化物発生法(HG-AAS 法及び HG-ICP-AES 法) が ICP-MS 法よりも多い傾向であった。外れ値等を棄却後の 3 法の平均値は、ICP-MS 法が 0.00527 mg/L、HG-AAS 法が 0.00507 mg/L、HG-ICP-AES 法が 0.00495 mg/L であり、ICP-MS 法の平均値は水素化物発生法よりも大きい値であった(ICP-MS 法と HG-AAS 法の間、ICP-MS 法と HG-ICP-AES 法の間統計的に有意な差が認められた)(図 2-2-1-4 のヒストグラムのとおり、いずれの方法とも平均値の 0.95～1.05 倍の階級が最大度数となっていたが、次に大きい度数の階級は ICP-MS 法は平均値の 1.05～1.15 倍の階級であり、水素化物発生法は 0.85～0.95 倍の階級であった)。なお、試料の砒素の添加濃度は 0.00500 mg/L であることを考慮すると、ICP-MS 法の平均値は大きいと考えられる。

上記 3 法の分析方法のうち、水素化物発生法(HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法) の 2 法は前処理→予備還元→定量の操作手順であり、ICP-MS 法は前処理→定量となっている。これらの各操作の詳細として各種の分析条件(各種要因) と分析結果との関連を調べ、10)「水素化物発生法」と 11)「ICP-MS 法」に分けて示す。

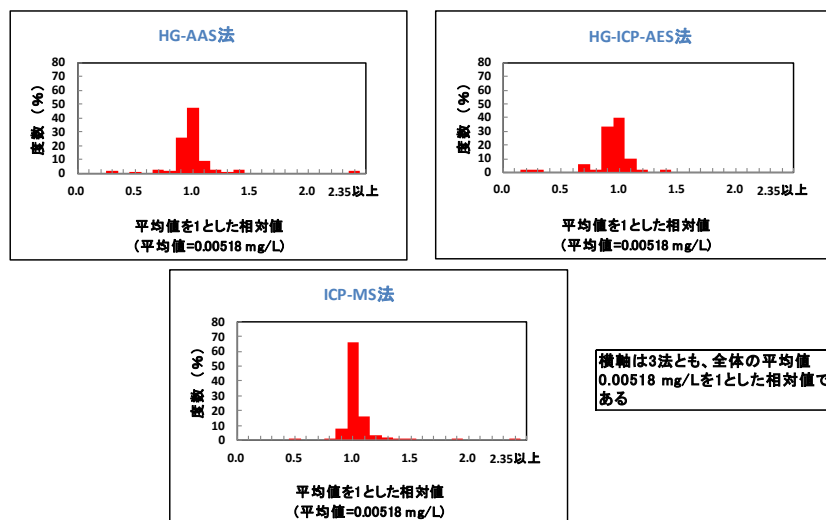


図 2-2-1-4 分析方法別のヒストグラム

10) 水素化物発生法（HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法）

①前処理

HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法による砒素の分析方法では、有機物分解とともに砒素を無機砒素イオンの形に変換する必要がある。そのために JIS K 0102 では試料に硝酸・硫酸・過マンガン酸(又は硝酸・硫酸・過塩素酸)等の混合酸化剤を加えて加熱し、最終的に硫酸白煙まで加熱して、砒素を As(V)まで酸化する（硝酸が残存すると分解生成物の窒素酸化物によって水素化物発生が阻害されることもあり、十分に硫酸白煙を発生させて硝酸を除去する）。

前処理した回答で使用した酸は、硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、過塩素酸が多く、それらの酸を組み合わせた「硝酸・硫酸分解」、「硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解」、「硝酸・硫酸・過塩素酸分解」が多かった。また、今回の試料中には有機物をほとんど含まないためか、「塩酸のみ（塩酸による煮沸）」とした前処理もあり、「前処理をしなかった」とした回答も若干あった。

今回の試料は有機物をほとんど含まないためか、いずれの前処理を行っても、前処理を行わなくても分析結果（平均値、室間精度 CV）に違いは見られなかった。なお、通常の試料においては、水素化物発生法では原理的に必要な操作であり、適切な前処理をすることは重要である。

表 2-2-1-4(2) 前処理方法に関する解析（水素化物発生法）

前処理方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 (mg/L)	室間精度 CV%
塩酸酸性で煮沸	10	0.00499	0.000625	12.5
硝酸と硫酸による分解	69	0.00504	0.000460	9.11
硫酸、硝酸と過マンガン酸カリウムによる分解	18	0.00507	0.000310	6.12
硫酸、硝酸と過塩素酸による分解	16	0.00506	0.000338	6.67
前処理を行わなかった	4	0.00506	0.000276	5.46

(注 1) 表中には回答数 3 以下の前処理方法は示していない。

(注 2) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない(危険率 5%)。

②予備還元

HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法では前記の「前処理」後、その溶液中の砒素を塩酸酸性下でよう化カリウムやアスコルビン酸によって As(III) まで還元(予備還元)する。

予備還元の試薬については、塩酸酸性下でよう化カリウムとアスコルビン酸の併用が大部分であり、アスコルビン酸を使用しない回答も 1 割程度あったが、予備還元剤による分析結果への影響は見られなかった。また、塩酸、よう化カリウム及びアスコルビン酸の使用量や反応時の濃度に関しても、分析結果への影響は見られなかった。

予備還元時の反応時間と温度については、室温では 60 分が多かったが、60 分未満の回答もあり（その場合には加温している回答であり）、1 割程度であった。しかし、この反応時間と温度の分析結果への影響は見られなかった。

今回の試料は砒素標準液を添加したものであるためか、以上のように予備還元の方法による分析結果への影響は見られなかった。なお、通常の試料においては、原理的には必要な操作であり、適切な予備還元をすることが望まれる（予備還元を実施しない又は適切でないと小さい値になる場合が多い）。

③定量

HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法では前記の「予備還元」後、還元剤を用いて水素化物（アルシン）を発生させて、原子吸光法（AAS 法）又は ICP 発光分光分析法（ICP-AES 法）で砒素を測定する。

・水素化物の発生

水素化物発生のための還元剤としては、テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液が使用され、還元反応とアルシンの導入方法としては、連続式であり、試料溶液とともにテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液、塩酸溶液の 3 液を定量的に導入する方法が多く、試料溶液とテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の 2 液とする方法は少なかった。この導入方法間には平均値、室間精度 CV とも水準間に有意差は見られなかった。

・HG-AAS 法による測定

原子化方法としては 80%以上が加熱石英セルであり、水素-アルゴンフレイム等は少なかった。バックグラウンドの補正については、実施が多く（重水素ランプ補正、偏光ゼーマンによる補正等）、実施しなかったは 16%程度であった。これらの原子化の方法やバックグラウンド補正の有無及びその方法による分析結果（平均値）への影響は見られなかった。なお、定量の方法についてはすべてが絶対検量線法であり、測定波長については 1 回答（197 nm）を除き 194 nm であった。

・HG-ICP-AES 法による測定

バックグラウンド補正については、多くが実施し（実施しないは 1 割程度）、実施の有無による分析結果（平均値、室間精度 CV）への影響は見られなかった。定量の方法については、すべてが絶対検量線法であった。測定波長については、多くの回答は 194 nm 付近であり、次に 189 nm 付近であったが、ふたつの波長による分析結果への影響は見られなかった。

11) ICP 質量分析法（ICP-MS 法）

①前処理

原理的には水素化物発生法のように硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム等による酸化分解は必要としないものの、ICP-MS 法で定量する場合も JIS K 0102 では前処理として試料に酸を

添加し、加熱あるいは分解することが求められている。しかし、30 回答は前処理を行っていなかった。適用していた前処理方法は、ほとんどが硝酸の使用（硝酸による煮沸又は硝酸による分解）であった。

結果をみると、硝酸による煮沸又は硝酸による分解による前処理を行っても、また前処理をなにも行わなくても、平均値、室間精度 CV とともに違いは見られなかった。

なお、水素化物発生法で適用された前処理別の結果（表 2-2-1-4(2)の平均値）と ICP-MS 法で適用された前処理別の分析結果（表 2-2-1-4(3)の平均値）を比べると、ICP-MS 法のいずれの前処理（前処理を行わないも含めて）とも水素化物発生法の前処理に比べて平均値が大きい。これは前処理方法による違いでなく、下記②に示す定量によって ICP-MS 法の平均値が大きな値になったと考えられる。

表 2-2-1-4(3) 前処理方法に関する解析（ICP 質量分析法）

前処理方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 (mg/L)	室間精度 CV%
硝酸酸性で煮沸	125	0.00529	0.000391	7.40
硝酸による分解	68	0.00527	0.000408	7.76
前処理を行わなかった	30	0.00524	0.000312	5.96

（注 1）表中には回答数 3 以下の前処理方法は示していない。

（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%）。

②定量

ICP-MS 法では上記の「前処理」後、砒素を定量する。

・スペクトル干渉

ICP-MS 法での砒素定量においては、多原子イオン($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$)及び希土類 2 価イオン (Nd^{2+} 、 Sm^{2+}) によるスペクトル干渉が知られており、その低減（あるいは補正）しないで測定すると大きい値となる。

今回の試料には、人工海水の 1/10 濃度程度の共存物質（塩化ナトリウム 2.35 g/L、塩化マグネシウム六水和物 0.50 g/L、塩化カルシウム 0.11 g/L、塩化カリウム 0.07 g/L 等）が添加されている（ただし、ネオジム、サマリウムの希土類は添加されていない）。したがって、試料中には塩素 1.8 g/L（1800 mg/L）、カルシウム 0.058 g/L（58 mg/L）が含まれると計算され、多原子イオン（特に $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ ）によるスペクトル干渉が考えられる。

このスペクトル干渉の低減・補正の方法としては、「コリジョン・リアクションセルを使用する」、「補正式を用いて補正する」、「二重収束形の MS で測定する」、「砒素を水素化物として ICP へ導入して測定する」、これらが JIS K 0102 に記載されている。これらの方法のうち、コリジョン・リアクションセルによる低減はすべての回答で実施され、補正式による補正は 4 回答と少なく、二重収束形の MS を用いた測定はなく（すべての回答は四重極形の質量分析装置であり）、水素化物として導入は 8 回答であった。

コリジョン・リアクションセルを使用（多原子イオンへの対応）では、ヘリウムによるコリジョンモードの採用が 209 回答と大部分であり、リアクションモードの採用（ヘリウムと水素 10 回答、水素 6 回答、酸素 4 回答）を大きく上回っていた。ガス流量については、ほとんどの回答が 3~10 mL/分（多くは 4~5 mL/分）と十分な量であった。分析結果の関係については（使用したガスの種類、ガス流量とも）、平均値、室間精度 CV に有意差は見られなかった。

補正式による補正については（4 回答と少なく）、その方法は「希土類（Nd、Sm）2 価イオンへの対応」、「塩素の同位体存在度による補正」等と補正式はそれぞれ異なっていた。したがって、分析結果との関係についてはわからなかった。

水素化物導入については、予備還元や水素化物の発生方法等の報告がないため操作方法の詳細はわからないが、水素化物導入の有無による分析結果への影響は見られなかった（水素化物の導入有 8 回答の平均値は 0.00528 mg/L であり、無の平均値 0.00526 mg/L と有意差がなかった）。なお、水素化物導入では多原子イオン（ArCl 等）の干渉はなくなり、添加濃度 0.00500 mg/L 程度の平均値になると考えられことから、操作方法等に問題を残す結果であったと考えられる。

・非スペクトル干渉

上記のスペクトル干渉の他に、非スペクトル干渉（マトリックス干渉）の補正も行われていた（その補正法としては、内標準法が用いられていた）。内標準元素としては各種の元素の使用があり、多い順にイットリウム（回答数 84）、ガリウム（84）、インジウム（31）、ロジウム（13）、ゲルマニウム（9）、テルル（3）等であった。内標準元素の選択による分析結果との関係については、ロジウムが平均値及び室間精度 CV とも他の元素よりも大きくなる傾向であった。ロジウムはマトリックス元素に対する挙動が他の元素と異なる場合があることが知られており、過去でもそれを反映した結果がみられることがあった。内標準元素としてロジウムを使用する際には注意が必要と考えられる。

・質量数 (m/z)

質量数 (m/z) については、75 が回答数 225 と多く、他は 91 が 5 回答と少なかった。ふたつの質量数 (m/z) による分析結果への影響は見られなかった。

（d）過去の結果との比較

最近実施された砒素関連の水質関連の調査結果の概要は表 2-2-1-4(4)のとおり、調査は平成 17 年度、25 年度、平成 30 年度と今年度（令和 4 年度）の 4 回であった。模擬水質は 3 回あり砒素濃度は同レベル（平均値は 0.00328～0.00761 mg/L）であり、模擬排水は平成 30 年度の 1 回（平均値 0.0802 mg/L）で模擬水質よりも 1 桁高い濃度であった。また、25 年度と今年度の試料は共存物質の種類が多く、共存物質濃度も大きかった。このように、砒素の濃度や共存物質の種類・濃度等が変わっても、室間精度 CV は 19.2%、12.1%、7.23%、8.15%と年度とともに小さくなる傾向であった（この傾向からわが国の分析機関における水質試料中の砒素の分析技術は向上していると考えられる）。

砒素の分析方法のうち主なものは、水素化物発生法の 2 法（HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法）と ICP-MS 法の 3 法であり、これらの方法別の調査結果は表 2-2-1-4(5)のとおりである。分析方法の適用に関しては、平成 17 年度（2005）では ICP-MS 法による回答数は 10 と少なかった。2009 年に砒素の ICP-MS 法が JIS K 0102 に採用され、平成 25 年度（2013）では 143、平成 30 年度（2018）192、今年度（2022）231 と回答が増え、平成 30 年度以降では水素化物発生法（HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法）の回答数を超えていた。

分析方法別の分析結果については、平成 17 年度では水素化物発生法（HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法）と ICP-MS 法の平均値に違いはなかったが、平成 25、30 年度及び今年度では違いがみられ、ICP-MS 法は大きめとなった（また、ICP-MS 法では添加濃度よりも高かった）。平成 17 年度の試料の共存物質（塩化物イオン等）濃度は高いが、他の年度では共存物質濃度（塩

化物イオン等）が高いことにより、ICP-MS 法の平均値が大きくなったと考えられる。これは ICP-MS 法において、塩化物イオンの多原子イオン(ArCl 等) によるスペクトル干渉の低減(あるいは補正)が不十分である可能性がうかがわれる（不十分な結果が含まれていたと想定される）。

表2-2-1-4(4) 過去の結果との比較（外れ値等棄却後の結果）

年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)	備考
				SD(mg/L)	CV%		
H17	模擬水質	360	0.00328	0.000630	19.2	0.0034	NaCl 15 mg/L
H25	模擬水質	360	0.00761	0.000925	12.1	0.0075	人工海水の1/10 (NaCl 2350 mg/L、その他)
H30	模擬排水	351	0.0802	0.00580	7.23	0.080	NaCl 3000 mg/L
R04	模擬水質	360	0.00518	0.000422	8.15	0.00500	人工海水の1/10 (NaCl 2350 mg/L、その他)

表2-2-1-4(5) 過去の結果との比較（分析方法別の外れ値等棄却後の結果）

年度	H17		H25		H30		R04	
	回答数	平均値 mg/L	回答数	平均値 mg/L	回答数	平均値 mg/L	回答数	平均値 mg/L
1. HG-AAS法	253	0.00331	150	0.00744	94	0.0791	86	0.00507
2. HG-ICP-AES法	95	0.00318	67	0.00746	62	0.0793	43	0.00495
3. ICP-MS法	10	0.00334	143	0.00787	192	0.0810	231	0.00527
備考(告示の方法)	H17ではICP-MS法は水質環境基準や排水基準の方法でなかった							

（e）総括評価・今後の課題

模擬水質中の砒素の結果は、外れ値の 28 回答を棄却すると、平均値は 0.00518 mg/L、中央値 0.00513 mg/L であり、平均値・中央値とも添加濃度 0.00500 mg/L よりも若干大きな値であった。室間精度 CV は 8.15%であった。外れ値の原因としては、計算間違い及び報告間違いの単純なミス、不適切な検量線・定量（検量線の極端な下方での定量、検量線の濃度範囲が広すぎる等）、また詳細はわからないが前処理（予備還元を含めて）が原因の可能性があると推定されるもの等がみられた。これらを回避するためには原因の確認作業とともに、各機関で作成されている操作手法や分析結果の確認の体制を見直すことが望まれる。

最近の砒素測定については、ICP-MS 法の適用する回答が多くなり、今回も一番多く、次いで HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法であり、すべてがこれらの 3 法であった。砒素の ICP-MS 法では過去には多原子イオン等によるスペクトル干渉の問題があったが、コリジョン・リアクションセルを用いた方法によって幅広く用いられるようになってきたと考えられ、今回の調査では ICP-MS 法のすべてがコリジョン・リアクションセルを使用していた。

しかし、ICP-MS 法では、水素化物発生法（HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法）との違いがみられ、大きい平均値となっていた。ヒストグラムをみると、ICP-MS 法は大きめの値が水素化物発生法よりも多く含まれており、スペクトル干渉が必ずしも確実に除去できていないことを疑わせる結果が含まれていたと考えられる。今回の試料では多原子イオン(ArCl 等) によるスペクトル干渉に留意し、この適切な干渉の低減又は補正（コリジョン・リアクションセルによる適切な操作等）が必要である。

なお、水素化物発生法では、HG-AAS 法と HG-ICP-AES 法の 2 法に違いは見られなかったが、ヒストグラムをみると 2 法とも小さめの値が含まれる傾向があった。このように、水素化物

発生法では操作により小さい値になる傾向があり、適切な分析操作が望まれる。

(5) 全燐

(a) 全体的な傾向

模擬水質試料中の全燐の回答数は373であり、同じ試料中のカドミウムや鉛より若干少なかった。棄却された外れ値等の回答数は26（棄却率6.97%）であった。外れ値等のうち検出下限を下回る「ND」の回答はなかった。Grubbs 検定により棄却されたものが21回答（小さい値9、大きい値12）、室内精度 CV が大きかったものが9回答（うち4回答は Grubbs の検定での棄却と重複）であった。これらの26回答を棄却した後の347回答の平均値は0.0495 mg/L、中央値0.0496 mg/Lであり、平均値・中央値とも試料への添加濃度0.0500 mg/Lと概略一致し、室間精度 CV は9.31%であり、全体的には良好な結果であった。

分析方法は環境基準に規定する測定方法（JIS K 0102に規定されている方法）であり、適用されていた方法はペルオキシ二硫酸カリウム分解法が227回答（棄却前の回答）、次いで流れ分析法が114回答、硝酸-過塩素酸分解法が17回答、硝酸-硫酸分解法が10回答であり、ほとんどがこれらの4法であった。その他の方法としては、一部を流れ分析としたペルオキシ二硫酸カリウム分解法が5回答であった（なお、流れ分析法とした回答中にもすべての操作が流れ分析でない方法を含んでいる可能性があり、流れ分析法とその他の方法は厳密な区分になっていないと考えられる）。

全燐は基本精度管理調査として3回の室内併行測定の結果が報告され、上記のように室内精度 CV が大きい3回答を外れ値等とした。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たところ、CV で表すと2.21%と良好であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbs 検定で棄却された21回答、室内精度 CV が大きかったものが5回答（Grubbs 検定で棄却された4回答も室内精度 CV は大きかったが、室内精度 CV が大きかった回答数に含めていない）の計26へのアンケート結果の概要等を表2-2-1-5(1)に示す（4方法別の外れ値の内訳は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が14、流れ分析法が6、硝酸-過塩素酸分解法が4、硝酸-硫酸分解法が2となっている）。なお、アンケートの回答数は22（84.6%）であった。

外れ値の原因としては、感度不足、計算間違い又は報告間違いと推定されるものが多くみられた。

感度不足と推定されるものは、7回答であった。試料の添加濃度は0.0500 mg/Lであり、この濃度はペルオキシ二硫酸カリウム分解法、硝酸-過塩素酸分解法及び硝酸-硫酸分解法の3法の定量下限値と同程度であったため、これらの方法で感度不足の回答が多くなったと考えられる（なお、流れ分析法の定量下限値は更に1桁程度低い濃度とされている）。感度不足と推定された回答の多くは、感度を上昇させる操作（酸による濃縮、溶媒抽出又は50 mm程度の長光路セルの使用）を行わずに通常のセル（10 mm）で測定したため、非常に小さい吸光度での定量となり、室内精度 CV が大きくなった又は分析結果が大きい値や小さい値になったと考えられる。

また、計算間違い又は報告間違いによると推定されるものは11回答と多くみられた。10倍希釈した試料中の濃度でなく共通試料中の濃度として10倍値の報告が多くみられ、他に希釈や分取での計算間違い等もみられた。

他では、ベースラインが不安定、空試験値が大きいことが原因としたものが各1回答であった（いずれも室内精度 CV が大きい外れ値であった）が、残りの回答については外れ値の原因

を特定（推定）できなかった。なお、アンケート中では、試料が酸性であったためか「試料の中和しなかった」、砒素を含んでいたためか「砒素の影響があった」等と推定した原因もみられたが、これらの影響は大きくないと考えられる。

以上の外れ値の原因中では推定したものもあり、この原因を推定したものや原因を特定（推定）できず不明としたものについては、これらの外れ値の該当の機関では必要に応じて再検討等を行って、原因の確認作業をすることが望まれる。

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	4	分析用試料の中和及び希釈操作を行わない測定結果を採用したため、pH 及び共存物質の影響を受けた値となったと考えられる。	添付資料から原因は不明である（流れ分析で必要としている各種の物質を用いた「加水分解及び酸化分解率の確認」の実施がなく、有機の燐の分解が十分であるかわからない）。なお、アンケートのような影響はあまり大きくないと考えられる。
B	Grubbs 小	1	試料は pH が 1 程度であったが、本来行うべき pH 調整をしなかった。	10mm の吸収セルの使用のために吸光度 0.02 程度での測定であり、感度不足の可能性が考えられる（50mm 程度のセルの使用又は溶媒抽出の実施等が望まれる）。
C	Grubbs 小	1	不明	添付資料からは原因不明である。ただし、分析条件では、加熱分解後の溶液の分取量が 50 mL となっており、記載間違いによる可能性も考えられる（通常の操作では 25 mL である）。
D	Grubbs 小	1	SOP に従って作業を行わなかったため、分解試薬分 10 mL の補正の計算を失念していた。	アンケートのとおり計算間違いと考えられる。
E	Grubbs 小	1	回答無し	10mm の吸収セルの使用のため、感度不足の可能性が考えられる（50mm 程度のセルの使用又は溶媒抽出の実施等が望まれる）。なお、添付資料がないために計算間違い等は確認できなかった。
F	Grubbs 小 室内精度	1	中和操作のし忘れ	添付資料から原因は不明である（なお、アンケートのような影響はあまり大きくないと考えられる）。
G	Grubbs 小 室内精度	1	回答無し	10mm の吸収セルの使用のため、感度不足の可能性が考えられる（50mm 程度のセルの使用又は溶媒抽出の実施等が望まれる）。
H	Grubbs 小	1	pH の確認忘れ、pH の調整を怠った。加熱分解前に pH を 5 から 9 の間に調整し再分析したところ全燐の分析結果は 0.047mg/L となった。分析用試料調製のための 0.1mol/L 硝酸による希釈操作を実施した者と、全燐を分析したものが異なっていたため希釈液の情報伝達が不十分であった。	不適切な操作等のみられず、添付資料からは原因不明である。

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
I	Grubbs 小	2	分取量を考慮していなかった。	アンケートのとおり、計算間違いと考えられる（酸分解液 50mL 中から 25mL を分取し定量した点を考慮していなかったと思われる）。
J	Grubbs 大	2	検量線と分析機器の設定がともに高濃度用であり、低濃度である本試料の分析に適していなかったと推測。	アンケートのとおり、感度不足と考えられる（酸分解液 50mL 中から 10mL と少ない分取で測定したため、非常に小さい吸光度での測定となっていた）。
K	Grubbs 大	1	空試験値が小さいことから、検体のみで行った「中和」「砒素の妨害除去」の操作中の汚染（器具・試薬の汚染等）が考えられる	計算間違いと考えられる（試料 50mL→60mL 定容→25mL 分取して定量、この一般的な分析条件で計算すると平均値付近になると考えられる）。
L	Grubbs 大	4	不明	添付資料から原因は不明である。なお、流れ分析では、各種の物質を用いた「加水分解及び酸化分解率の確認」の実施が必要である。
M	Grubbs 大	2	回答無し	酸分解での濃縮はなく、10mm の吸収セルの使用のため吸光度 0.03 程度での測定であり、感度不足の可能性が考えられる（50mm 程度のセルの使用、溶媒抽出又は酸分解での濃縮等の実施が望まれる）。
N	Grubbs 大 室内精度	2	当社では汽水域試料のような塩濃度が高いがリン濃度の低い環境試料はあまり測定したことがなく、ペルオキシ二硫酸カリウムで一度測定したところ、0.01mg/L と小さい結果になったので、分解不十分が疑われたので、いつもは行わない硝酸-過塩素酸分解法で測定してみた。ブランクが小さいので、コンタミはなかったと思われる。不慣れな操作によるバラつき、亜硝酸塩等による影響ではないかと思われる。	不適切な操作等はみられず、添付資料からは原因不明である。なお、酸分解では希釈になっており（試料 30 mL とって酸分解後 50 mL に定容）、低濃度試料であることから希釈にならないようにするとよい（50mm のセルの使用は適当である）。
O	Grubbs 大	1	砒素の妨害除去操作を行わなかったため。	計算間違いの可能性が考えられる（試料 30mL→60mL 定容→25mL 分取して定量、この分析条件で計算すると分析結果は異なると考えられる）。
P	Grubbs 大	4	回答無し	添付資料では試料の吸光度等がわからないために確認は難しいが、計算間違い（又は共通試料中の濃度として 10 倍値を報告）が考えられる。
Q	Grubbs 大	1	濃度の算出（計算間違い）	アンケートのとおり計算間違い（共通試料中の濃度、10 倍値を報告した）と考えられる。
R	Grubbs 大	1	濃度の算出（計算間違い）	アンケートのとおり計算間違い（共通試料中の濃度、10 倍値を報告した）と考えられる。
S	Grubbs 大	1	単純に分取、分解、定容量を間違えており、更に記載も分析者のメモと異なっていた。希釈倍率間違いであ	アンケートのとおり計算間違い（共通試料中の濃度として計算、また分解瓶での希釈等での計算間違い）と考えら

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
			る。	れる。
T	Grubbs 大	1	結果の報告（記載間違い）	不適切な操作等のみならず、添付資料からは原因不明である（ただし、試料 25mL となっており、通常の 50mL との記載間違いの可能性とも考えられる）。
U	Grubbs 大 室内精度	4	ベースラインの安定性が悪い	アンケートのとおり、ベースラインが不安定のために室内精度 CV が 16%程度とばらつき、少し大きめの値となったと考えられる。
V	室内精度	4	通常リン濃度の高い試料を測定対象としているので流れ分析計の吸光度セルは短光路長（10mm）のものを使用している。低いリン濃度の試料をこのセルで測定すると十分な吸光度が得られにくいため、よって複数回測定した際の室内変動が大きくなったものと考えられる。	アンケートのとおり、短光路長（10mm）のセルを用いているため検量線の最低濃度程度での定量となり、室内精度 CV が少し大きめになったと考えられる。低濃度対応が望まれる。
W	室内精度	3	サンプルは高塩分濃度で、ヒ素を含有しており、リン測定に影響を及ぼすもので、通常使用しない前処理を行ったためばらつきが出たと考ええる。	不適切な操作のみならず、添付資料からは室内精度 CV が少し大きめになった原因は不明である。
X	室内精度	1	添加濃度が P : 0.05mg/L であり、定量下限値（P : 0.06mg/L）以下の設定値であるため	アンケートのように濃度が定量下限程度と小さいためか、空試験値が試料の吸光度に近くなり、この空試験値大きさにより室内精度 CV が大きめになった可能性が考えられる。低濃度試料の分析では、空試験の低減化が望まれる。
Y	室内精度	3	弊社の検出限界が 0.05 だったため、数値を丸めて 0.05, 0.05, 0.06 と報告し、0.06 の数値が室内並行測定外れ値となっていました。四捨五入前の数値は、0.054, 0.053, 0.055 であり、こちらを報告していれば、外れ値とならなかったと思われます。	アンケートのとおり、報告方法（有効数字 1 桁で報告）によって、結果的に室内精度 CV が少し大きめになったと考えられる。
Z	室内精度	4	不明	検量線の最低濃度よりも下方（試料の吸光度は 0.03 程度と小さい値）での測定であり、室内精度 CV が 35%とばらついたと考えられる。

*:1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法、2. 硝酸-過塩素酸分解法、3. 硝酸-硫酸分解法、4. 流れ分析法、5. ペルオキシ二硫酸カリウム分解後、流れ分析法

（c）要因別の解析

1) 分析機関区分

公的機関は回答数 88、平均値 0.0488 mg/L、室間精度 CV10.8%、民間機関は回答数 259、平均値 0.0497 mg/L、室間精度 CV8.72%であり、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

参加機関の資格 (ISO 9001~9003、ISO/IEC 17025、MLAP 等) の取得の有無については、いずれの資格とも無の回答が多かった。分析結果の関連については、いずれの資格とも室間精度 CV は無で大きくなったが、平均値は有無による有意差が見られなかった。

3) 室内測定精度

室内併行精度は 10%未満であり、0~2%、2~5%、5%以上の水準に分けると、室内精度 CV が大きくなるに従い、室間精度 CV も 8.12%から 11.5%、12.7%と明らかに大きくなり、0~2%と他の水準間に有意差がみられた (平均値は有意差が見られなかった)。このような室内精度 CV と室間精度 CV 間の傾向は、例年各種の項目で観察されている。

4) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は、有 292 回答、無 53 と多くの機関で行われていた。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、確認が無の平均値が若干小さかった。室間精度 CV に有意差は見られなかった。

5) 担当者の経験度

経験年数は 1 年未満、1~2 年、2~5 年、5~10 年、10 年以上の水準として回答は広く分布し、また、年間の分析試料数も 50 未満、50~100、100~200、200~500、500 以上と広く分布していた。分析結果との関係については、経験年数において室間精度 CV の一部水準間に有意差は見られたが、平均値、室間精度 CV とともに一定の傾向は見られなかった。

6) 分析に要した日数

分析に要した日数 (分析開始日から終了日までの日数) は 1 日の回答が多く、次いで 2~6 日であり、7 日以上順に回答は少なくなっていた。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

7) 分析開始までの試料保存日数

分析開始までの試料保存日数としては 1 日以下、2~6 日、7~13 日、14~20 日、21 日以上と広く分布していた。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

8) 使用した水

使用した水としては、超純水の回答が 204 回答と多く、蒸留水 78、イオン交換水 53 であり、その他 (RO 水等) 12 回答と少なかった。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

9) 分析方法の概要

分析方法は、環境基準に規定する測定方法 (JIS K 0102 に規定されている方法) であり、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、流れ分析法の 4 方法となっている。ペルオキシ二硫酸カリウム分解法は、試料にペルオキシ二硫酸カリウムを加えて高圧蒸気滅菌器中で有機物等を加熱分解して燐化合物を燐酸イオンとした後、この

溶液中の磷酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定する。硝酸-過塩素酸分解法は、試料に硝酸及び過塩素酸を加えて有機物等を加熱分解した後、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と同様に磷酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定する。硝酸-硫酸分解法は、硝酸及び硫酸を用いて有機物等を加熱分解した後、同様に磷酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定する。流れ分析法は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と同様な原理で酸化分解した後、この溶液中の磷酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定する（一連の操作を流れ分析により行う）。なお、試料中の磷化合物としては、磷標準液及びアデノシンーリン酸（AMP）の2種類が含まれている。このうちの磷標準液は磷酸イオンとしての含有と想定されるため加熱分解の必要性はないが、AMPは有機性磷化合物であり加熱分解して磷酸イオンとする必要がある。

今回の調査で用いられた分析方法は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が227回答（棄却前の回答）、次いで流れ分析法が114回答、硝酸-過塩素酸分解法が17回答、硝酸-硫酸分解法が10回答であり、その他の方法（一部の操作を流れ分析としたペルオキシ二硫酸カリウム分解法）が5回答であった。なお、外れ値等を棄却後の4法の平均値及び室間精度CVは、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が0.0493 mg/L、9.79%、流れ分析法が0.0500 mg/L、8.73%、硝酸-過塩素酸分解法が0.0487 mg/L、8.78%、硝酸-硫酸分解法が0.0507 mg/L、5.98%であり、平均値及び室間精度CVは水準間に有意差が見られなかった。（図2-2-1-5参照）。

以上の4法について、その詳細として各種の分析操作（各種要因）と分析結果との関連を調べ、分析方法別に下記の10)～13)に示す。

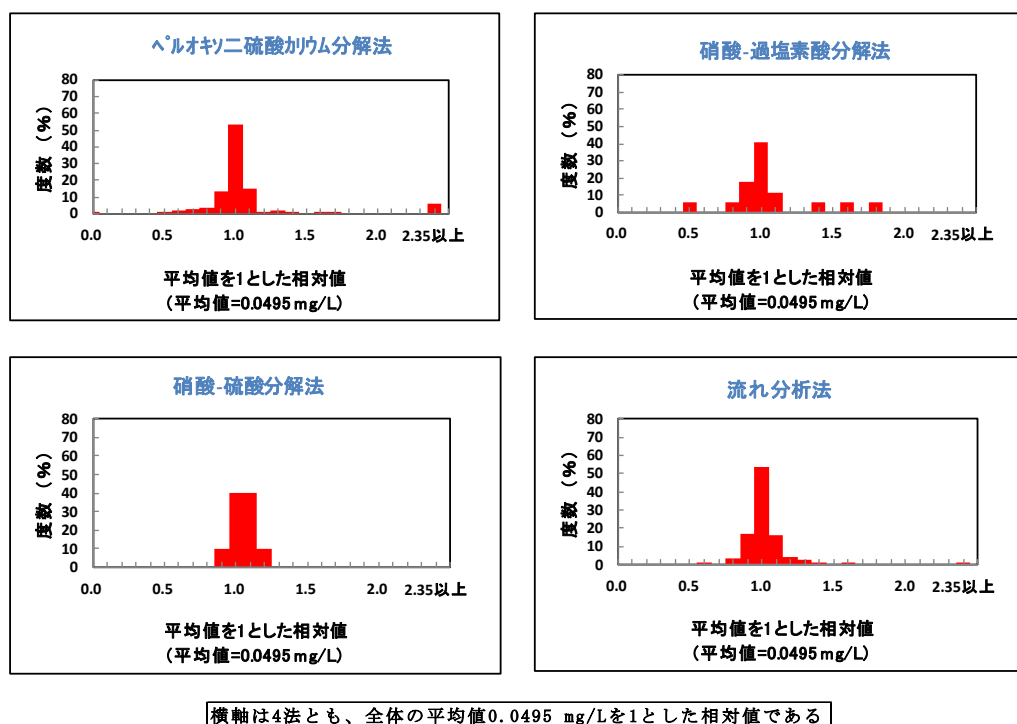


図 2-2-1-5 分析方法別のヒストグラム

10) ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

① 試料量

この方法では、通常（試料中の磷が高濃度でなければ）試料 50 mL を分解瓶（容量 100 mL 程度のもの）にとり、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液 10 mL を加えて高圧蒸気滅菌器中で加熱分解する。このとおりに試料量 50 mL とした回答は約 3/4 と多かったが、少ない量（10～40 mL 程度）とした回答もみられた。少ない量とした回答のほとんどは、容量 50 mL 程度以下の分解瓶の使用しており、試料とペルオキシ二硫酸カリウム溶液量の比は 50 : 10 であり（試料の希釈はしておらず）、通常の操作と実質的には変わりなかった。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

なお、モリブデン青吸光光度法に対して、今回の試料中の磷濃度（添加濃度 0.0500 mg/L）では試料の希釈が大きいと測定が難しくなるため、上記のように希釈した回答はほとんどなかった。

② 分解法

分解瓶としては、四フッ化エチレン樹脂製は少なく、耐熱・耐圧ガラス製が 90%を超えていた。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

分解温度はほとんどが 120～121℃であった。

分解時間はほとんどが 30 分であり、それ以外（例えば 45 分）は数例であった。

③ モリブデン青吸光光度法（溶媒抽出、吸収セル、波長）

加熱分解後の溶液中の磷酸イオンは、モリブデン青吸光光度法により測定する。モリブデン青吸光光度法では、発色させた溶液（モリブデン青）の吸光度を測定する場合、必要に応じて感度を上昇させる操作（溶媒抽出又は長光路セルの使用）後に吸光度を測定する。

溶媒抽出については、実施した回答は少なく（回答数 4）、多くは溶媒抽出せずに測定していた。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

吸収セルについては、セル長 10 mm が 18.3%の回答と少なく、長光路セルの使用が多く、セル長 50 mm が 78.4%、100 mm が 2.8%及び 20 mm が 0.5%であった。分析結果との関係については、セル長 10 mm での室間精度 CV が 13.1%と大きい値であり、長光路セル 50 mm（9.15%）、100 mm（2.04%）との間に有意差が見られた（平均値は有意差が見られなかった）。

吸光度測定の波長については、880 nm が回答の 92.1%、710 nm が 6.5%、640 nm が 1.4%であった。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

④ 感度を上昇させる操作

ペルオキシ二硫酸カリウム分解法では、感度を上昇させる操作としては、溶媒抽出又は長光路セルを使用した吸光度測定の他に、分解の前に酸を用いて試料を濃縮することもできる。分解前の濃縮はなかったと思われ、溶媒抽出又は長光路セルの使用については前記③のように適用されていた。

試料中の磷濃度 0.0500 mg/L（添加濃度）では、感度を上昇させる操作を実施しないと感度不足のために測定が難しく、試料の濃縮、溶媒抽出又は長光路セルの使用が必要と考えられる。このために今回の調査では、長光路セルの使用が約 8 割と多かったと思われる。なお、試料の濃縮や溶媒抽出は、長光路セルの使用に比べて操作が煩雑であるためか、ほとんど適用されていなかったと考えられる。

⑤ 参考（定量下限値）

報告された定量下限値としては、152 回答で 0.00009～0.0625 mg/L と広い範囲であり、平均値が 0.00798 mg/L、中央値が 0.0114 mg/L、最頻値が 0.003 mg/L となっていた（多くは

10 σ 法で測定したものであった)。これらの結果でわかるように、長光路セルの使用等によって感度を上げている回答が多かったためか、報告された定量下限値は数例を除いて 0.0500 mg/L を下回っていた。

11) 硝酸-過塩素酸分解法

① 試料量

試料量は 50～200 mL の範囲であり、その中でも 50、100 mL の回答が多かった。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

② 分解法、濃縮

硝酸の使用量は 3～20 mL の範囲（ほとんどは 3～12 mL）であり、過塩素酸の使用量は 1～10 mL の範囲であった。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

試料の濃縮率については、1 倍（試料量と分解後の定容量が同じ）が 7 回答、2 倍が 4 回答、3.3 倍と 4 倍が各 1 回答であった。低濃度の試料であり、感度を上昇させる操作として濃縮も可能であり、採用した回答は 6 であった。この濃縮率については各回答数が少ないためか、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

③ モリブデン青吸光光度法（溶媒抽出、吸収セル、波長）

すべての回答とも、溶媒抽出を実施していなかった。

吸収セルについては、50 mm 及び 10 mm が各 6 回答、40 mm が 1 回答であった。分析結果との関係については、吸収セルのセル長 10 mm での室間精度 CV が 11.0%と大きく、長光路セル（50 mm）との間に有意差が見られた（平均値に有意差は見られなかった）。

吸光度測定の前波長については、880 nm の回答が 11 と多く、710 nm が 2 であった。

④ 感度を上昇させる操作

硝酸-過塩素酸分解法では、感度を上昇させる操作としてはペルオキシ二硫酸カリウム分解法と同様に溶媒抽出又は長光路セルを使用した吸光度測定他に、分解時の濃縮も可能である。今回の調査では前記②③のように、感度を上昇させる操作として分解時の濃縮及び長光路セルを使用した吸光度測定の前波長の適用があった。このいずれか（又は両方）の適用があった結果は 9 回答、平均値 0.0490 mg/L、室間精度 CV 7.02%であり、いずれの適用もなかった結果は 4 回答、平均値 0.0479 mg/L、室間精度 CV 13.2%であった。このようにいずれの適用もないと、室間精度 CV は大きく、平均値は小さい（添加濃度から離れる）傾向であった。

⑤ 参考（定量下限値）

報告された定量下限値としては、10 回答で 0.0016～0.029 mg/L の範囲であり、平均値が 0.00825 mg/L、中央値が 0.0115 mg/L、最頻値が 0.003 mg/L となっていた。これらの結果でわかるように、長光路セルの使用等によって感度を上げている回答が多かったためか、報告された定量下限値はすべてが 0.0500 mg/L を下回っていた。

12) 硝酸-硫酸分解法

この方法は回答数 10 と少ないため、概要（回答数等）を以下に示す。

① 試料量

試料量は 25、50、100、150 mL の 4 種類の回答であり、50、100 mL が各 3 回答と多く、他は 1 回答であった。

② 分解法、濃縮

硝酸の使用量は 2～30 mL の範囲、硫酸の使用量は 0.5～8.0 mL の範囲の回答であった。

試料の濃縮率については、0.5 倍（2 倍希釈）、1 倍（試料量と分解後の定容量が同じ）が 3 回答、2 倍が 3 回答、4 倍が 1 回答であった。濃度が低い試料であり、感度を上昇させる操作として濃縮も可能であり、採用した回答は 4 であった。

③ モリブデン青吸光度法（溶媒抽出、吸収セル、波長）

すべての回答とも、溶媒抽出を実施していなかった。

吸収セルについては、長光路セル 50 mm が 7 回答、10 mm が 1 回答であった。

波長については、すべてが 880 nm であった。

④ 感度を上昇させる操作

硝酸-硫酸分解法も硝酸-過塩素酸分解法と同様に、感度を上昇させる操作としては分解時の濃縮、溶媒抽出又は長光路セルを使用して吸光度測定が可能である。前記②③のとおり、今回の調査では溶媒抽出して吸光度測定の適用はなかったが、分解時の濃縮又は長光路セルを使用して吸光度測定のいずれか（又は両方）を適用しており、感度を上昇させる操作を行っていない回答はなかった。

⑤ 参考（定量下限値）

報告された定量下限値としては、7 回答で 0.001～0.02 mg/L の範囲であり、平均値が 0.00913 mg/L、中央値が 0.0146 mg/L、最頻値が 0.02 mg/L となっていた。すべてが長光路セルの使用等によって感度を上げているためか、報告された定量下限値はすべてが 0.0500 mg/L を下回っていた。

13) 流れ分析法

環境基準に規定する流れ分析法（JIS K 0102 に規定されている方法）としては、全磷の流れ分析法（JIS K 0170-4 {流れ分析法による水質試験方法―第4部：りん酸イオン及び全りん}）のうち、7.3.3「酸化分解前処理モリブデン青発色 FIA 法」又は 7.3.5「酸化分解前処理モリブデン青発色 CFA 法」の 2 法となっている。

① 分析法

多くは（回答数 97）上記の CFA 法（連続流れ分析法）であり、FIA 法（フローインジェクション分析法）は回答数 10 と少なかった（なお、その他とした回答も若干みられたが、一部の操作（主として酸化分解前処理）を手分析と想定される方法と想定された）。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

吸光度については、800 nm で測定した回答が 70.5%と多く、880 nm が 28.6%であった（なお、1 回答は 660 nm であった）。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

② 加水分解及び酸化分解率の確認

流れ分析法では無機の磷化合物（二磷酸カリウム）、有機の磷化合物（ピリドキサル 5-リン酸一水和物、フェニルリン酸二水素ナトリウム）等の物質を用いて、ペルオキシ二硫酸カリウムによる加水分解及び酸化分解率が 90%以上であることを確認することが重要である。

この確認の実施は 11.1%（回答数 12）と少なく、多くは確認されていなかった。確認に使用されていた物質としては、二磷酸カリウムが 12 回答、ピリドキサル 5-リン酸一水和物が 6 回答（6 回答とも二磷酸カリウムを用いた確認を実施）、フェニルリン酸二水素ナトリウムが 1 回答（この回答も二磷酸カリウムを用いた確認を実施）であった。このように 3 物質とも確

認の実施率は少ないが、確認された結果をみると加水分解及び酸化分解率は 94.9～103.9%の範囲内にあり、適切とされる 90%以上になっていた。

なお、この確認の有無については、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

③ 繰り返し性の確認

流れ分析法では標準液等を用いて繰り返し測定し、繰り返し性が CV10%以下であることを確認することが重要である。

この確認は 40.7%（回答数 44）で行われていた。なお、この確認の有無については、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

確認における繰り返し回数としては、2～10 回の範囲内にあり、5 回、6 回の回答が多かった。なお、この繰り返し回数による分析結果に与える影響は見られなかった。

確認における繰り返し性の結果については、CV として 0.009～8.88%の範囲内であり、いずれも CV10%以下であった（2%未満がほとんどであった）。繰り返し性（CV%）と分析結果の関係について繰り返しの CV%を「1 未満」、「1 以上 2 未満」、「2 以上 5 未満」の水準として解析すると、「1 未満」と「2 以上 5 未満」間に室間精度 CV に有意差が見られ、繰り返し性が大きくなると全燐の分析結果の室間精度 CV も大きくなる傾向がみられた（なお、平均値には有意差は見られなかった）。

④ 参考（定量下限値）

報告された定量下限値としては、92 回答で 0.00029～0.1 mg/L の範囲であり、平均値が 0.00510 mg/L、中央値が 0.00810 mg/L、最頻値が 0.003 mg/L となり（多くは 10 σ 法で測定したものであった）、1 例を除いて 0.0500 mg/L を下回っていた。流れ分析法の定量下限値は JIS K 0170 では 0.003 mg/L 程度とされており、その値が最頻値であった。しかし、定量下限値は装置や分析条件により異なり、報告された結果からは JIS の 0.003 mg/L よりも大きな値であり、前記①のペルオキシ二硫酸カリウム分解法等に近いと思われる。

（d）過去の結果との比較

最近実施された水質関連の全燐の調査結果の概要は、表 2-2-1-5(2)とおりである。過去の結果（平成 13 年度～令和 3 年度）では、試料の種類（模擬水質、模擬排水）や添加濃度等は異なるが、室間精度 CV は 6.4%～2.8%と年度とともに小さくなっていた。しかし、今年度（令和 4 年度）については、室間精度 CV が 9.3%と過去に比べて大きい値であり、同じ試料中の他項目（カドミウム、鉛等）と同程度であった。今年度の試料は、①「燐濃度が低かったこと（添加濃度 0.0500 mg/L）」、②「多くの共存成分が含まれていたこと（人工海水の 1/10 程度の物質を含む：塩化ナトリウム 2350 mg/L、塩化マグネシウム六水和物 500 mg/L、塩化カルシウム 110 mg/L 等）」、③「過去の試料と異なる有機燐化合物が含まれていたこと（AMP を含む）」等、これらが室間精度 CV 大に関係していると想定される。なお、今年度のペルオキシ二硫酸カリウム分解法等の調査結果例のように、感度を上昇させる操作（長光路セルの使用等）を実施しない場合、感度を上昇させる操作を行った場合に比べて室間精度 CV は大きくなっていたことから、①～③のうち①との関係が大きいと考えられる。

水質試料中の全燐の分析方法としては（表 2-2-1-5(3)参照）、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、流れ分析法の 4 法があり、常にペルオキシ二硫酸カリウム分解法の適用が多い。なお、流れ分析法（ペルオキシ二硫酸カリウム分解

法と同様の原理とする方法)については、平成 13 年度の回答数は 9 (全体の 2.1%) と少なかったが、平成 26 年度以降は 30%程度 (28.5~34.7%) となっている (水質関連の分析方法として流れ分析法が平成 26 年度に追加されたことにより、平成 26 年度以降は増加したと思われる)。

過去の 4 法の結果では、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法、硝酸-過塩素酸分解法及び硝酸-硫酸分解法の 3 法は平均値に大きな違いはなかった (添加濃度との一致性も良かった) が、流れ分析法は他の 3 法よりも小さい値 (添加濃度と比べても小さい値) となる傾向であった (ただし、室間精度 CV については、4 法で大きな違いは見られなかった)。しかし、今年度は過去と異なり、4 法の平均値に違いが見られなかった。このことは、今年度の室間精度 CV が過去より大きい値であったことが影響し、平均値の違いが見られなくなった可能性が考えられる。

表 2-2-1-5(2) 過去の結果との比較 (外れ値等棄却後の結果)

年度	試料	回答数	平均値 mg/L	室間精度 CV%	添加濃度 mg/L	備考 (燐を含む試薬) (主な共存物質)
H13	模擬水質	478	0.150	6.4	0.15	トリポリリン酸ナトリウム 塩化ナトリウム30 mg/L
H26	模擬水質	394	0.0707	5.5	0.072	リン酸水素カリウム及びトリポリリン酸ナトリウム 塩化ナトリウム150 mg/L
H30	模擬排水	345	4.91	4.2	5.0	トリポリリン酸ナトリウム 塩化ナトリウム3000 mg/L
R03	模擬排水	375	4.69	2.8	4.77	リン酸標準液及びテトラフルオロホリン酸カリウム
R04	模擬水質	347	0.0495	9.3	0.0500	リン酸標準液及びAMP 人工海水の1/10 (塩化ナトリウム2350 mg/L等)

表2-2-1-5(3) 過去の結果との比較 (分析方法別の外れ値等棄却後の結果)

年度	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 %
分析方法									
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
年度	R3			R04			備考 (告示の方法)		
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	230	4.71	2.8	213	0.0493	9.8	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		
2. 硝酸-過塩素酸分解法	10	4.70	3.1	13	0.0487	8.8			
3. 硝酸-硫酸分解法	3	4.57	4.6	8	0.0507	6.0			
4. 流れ分析法	129	4.67	2.7	108	0.0500	8.7			

(e) 総括評価・今後の課題

今回の全燐の結果は、外れ値の 26 回答を棄却すると、回答数 347、平均値 0.0495 mg/L、室間精度 CV は 9.31%であった。試料としては、燐濃度は低く、共存物質が多く、有機の燐化合物を含むためか、室間精度 CV は過去よりもより大きな値となったが、平均値は添加濃度 0.0500 mg/L と概ね一致していた。なお、今回の試料は低濃度であったが、感度を上昇させる操作 (酸による濃縮、溶媒抽出、長光路セルの使用等) を行っていない回答もあり、このことが室間精度 CV を過去よりも大きくした原因のひとつと考えられる。

外れ値の原因についても、感度不足と想定されるものが多くみられた。これらは、感度を上昇させる操作を行わずに測定（例えば、通常の 10 mm セルで測定）し、非常に小さい吸光度における定量となっており、濃度が低い試料での分析方法を見直す必要がある。また、計算間違い又は報告間違いも多くみられており、これを回避するためには各機関で構築されている確認の体制を見直すことが望まれる。

分析方法としては、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法の適用が多く、次いで流れ分析法、硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法であり、大部分がこれらの 4 法であった。4 法を比較すると、今回では平均値、室間精度とも有意差は見られなかった（過去では流れ分析法は平均値が小さい傾向であった、）。

流れ分析法は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と同様の原理とするもので、試料中の有機物分解の操作から吸光度の測定までを装置内で一連の操作として行う。したがって、自動分析が可能となっており、標準液等を用いた分解率（回収率）の確認や繰り返し性（CV）の確認が必要とされているが、確認の実施率としては分解率（回収率）が約 1 割とほとんど実施されておらず、繰り返し性も約 4 割の実施と少なかった。今回の調査結果では室内の繰り返し性が大きくなると室間精度 CV も大きくなる傾向がみられ、また過去の結果では流れ分析法の平均値が小さい傾向がみられていたこと等から、自動分析ではこの分解率や繰り返し性（CV）の室内における確認は重要であり、すべてにおいて適切な実施が必要である。

（６）共通試料１（模擬水質試料）のまとめ

（ａ）概要

令和４年度の環境測定分析統一精度管理調査では、基本精度管理調査として一般項目等の分析を対象とした。分析項目は、元素を中心とし、一部酸化状態の指定(6 価クロム)を行った。参加各機関のご努力により、非常に有益で将来を見据えることができる多くの情報を得た一方、緊急に対応すべき課題も見えた。

まず、この数年間で、分析手法の収斂が起こっていることである。ICP 質量分析法の有効性が認識されるとともに、入手に当たっての問題点の解決も着々と進んでいることが、無機分析特に元素分析において一人勝ちの状態を惹起している。令和４年度についても、この傾向は続いており、全体としての分析値の纏まりは良くなっている。その結果、従来は多数の測定手段間の差異の中で見過ごされてきていたものが、明確になってきている。

今回は、特に、同じ ICP を試料処理、信号発生源として利用している、発光分光分析と質量分析システム間で、原理的には起こり得る差異が、この分野に特化した少数の研究機関からのデータではなく、統一精度管理調査にご参加いただいた地環研や民間の分析機関からのご報告から見えてきた。この差異は、この数年間、特に無機分析の専門家の間では議論されて来ていたが、今年度においても共通試料１と２の両者において、より強固な概念として、確認されつつある。

環境省の告示等で定められた分析手法は、原則として JIS 法に準拠しているが、環境試料としての特殊性に基づき、より正しい値の導出に向けた分析法の改訂等に資する統一精度管理調査に対する提言等として、年度内にも結果の報告のみならず、活用させて頂きたいと考えている。

具体的には、ICP 発光分光分析法では鉛やカドミウムなどは、分析線としてイオン線を利用することの多い元素である。今回の共通試料１と２では、アルカリ、アルカリ土類金属元素の濃度が高く、これらがプラズマ中でイオン化して大量の電子が放出され、プラズマ中で鉛やカドミウムのイオン化が抑えられ、イオン線強度の低下、計算された濃度が低くなる現象へと繋がった可能性が想定できる。

このような現象は、分析専門の研究室では論文化されているが、ある種『リアル試料』の多機関参加型分析の結果として、同様な結果が得られたとすると、多機関で共有する『標準化された分析法』への導入糸口として、大きな成果と言えると思われる。

現時点では具体的な対処方針は未定だが、極近い将来に、現象の確認と解決法を目指したプログラムを統一精度管理調査の一環として実施すべく検討したい。

2. 2 共通試料2（土壌試料：金属等）

（1）カドミウム

（a）全体的な傾向

回答数は275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16回答（小さい値12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11回答であった。

外れ値等棄却後の247回答の平均値は4.67 mg/kg、室間精度CVは6.12 %であった。回答のヒストグラムは左右がほぼ対称なシャープな形状であった。

外れ値等棄却後の分析法は、フレイム原子吸光法が31回答、電気加熱原子吸光法が3回答、ICP発光分光分析法が68回答、ICP質量分析法が145回答だった。

（b）外れ値等の棄却原因の解析

Grubbsの検定で小さい値として棄却された12回答のうち、8回答が入力や計算のミスであって正しく計算すると外れ値ではなかった。3回答は計算過程は正しかったが外れ値であり、その原因は不明であった。1回答は生データの報告がなく、原因を解析できなかった。

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、計算過程は正しかったが、外れ値であり、原因は特定できなかった。

室内精度CVが大きいいため棄却された11回答のうち、9回答が室内精度CVは10%未満であり、全体の室間精度CVが6.12%と小さいために、外れ値の判定となった。室内精度CVが10%以上であった2回答は、ともに電気加熱原子吸光法であり、直前に測定した試料の影響をうけたと推察される。

n=2であったために外れ値扱いとなった1回答は、報告値は外れ値ではない値であった。

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小	3	土壌含有量の算出に使用するエクセルの表記がわかりにくいため、入力ミスが生じた。	測定液濃度から土壌中濃度への計算時のミス。200mLで抽出したのに、50mLで抽出したとして計算していた。正しく計算すると外れ値ではなかった。
B	Grubbs小	3	共存物質の影響	詳細不明で計算できなかったが、溶媒抽出の回収率が低かったことが疑われる。
C	Grubbs小	4	土壌試料中濃度の算出方法を理解していなかった。	検液中濃度を報告していた。正しく計算すると外れ値ではなかった。
D	Grubbs小	3	溶出液濃度を算出する際、希釈倍率を乗じなかった。（正：×5、誤：×1）	測定液濃度から土壌中濃度への計算時のミス。正しく計算すると外れ値ではなかった。
E	Grubbs小	3	回答無し	低濃度標準液に汚染があり、検量線の切片が大きすぎて、低濃度試料の濃度を過小評価したと推察される。仮に切片を0として最高濃度標準液を用いて検量線を作成すると、外れ値ではなかった。
F	Grubbs小	2	共存物質の影響	計算や検量線には問題がなく、小さい値と

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
	室内精度			なった原因は特定できなかった。電気加熱原子吸光法の絶対検量線法で、土壌抽出液を3検体連続で測定したところ、1検体目より2検体目、2検体目より3検体目が1.1倍になっていた。直前に測定した試料の影響をうけて室内精度が大きくなったと推察される。
G	Grubbs小	3	汚染(空試験値が大きい)	計算や検量線には問題がなく、原因は特定できなかった。
H	Grubbs小	3	抽出液中濃度を報告した。	検液中濃度を報告していた。正しく計算すると外れ値ではなかった。
I	Grubbs小	4	回答無し	測定液濃度から土壌中濃度への計算時のミス。正しく計算すると外れ値ではなかった。
J	Grubbs小	3	25mLに定容し測定したがその中に含まれる試料量が計算間違いにより、実際の試料量より2倍多く記載されており、計算結果が1/2となった。	測定液濃度から土壌中濃度への計算時のミス。正しく計算すると外れ値ではなかった。
K	Grubbs小	3	共存物質の影響	計算や検量線には問題がなく、原因は特定できなかった。
L	Grubbs小	4	検液作成時のロスが考えられるが、現在詳細については調査中	正しく計算すると外れ値ではなかった。
M	Grubbs大	3	回答無し	生データから計算すると、外れ値であり、かつ報告値と一致しなかった。抽出と希釈の記録が不十分なため、原因は不明。
N	Grubbs大	4	内標準の感度異常	計算や検量線には問題がなく、原因は特定できなかった。
O	Grubbs大	3	回答無し	生データから計算すると、外れ値であり、かつ報告値と一致しなかった。抽出と希釈の記録が不十分なため、原因は不明。
P	Grubbs大	4	原因はわからなかった。	計算や検量線には問題がなく、原因は特定できなかった。
Q	室内精度	2	分解操作等前処理が適切に行えていないと推測。	電気加熱原子吸光法の絶対検量線法で、土壌抽出液を3検体連続で測定したところ、1検体目と2検体目はほぼ一致したが、3検体目が1.5倍になっていた。直前に測定した試料の影響をうけて室内精度が大きくなったと推察される。
R	室内精度	4	当所の分析値の変動率は7.16%であり、JISK0102 52.2に記載されている繰り返し精度(2~10%)の範囲内であった。	測定順や生カウントが報告されておらず、原因は特定できなかったが、該当機関が指摘しているとおり、外れ値というほどは室内精度CVは大きくない。全体の室間精度CVが小さいために、外れ値の判定となった。

機関	分析結果	分析方法*	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
S	室内精度	4	全ての試料を同タイミングで前処理したが、抽出にばらつきがあった可能性がある。	測定順や生カウントが報告されておらず、原因は特定できなかったが、外れ値というほど室内精度CVは大きくない。全体の室間精度CVが小さいために、外れ値の判定となった。
T	室内精度	4	回答無し	外れ値というほど室内精度CVは大きくない。全体の室間精度CVが小さいために、外れ値の判定となった。
U	室内精度	4	不適切な検量線	外れ値というほど室内精度CVは大きくない。全体の室間精度CVが小さいために、外れ値の判定となった。
V	室内精度	3	感度不足	外れ値というほど室内精度CVは大きくない。全体の室間精度CVが小さいために、外れ値の判定となった。
W	室内精度	2	グラフアイトチューブの劣化が原因と考えられる。	電気加熱原子吸光法の標準添加法で、3検体を連続測定したところ、1検体目より2検体目で全体に吸光度が高くなった（3検体目の詳細は報告なし）。直前に測定した試料の影響をうけて室内精度が大きくなったと推察される。
X	室内精度	4	業務過多に伴い、通常行わない数日間連続分析を行っていたため、高マトリックス試料について測定時のばらつきが通常よりも大きくなったことが原因と思われます。	外れ値というほど室内精度CVは大きくない。全体の室間精度CVが小さいために、外れ値の判定となった。
Y	室内精度	4	希釈が不十分であり、共存物質が導入部で詰まったため、感度低下を引き起こしたと考えられる。	外れ値というほど室内精度CVは大きくない。全体の室間精度CVが小さいために、外れ値の判定となった。
Z	室内精度	3	原因はわからなかった。	外れ値というほど室内精度CVは大きくない。全体の室間精度CVが小さいために、外れ値の判定となった。
AA	室内精度	4	原因はわからなかった。	外れ値というほど室内精度CVは大きくない。全体の室間精度CVが小さいために、外れ値の判定となった。

*:1. フレーム原子吸光法、2. 電気加熱原子吸光法、3. ICP 発光分光分析法、4. ICP 質量分析法

(c) 要因別の解析

全体に平均値付近に分布したよい結果であったため、統計的に有意な偏り（平均値の差）は、ほとんどの項目で認められなかった。また、統計的に有意な精度の違いが認められても、多くの場合、n が一桁と小さいために室間精度 CV が大きくなったと考えられた。以下に、統計的に有意な偏りが認められた項目について述べる。

分析方法は、ICP 発光分光分析法が ICP 質量分析法より平均値が小さく、室間精度 CV が大きかった。ICP 発光分光分析法で平均値が小さい傾向は、過去にも指摘されているが、その原因は明確でなく、今後の課題である。

抽出操作のうち、振とう開始時の気温が 30℃以上で、それ以下よりも平均値が小さかった。一般に、温度が高い方が吸着平衡は固相よりも液相に偏るため、この結果は想定外であって、解釈が困難である。30℃以上の回答数が 5 と小さいため、確実な傾向とは言い難い。

前処理時の希釈試料分取量が 200 mL 以上で、50 以上 100 mL 未満の場合より平均値が大きかった。これも、200 mL 以上の回答数が 8 と小さいため、確実な傾向とは言い難い。200mL 未満を 4 段階に分けた平均値は、4.59 から 4.68 mg/kg でほぼ一定であり、希釈試料分取量の増大とともに平均値が大きくなるような傾向は認められなかった。

ICP 発光分光分析法でバックグラウンド補正を行わない場合、行う場合よりも平均値が小さくなった。一般にバックグラウンド補正は必要であるので、行うべきである。

ICP 質量分析法で質量数(m/z)114 の場合は質量数(m/z)111 の場合より平均値が大きくなった。質量数(m/z)114 に干渉する成分として、 $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ と $^{114}\text{Sn}^+$ があり、質量数(m/z)111 に干渉する成分として、 $^{86}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ が挙げられる。 ^{98}Mo は ^{86}Mo より存在度が高いこと、スズは土壤中にカドミウムと同程度以上存在するケースが多いことから、質量数(m/z)114 で正の干渉の影響が大きかった可能性がある。カドミウムを分析する場合には、共存するモリブデンやスズの濃度を把握し、スペクトル干渉の程度を確認する必要がある。

ICP 質量分析法の内標準物質は、テルルの場合にロジウムの場合より平均値が小さくなった。テルルは共存する有機物（炭素）による増感効果があることが知られているため、テルルを内標準として使用すると測定対象元素（ここではカドミウム）の濃度を過小評価する恐れがある。

4 種の機器をとおして定量方法を比較すると、絶対検量線法で標準添加法より平均値が小さくなった。機器別に定量方法を比較すると、ICP 発光分光分析法の場合に絶対検量線法で標準添加法より平均値が小さくなった。絶対検量線法はマトリックスの影響をうけやすい。一般に、ICP 発光および ICP 質量分析法ではマトリックス濃度が高いほど測定液の導入効率が低下して濃度が過小評価される。ICP 質量分析法は定量下限が小さく、高倍率で希釈しても十分に定量できるため、マトリックスの影響が現れなかったと考えられる。

（d）過去の結果との比較

過去に土壌または廃棄物（下水汚泥）のカドミウムを対象とした調査と比較すると、室間精度 CV が最も小さく、よい結果を得たと言える。

分析方法は、平成 24 年度は ICP 発光分光分析法が最も多く、次いでフレイム原子吸光法が多かったのに対して、今回は ICP 質量分析法が過半数に増えていた。電気加熱原子吸光法の半数近くが外れ値になること、ICP 発光分光分析法がフレイム原子吸光法および ICP 質量分析法より小さい値を示すことは、平成 24 年度も今回も共通の傾向であった。

表 2-2-2-1(2) 過去の結果との比較（外れ値等棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD (mg/kg)	CV%
H14	土壌	284	0.183	0.00629	34.4
H16	廃棄物	414	5.00	0.619	12.4
H24	農地用土壌	363	1.42	0.192	13.5
R04	土壌	247	4.67	0.286	6.12

表 2-2-2-1(3) 過去の結果との比較（分析方法別）

分析方法	H24 外れ値棄却前回答数	H24 外れ値棄却数	H24 外れ値棄却後平均値(mg/kg)	R04 外れ値棄却前回答数	R04 外れ値棄却数	R04 外れ値棄却後平均値(mg/kg)
フレイム原子吸光法	125 (33%)	3	1.49	32 (12%)	1	4.72
電気加熱原子吸光法	9 (2%)	4	1.37	6 (2%)	3	4.91
ICP 発光分光分析法	165 (44%)	5	1.36	80 (29%)	12	4.58
ICP 質量分析法	79 (21%)	3	1.43	157 (57%)	12	4.70

(e) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、配布された土壌試料を 1 mol/L 塩酸で溶出させる操作（環告 19 号）を行い、その溶出液に含まれるカドミウムおよびその化合物を定量する操作（JISK0102 55）を行った。

溶出操作については、試料量、塩酸量、振とう方法や時間、ろ過のフィルター孔径などが詳細に指定されており、大半の回答が指定に従っていた。今回は指定に従わない影響は明確でなかったが、溶出操作の指定を守ることは重要であるため、今後は試料量 6 g 以上、重量体積比 3%、容器と溶媒の容量比 1.5 倍以上、などを守っていただきたい。

ここで仮に、分析方法の特徴を比較する目的で、生データから正しく計算すると Grubbs の検定で棄却されない又は室内精度が 10%未満の回答と、計算を確認しても Grubbs の検定で棄却される又は室内精度が 10%以上となる回答を区別することにする。後者は 10 回答であった。その内訳を分析方法別にまとめた。フレイム原子吸光法は全 32 回答のうち 1 回答が $n=2$ で外れ値となっただけであった。電気加熱原子吸光法は全 6 回答のうち 3 回答(50%)が、ICP 発光分光分析法は全 80 回答のうち 5 回答(6%)が、ICP 質量分析法は全 157 回答のうち 2 回答(1%)が、計算を確認しても Grubbs の検定で棄却される又は室内精度 CV が 10%以上となる回答であった。過去の調査では、絶対検量線法を使用すると共存物質の影響を強く受けて外れ値を示す可能性が指摘されたが、計算を確認しても Grubbs の検定で棄却される又は室内精度が 10%以上となる 10 回答のうち、絶対検量線法は 2 回答のみであり、標準添加法が 1 回答、内標準法が 7 回答であった。内標準物質は、ICP 発光分光分析法では 5 回答すべてがイットリウムを使用し、ICP 質量分析法では 1 回答がイッテルビウム、1 回答がインジウムを使用していた。

これらを内標準として使用して正しい値を得た回答もあるのは事実であるが、イットリウムとイッテルビウムは土壤中に比較的高濃度で存在するため、内標準に使用することが適切でない場合がある。内標準法で正しい結果を得るためには、予備分析で内標準物質を入れない試料を分析しておき、内標準に使用しようとしている元素の測定液中濃度が十分に低くなるように、検液の希釈倍率、内標準物質の種類、内標準物質の濃度を選択するべきである。

定量操作には、4つの分析方法（フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法）があり、各々についてさらに、溶媒抽出実施の有無、定量方法（絶対検量線法、標準添加法、内標準法）など多くの選択肢があるため、ひとつの要因の効果が明確に示されることは稀であった。しかし、過去の調査結果も踏まえると、フレイム原子吸光法では「溶媒抽出あり絶対検量線法」、電気加熱原子吸光法では「モディファイアー使用で標準添加法」、ICP 発光分光分析法では「標準添加法」、ICP 質量分析法では「内標準法（インジウムの回答が最も多い）」が良い結果を出すといえそうである。ICP 発光分光分析法は、他の3つの方法より低濃度になる傾向が、過去および今回の調査でみとめられている。その原因として、共存元素の妨害が指摘されているが、妨害を回避する様々な方法（抽出、定量方法など）のうち、どれが有効であるかは調査毎に異なっており、ICP 発光分光分析法の精度に影響する要因については、今後も注視が必要である。

(2) 鉛

(a) 全体的な傾向

回答数は272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13回答（小さい値8回答、大きい値5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2回答であった。

外れ値等棄却後の256回答の平均値は17.3 mg/kg、室間精度CVは9.23%であった。回答のヒストグラムは、平均値の階級がピークにはなるが左右が非対称であり、平均値の1つ上の階級の回答数が平均値の1つ下の階級の1.5倍であった。分析方法別の内訳を調べると、平均値の1つ上の階級で最も多いのがICP質量分析法であり、平均値の1つ下の階級で最も多いのがICP発光分光分析法であった。ただし、ICP発光分光分析法およびICP質量分析法のどちらの方法でも、最も度数が多い階級は平均値の階級であった。全体に見ると回答は平均値を中心に分布しているが、ICP発光分光分析法では平均値より小さい値を出す回答が多く、ICP質量分析法では平均値より大きい値を出す回答が多かった。

外れ値等棄却後の分析法は、フレイム原子吸光法が30回答、電気加熱原子吸光法が4回答、ICP発光分光分析法が71回答、ICP質量分析法が151回答だった。

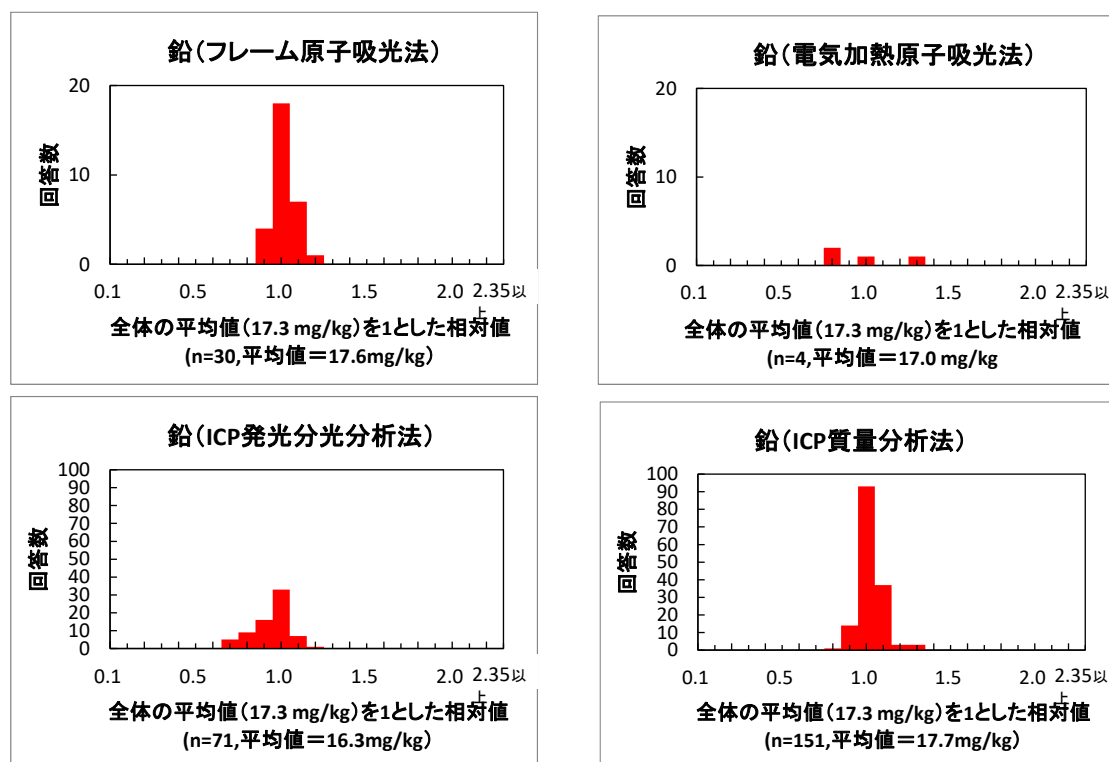


図 2-2-2(1) 分析機器別にパターン分けしたヒストグラム

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbsの検定で小さい値として棄却された8回答は、生データから再計算すると外れ値でない（うち1回答はカドミウムと同じ希釈倍率なら再計算すると外れ値ではなかった）ことから、8回答すべてが報告および計算のミスと考えられた。

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、4回答が、生データから再計

算しても外れ値であり、このうち1回答はコンタミネーションと考えられた。1回答は詳細不明のため再計算できなかった。

室内精度 CV が大きいとため棄却された2回答については、機器分析または抽出操作の不備と推察されたが詳細は不明であった。

n=2 であったために外れ値扱いとなった1回答は、報告値は外れ値ではない値であった。

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	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	3	土壌含有量の算出に使用するエクセルの表記がわかりにくいため、入力ミスが生じた。	測定液濃度から土壌中濃度への計算時のミス。200mLで抽出したのに、50mLで抽出したとして計算していた。正しく計算すると外れ値ではなかった。
B	Grubbs小	4	土壌試料中濃度の算出方法を理解していなかった。	検液中濃度を報告していた。正しく計算すると外れ値ではなかった。
C	Grubbs小	3	溶出液濃度を算出する際、希釈倍率を乗じなかった。(正：×5、誤：×1)	測定液濃度から土壌中濃度への計算時のミス。正しく計算すると外れ値ではなかった。
D	Grubbs小	3	回答無し	低濃度標準液に汚染があり、検量線の切片が大きすぎて、低濃度試料の濃度を過小評価したと推察される。仮に切片を0として最高濃度標準液を用いて検量線を作成すると、外れ値ではなかった。
E	Grubbs小	4	転記ミス	誤ってCdの報告値を入力していた。生データから計算すると外れ値ではなかった。
F	Grubbs小	3	抽出液中濃度を報告した。	生データから再計算しても外れ値であったが、該当機関が再計算して外れ値でなかったのであれば、報告された希釈過程が不正確であったと推察される。カドミウムと同じ希釈倍率であれば、外れ値ではなかった。
G	Grubbs小	4	回答無し	測定液濃度から土壌中濃度への計算時のミス。正しく計算すると外れ値ではなかった。
H	Grubbs小	3	25mLに定容し測定したがその中に含まれる試料量が計算間違いにより、実際の試料量より2倍多く記載されており、計算結果が1/2となった。	測定液濃度から土壌中濃度への計算時のミス。正しく計算すると外れ値ではなかった。
I	Grubbs大	2	汚染(空試験値が大きい)	生データの報告がないため、不明。
J	Grubbs大 室内精度	4	遠沈管を酸洗浄していなかったため、前の検体の影響が残ったと思われる。BL試料では遠心分離の工程を省略していたため汚染に気が付かなかった。BL操作を行ったところ汚染が認められた。	3検体のうち、1検体だけが外れ値であったことから、コンタミネーションと考えられる。

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
K	Grubbs大	3	回答なし	生データから計算すると、外れ値であり、かつ報告値と一致しなかった。抽出と希釈の記録が不十分なため、原因は不明。
L	Grubbs大	3	回答なし	生データから計算すると、外れ値であり、かつ報告値と一致しなかった。抽出と希釈の記録が不十分なため、原因は不明。
M	Grubbs大	2	原因はわからなかった。	検量線に問題はなく、測定液濃度から土壤中濃度への計算過程も問題なかったが、3検体とも外れ値を示した。
N	室内精度	2	分解操作等前処理が適切に行えていないと推測。	電気加熱原子吸光法の絶対検量線法で、土壤抽出液を3検体連続で測定したところ、2検体目は1検体目の60%に減り、3検体目が2検体目の1.5倍になっていた。直前に測定した試料の影響をうけて室内精度が大きくなったと推察される。
0	室内精度	4	分析機器の調整不足	内標準は安定していたにもかかわらず、Pbの応答値が大きく変動しており、機器分析の不備というよりは、抽出操作の不備と推察される。

*:1. フレーム原子吸光法、2. 電気加熱原子吸光法、3. ICP 発光分光分析法、4. ICP 質量分析法

(c) 要因別の解析

全体に平均値付近に分布したよい結果であったため、統計的に有意な偏り（平均値の差）は、ほとんどの項目で認められなかった。また、統計的に有意な精度の違いが認められても、多くの場合、n が一桁と小さいために室間精度 CV が大きくなったと考えられた。以下に、統計的に有意な偏りが認められた項目について述べる。

分析方法は、ICP 発光分光分析法がフレーム原子吸光法および ICP 質量分析法より平均値が小さかった。ICP 発光分光分析法で平均値が小さい傾向は、過去にも指摘されているが、その原因は明確でなく、今後の課題である。

検液の固体/液体比は、環告 19 号では 3%と指定されているが、それ以外の比で前処理した 3 回答で、平均値が小さくなった。検液の固体/液体比を指定どおり 3%にすることは重要である。

抽出操作のうち、振とう開始時の気温が 25℃以上 30℃未満で、それ以下またはそれ以上よりも平均値が大きかった。一般に、温度が高い方が吸着平衡は固相よりも液相に偏るため、この結果は想定外であって、解釈が困難である。

前処理時の希釈試料分取量が 100 以上 200 mL 未満の場合に、20mL 未満の場合より平均値が小さかった。100 以上 200 mL 未満の回答数が 8 と小さいため、確実な傾向とは言い難い。全体を 5 区分に分けたとき、希釈試料分取量の増大とともに平均値が小さくなるような傾向は認められなかった。

ICP 質量分析法において、装置のメーカー 2 社の間に平均値の差が認められたが、どちらも回答数が少ないため、ほかの要因による可能性もあり、詳細は不明である。

ICP 質量分析法において、装置メモリー低減対策を行わないとした 8 回答で、行くと回答し

た142回答より平均値が大きくなった。試料導入流路を酸および超純水で洗浄することによる装置メモリー低減対策は、必要である。

標準原液を自社調整した15回答は、市販品を購入した237回答より平均値が大きくなった。標準原液のメーカーにより偏りが認められ、1社（10回答）で平均値が小さくなった。標準原液のトレーサビリティは、その他を選択した20回答でJCSSおよびA2LAの回答より平均値が小さかった。偏りを示した回答の数が少ないため、ほかの要因による可能性もあり、詳細は不明である。

試料応答値/検量線最高濃度応答値の比が0.1以上0.2未満および0.2以上0.5未満の場合に、0.5以上1未満の場合より平均値が小さくなった。0.5以上1未満の場合は回答数が76と多く、室間精度CVが小さいため、より信頼できると考えられる。0.1以上0.2未満および0.2以上0.5未満の場合でも正しい値が得られる場合もあるが、検量線の低濃度領域に使用した標準液が汚れていた場合には、検量線の切片を過大評価して、試料濃度を過小評価する恐れがある。

（d）過去の結果との比較

土壌中の鉛を対象とした最近6回の調査の中では鉛濃度が2番目に低い試料であったが、外れ値棄却後の室間精度CVは最も小さかった。全体に、過去の結果と比較して良い結果が得られたといえる。

用いられた分析法を令和元年度調査と比較すると、ICP質量分析法が過半数を占め、ICP発光分光分析法が約30%、フレイム原子吸光法が約10%で、電気加熱原子吸光法が最も少ない、という傾向は共通であった。外れ値棄却後平均の鉛濃度は、令和元年度も今回も、ICP発光分光分析法が最も低いことが共通していた。

表 2-2-2-2(2) 過去の結果との比較（外れ値等棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD (mg/kg)	CV%
H14 年度	土壌	405	116	16.6	14.4
H15 年度	土壌	396	28.8	4.94	17.1
H16 年度	廃棄物	429	164	32.6	19.9
H22 年度	土壌	392	221	35.3	16.0
R01 年度	土壌	316	9.32	0.868	9.31
R04 年度	土壌	256	17.3	1.60	9.23

表 2-2-2-2(3) 過去の結果との比較（分析方法別）

分析方法	R01 外れ値 棄却前回答 数	R01 外 れ値棄 却数	R01 外れ値棄 却後平均値 (mg/kg)	R04 外れ値棄 却前回答数	R04 外 れ値棄 却数	R04 外れ値棄 却後平均値 (mg/kg)
フレイム原子 吸光法	40 (12%)	1	9.31	31 (11%)	1	17.6
電気加熱原子 吸光法	19 (6%)	1	9.84	7 (3%)	3	17.0
ICP 発光分 光分析法	104 (31%)	12	8.92	78 (29%)	7	16.3
ICP 質量分 析法	172 (51%)	5	9.49	156 (57%)	5	17.7

(e) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、配布された土壌試料を 1 mol/L 塩酸で溶出させる操作（環告 19 号）を行い、その溶出液に含まれる鉛およびその化合物を定量する操作（JISK0102 54）を行った。

溶出操作については、試料量、塩酸量、振とう方法や時間、ろ過のフィルター孔径などが詳細に指定されており、大半の回答が指定に従っていた。今回は指定に従わない影響は明確でなかったが、溶出操作の指定を守ることは重要であるため、今後は試料量 6 g 以上、重量体積比 3%、容器と溶媒の容量比 1.5 倍以上、などを守っていただきたい。

ここで仮に、分析方法の特徴を比較する目的で、生データから正しく計算すると Grubbs の検定で棄却されない又は室内精度が 10%未満の回答と、計算を確認しても Grubbs の検定で棄却される又は室内精度が 10%以上となる回答を区別することにする。後者は 6 回答であった。その内訳を分析方法別にまとめた。フレイム原子吸光法は全 31 回答のうち 1 回答が $n=2$ で外れ値となっただけであった。電気加熱原子吸光法は全 7 回答のうち 3 回答(42%)が、ICP 発光分光分析法は全 78 回答のうち 1 回答(1%)が、ICP 質量分析法は全 156 回答のうち 2 回答(1%)が、計算を確認しても Grubbs の検定で棄却される又は室内精度が 10%以上となる回答であった。

定量操作には、4 つの分析方法（フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法）があり、各々についてさらに、溶媒抽出実施の有無、定量方法（絶対検量線法、標準添加法、内標準法）など多くの選択肢があるため、ひとつの要因の効果が明確に示されることは稀であった。しかし、過去の調査結果も踏まえると、フレイム原子吸光法では「溶媒抽出あり絶対検量線法」、電気加熱原子吸光法では「モディファイアー使用で標準添加法」、ICP 発光分光分析法では「標準添加法」、ICP 質量分析法では「内標準法(タリウムまたはビスマス)」が良い結果を出すといえそうである。ICP 発光分光分析法は、他の 3 つの方法より低濃度になる傾向が、過去および今回の調査でみとめられている。その原因として、共存元素の妨害が指摘されているが、妨害を回避する様々な方法（抽出、定量方法など）のうち、どれが有効であるかは調査毎に異なっており、ICP 発光分光分析法の精度に影響する要因については、今後も注視が必要である。

(3) 砒素

(a) 全体の傾向

回答数は266であり、カドミウム及び鉛と比較してやや回答数が少なかった。「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14回答（小さい値9回答、大きい値5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。全体の棄却率は5.64%で、鉛（5.88%）と同様に、カドミウム（10.2%）よりも棄却率は小さい結果であった。外れ値等棄却後の251回答の平均値は6.42 mg/kg、室内精度CVは9.78%であった。回答のヒストグラムは左右対称であり、中央値（6.48 mg/kg）は平均値とほぼ一致していた。

外れ値等棄却後の分析法は、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法が0回答、水素化物発生原子吸光法が76回答（平均値6.32 mg/kg、室内精度CV 9.80%）、水素化物発生ICP発光分光分析法が38回答（平均値6.36 mg/kg、室内精度CV 9.03%）、ICP質量分析法が136回答（平均値6.49 mg/kg、室内精度CV 9.89%）、その他（ICP発光分光分析法）が1回答（7.22 mg/kg）だった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

棄却された回答へのアンケート結果の概要を表2-2-2-3(1)に示した。266回答のうち、外れ値となったのは15回答で、計算ミスや報告書の記入ミスが疑われるものが8回答ともっとも多かった。その他、ICP質量分析法における分析条件が不適切であったと思われるものが2回答、抽出操作が不適切であったものが1回答あった。また、4回答は原因不明であった。

表 2-2-2-3(1) 棄却された結果の個別の原因・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	4	共存物質の影響	鉛、カドミウムと同様に、検液中の濃度を報告していた。また、ICP質量分析法で使用した内標準が、検液中に高濃度で含まれるイットリウムを使用しており、適切な補正がなされていなかった。
B	Grubbs 小	4	濃度の算出は Excel にデータを貼り付けて計算するようになっているが、誤って希釈する前のデータを貼り付けたことにより、外れ値となった。	提出された生データからは、アンケートの回答の通り計算ミスが原因であると考えられる。
C	Grubbs 小	2	その他	共通試料2のカドミウムと鉛の分析結果に問題がないことから、検液の作成には問題がないと思われる。また共通試料1の砒素の分析結果にも問題がないことから、水素化物発生原子吸光法による分析にも特段の問題がないと思われる。準備操作における希釈ミス等が疑われるが、詳細は不明である。
D	Grubbs 小	3	溶出液濃度を算出する際、間違った希釈倍率を乗じた。（正：×20、誤：×2）	アンケート結果の通り、計算ミスが原因であるが、誤りの希釈倍率は2倍ではなく1倍であると思われる。

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 室内精度	2	分析機器の不調（コンタミネーション発生）により検量線が不適切な状態となっている為。分析機器の不調（コンタミネーション発生）によりゲインが不安定な状態となっている為。	装置の不調も原因の一つであると思われるが、検量線にはそれほど問題が認められない。共通試料 1 の砒素の結果もばらつきが大きいことから、予備還元操作を含めた前処理操作にも原因があると思われるが詳細は不明である。
F	Grubbs 小	2	その他	生データ等が無いために詳細は不明であるが、共通試料 1 の砒素の結果も全体的に大きい値であった。予備還元操作を含めた前処理操作に問題があったと思われるが、詳細は不明である。
G	Grubbs 小	3	測定値を mg/L から mg/kg へ換算する時、溶出液量（L）と溶出試験に使用した土壌量（Kg）の計算を忘れた。	アンケート結果の通り、計算ミスが原因であると考えられる。ただし、報告値から計算される推定濃度は、全体の平均値からは若干大きい値である。
H	Grubbs 小	4	回答無し	共通試料 2 のカドミウムと鉛も同様に小さい値（約 3 分の 1）であったことから、計算ミスが原因であると考えられる。
I	Grubbs 小	3	希釈率の記入ミス	共通試料 1 の砒素の分析結果には問題がないことから、アンケート結果の通り計算ミスが原因であると考えられる。
J	Grubbs 大	3	測定時の検量線添加濃度を、実際の調製濃度ではなく日常的に実施している試料前処理の希釈倍率で換算した濃度を設定しており、これを考慮せずに検液の濃度換算を計算した結果、計算ミスをしてしまった。また、報告書の試料分取量等の記入に間違いがあったため、計算ミスに気づけなかった。希釈倍率等を確認し、改めて計算した結果、平均値と同等の値が得られた。	共通試料 1 の砒素の分析結果には問題がないことから、アンケート結果の通り計算ミスが原因であると考えられる。
K	Grubbs 大	2	回答無し	詳細は不明であるが、計算ミスが原因であると疑われる。ただし、共通試料 1 の砒素の分析結果も大きい値であることから、予備還元操作等の前処理操作にも原因があると考えられる。
L	Grubbs 大	4	その他	共通試料 1 も Grubbs 大で外れ値となっているため、ICP 質量分析法による測定に原因があると考えられる。生データから、コリジョン・リアクションセルが適切に使用されていないことと、試料の送液が適切に行われていないことが推察される。
M	Grubbs 大	2	サンプル分取量を 1g, 0.1g で分析を行っており 0.1g での分析を報告しました。	詳細は不明であるが、検液の作成が適切に実施されていないと推察される。

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
N	Grubbs 大	2	機器の感度変化	共通試料 2 のカドミウムと鉛の分析結果に問題がないことから、検液の作成は適切に実施されていたと考えられる。生データを確認した限りは測定に特段の問題は認められないので、計算ミス等も疑われるが詳細は不明である。
0	室内精度	2	全ての試料を同タイミングで前処理したが、抽出にばらつきがあった可能性がある。 また、スペクトル干渉が考えられたため、希釈シリアクションガスに水素を使用したが除去しきれなかった可能性が考えられる。	共通試料 2 のカドミウムと鉛の分析結果に問題がないことから、抽出のばらつきの影響はあまりないと考えられる。 リアクションガスに水素を使用すると、砒素の感度が著しく低下するために、室間精度が悪化したと考えられる。

※: 1. ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法、2. 水素化物発生原子吸光法、3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法、4. ICP 質量分析法、5. その他

(c) 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 31 回答のうち 4 回答（棄却率 12.9 %）、民間機関で 235 回答のうち 9 回答（棄却率 3.8 %）であり、公的機関の棄却率が大きい傾向であった。外れ値棄却後の平均値は、公的機関（6.37 mg/kg）と民間機関（6.43 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 に有意差が見られたが、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－分析担当者の経験度など

分析担当者の分析経験、実績、分析担当者以外の分析結果の確認、重金属分析の経験等は、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

4) 分析全体－分析方法等

試料受取日、検液作成開始までの試料保存日数、検液作成日数、試料量、検液作成から分析開始までの検液保存日数、分析開始から終了までの日数については、明確な影響を認められなかった。

5) 分析方法等－分析法

水素化物発生原子吸光法（76 回答）と水素化物発生 ICP 発光分光分析法（38 回答）の平均値（6.32 mg/kg 及び 6.36 mg/kg）と比較して、ICP 質量分析法（136 回答）の平均値（6.49 mg/kg）がやや大きい値であったが、有意差は見られなかった。室間精度 CV はいずれも 10 % 程度であった。水素化物分離なしで ICP 発光分光分析法が 1 回答あったが、その報告値は 7.22 mg/kg と大きい値であった。

6) 土壌試料の保存方法、検液の調製、抽出操作、ろ過等

容器/液体-体積比の要因について、「1.5 未満」、「1.5 以上 3 未満」、「3 以上 5 未満」、「5 以上 10 未満」、「10 以上」の 5 水準で比較したところ、室間精度 CV がそれぞれ 3.86 %, 9.88 %, 8.89 %, 6.91 %, 14.9 %であり、「1.5 未満」と「1.5 以上 3 未満」の水準間と、「1.5 未満」と「10 以上」の水準間で、それぞれ有意差が見られた。

そのほかの検液の調整に関する要因については、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

7) 準備操作（前処理）

前処理操作の要因（酸分解法）について、全体だけでなく分析法別に詳細に解析したが、回答数がそれぞれの水準で限られることもあり、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

そのほかの要因についても、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

8) 水素化物の予備還元等

水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生 ICP 発光分光分析法で用いられる水素化物の予備還元操作の要因については、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

9) 水素化物発生原子吸光法

バックグラウンド補正の要因について、「行わない（8 回答）」、「重水素ランプ（35 回答）」、「偏光ゼーマン（28 回答）」、「SR 補正（0 回答）」、「その他（1 回答）」の水準で解析した結果、「重水素ランプ」と「偏光ゼーマン」の水準で室間精度 CV に有意差が見られた（11.4 %と 6.34 %）。

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。

10) 水素化物発生 ICP 発光分光分析法

いくつかの要因について、平均値や室間精度 CV に有意差が見られたが、分析値に対する明確な影響は認められなかった。

11) ICP 質量分析法

コリジョン・リアクションセル-使用ガスの要因において、「ヘリウム（118 回答）」、「水素（8 回答）」、「ヘリウム - 水素混合ガス（8 回答）」、「酸素（1 回答）」の水準で解析した結果、それぞれ平均値が 6.54 mg/kg, 6.00 mg/kg, 6.12 mg/kg, 6.23 mg/kg であり、水素ガス（混合ガスを含む）を使用した水準において平均値が小さくなっていた。実際に、「ヘリウム」と「水素」の水準の平均値には有意差が見られた。室間精度 CV については、「ヘリウム - 水素混合ガス（17.4 %）」の水準において、「ヘリウム（9.15 %）」及び「水素（8.84 %）」の水準と比較して大きな値であり、「ヘリウム」の水準とは有意差が見られた。

内標準物質の要因については、「イットリウム（17 回答）」の水準の室間精度が 16.8 %とほかの水準と比較して大きな値であり、「ガリウム（40 回答、9.16 %）」及び「インジウム（43 回答、8.18 %）」の水準とは有意差が見られた。

その他の ICP 質量分析法に関する要因については、分析結果に対する明確な影響は認められ

なかった。

12) 標準物質・標準原液

標準物質の調製方法、メーカー、トレーサビリティ、濃度保証、調製・購入からの経過月、検量線標準液－調製からの経過日の要因については、分析値に対する明確な影響は認められなかった。

13) 定量方法等

IDL の算出方法、MDL の算出方法の要因について、それぞれ「3 σ 法で計算」、「10 σ 法で計算」の水準において、ほかの水準と比較して室間精度 CV が大きな値となった。

定量方法、検量線作成点数、空試験値応答値/対象物質応答値、試料応答値/検量線最高濃度応答値、装置検出下限値 (ILOD)、分析法定量下限値 (MLOQ) の要因については、明確な影響は認められなかった。

(d) 過去の結果との比較

平成 16 年度（廃棄物）と平成 18 年度（土壌）の調査は、底質調査方法で定められた含有量試験であり、硝酸・硫酸・過塩素酸を用いる加熱分解による前処理操作に起因するばらつきの寄与が大きいと考えられるために、室間精度 CV が 30%程度と大きな値となっている。他方、平成 24 年度（農用地土壌）、令和元年度（土壌）及び本年度（土壌）の調査は、いずれも塩酸抽出であり、加熱分解と比較して検液作成に起因するばらつきは小さいと考えられる。

平成 24 年度の調査においては、砒素の濃度が 1 mg/kg 程度と低い濃度であり、ICP 質量分析法における多原子イオン干渉（ネオジム Nd 及びサマリウム Sm の二価イオン干渉）の寄与が大きく、水素化物発生原子吸光法と水素化物発生 ICP 発光分光分析法で得られた分析値よりも平均値が 2 割程度大きい値となったために、室間精度 CV が 31.2 %と非常にばらつきが大きな結果となった。一方で、令和元年度と本年度の調査では、砒素の濃度がそれぞれ 4.97 mg/kg, 6.42 mg/kg であり、ICP 質量分析法における多原子イオン干渉がほとんど問題とならないために、いずれも室間精度 CV が 10 %程度と良好な結果であった。

表 2-2-2-3(2) 過去の結果との比較（外れ値等棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD (mg/kg)	CV%
H16 年度	廃棄物	389	16	5.24	32.8
H18 年度	土壌	366	4.27	1.12	26.2
H24 年度	農用地用土壌	302	0.817	0.255	31.2
R01 年度	土壌	319	4.97	0.515	10.3
R04 年度	土壌	251	6.42	0.628	9.78

(e) 総括評価・今後の課題

今回の砒素の調査については、ヒストグラムは左右対称であり、中央値 (6.48 mg/kg) は平均値とほぼ一致していた、また、室間精度 CV も 9.78 %であり、全体としてはおおむね良好な結果であった。

水素化物発生原子吸光法と水素化物発生 ICP 発光分光分析法の共通の留意点として、有機砒

素化合物の無機化のための酸分解処理と、水素化物発生のための予備還元操作が挙げられる。今回の調査においては、前処理操作（酸分解法）は分析値に影響を与えておらず、なおかつ前処理操作なしでも分析値に違いが認められなかったことから、有機砒素化合物の影響は問題とならなかったと推察される。ただし、試料中に難分解性の有機砒素化合物が含まれている場合には、酸分解法の違いが分析値に影響を与えることが危惧されるために、適切な前処理操作の実施が必要となる。予備還元操作についても、本年度の試料では適切に実施されていたと思われる。

ICP 質量分析法における砒素の分析においては、多原子イオン干渉が最も大きな問題となる。土壌塩酸抽出試料においては、ArCl 及び CaCl の塩酸に起因する多原子イオン干渉と、ネオジムとサマリウム的二価イオン干渉が主な干渉となる。ArCl と CaCl の多原子イオン干渉は、コリジョン・リアクションセルの適切な利用によりほとんど問題とならないが、二価イオン干渉についてはコリジョン・リアクションガスにヘリウム及び水素を使用した際にそれぞれ課題があるために注意が必要となる。ただし、本年度の試料は砒素の濃度に対する二価イオン干渉の寄与がそれほど大きくないために、分析結果に影響がなかったと考えられる。

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。

(4) 共通試料 2 (土壌試料) のまとめ

(a) 調査結果の概説

本年度の調査は、土壌試料の成分分析の精度向上を図ることを目的として実施されたものである。共通試料 2 では、「環境省告示 19 号」に定める方法により、試料中に含有される成分濃度が適当であったカドミウム、鉛、砒素の 3 項目について調査を実施した。

回答数は、カドミウムが 275 回答、鉛が 272 回答、砒素が 266 回答であり、項目による回答数に違いはほとんどなかった。棄却率はそれぞれ 10.2 % (28 回答) , 5.88 % (16 回答) , 5.64 % (15 回答) であり、カドミウムの棄却率が若干大きい結果であった。また、外れ値棄却後のヒストグラムと室間精度 CV には大きな問題がなかったことから、全体としては良好な結果が得られたと考えられる。

(b) 検液の作成について

表 2-2-2-4(1)に、各項目の共通試料 1 及び共通試料 2 の室間精度 CV 及び室内精度 CV の一覧を示す。表からわかるように、すべての項目で共通試料 1 と共通試料 2 には大きな差異が認められないことから、検液の作成過程が分析結果に大きな影響を与えていないことが示唆された。これは、共通試料 2 が採取した土壌のうち 100 メッシュのふるいを通過した部分のみを混合・均質化して調製されたものであることと、抽出力の大きい 1 mol/L 塩酸により抽出された成分を分析対象としていることによるものであると考えられる。

表 2-2-2-4(1) 共通試料 1 と共通試料 2 における室間精度 CV 及び室内精度 CV の比較

項 目	室間精度 CV%		室内精度 CV%	
	共通試料 1	共通試料 2	共通試料 1	共通試料 2
カドミウム	7.21	6.12	1.88	2.44
鉛	8.89	9.23	2.54	2.50
砒素	8.15	9.78	2.01	2.28

(c) カドミウム及び鉛

図 2-2-2-4(1)は、フレイム原子吸光法 (FAAS)、電気加熱原子吸光法 (ETAAS)、ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) 及び ICP 質量分析法 (ICP-MS) により得られたカドミウムと鉛の平均値を比較したものである。いずれも ICP 発光分光分析法の平均値がほかの分析方法のものと比較して小さい値であり、特に鉛で顕著であった。実際に、カドミウムでは ICP 発光分光分析法と ICP 質量分析法の水準で、鉛では ICP 発光分光分析法とフレイム原子吸光法及び ICP 質量分析法の水準で有意な差が認められた。ICP 発光分光分析法で分析値が小さくなる要因としては、共存成分による発光強度の減感が考えられる。ICP 発光分光分析法による鉛の測定では 220.351 nm のイオン線が主に用いられるが、この波長は他の元素 (波長) と比較して共存成分による信号強度の減感効果が大きく、絶対検量線法や内標準法では測定値が小さい値となる傾向が大きい。共通試料 2 は、土壌の 1 mol/L 塩酸抽出液であり、酸濃度や夾雑成分の濃度が比較的高いと考えられる。特に鉛は ICP 発光分光分析法において感度が悪く、希釈率を比較的抑えて測定されるケースが多いことから、過去の調査においても ICP 発光分光分析法による平均値がほかの分析方法と比較して小さくなることが確認されている。ICP 発光分光分析法に

より夾雑成分濃度が高い試料の分析を精確に行うためには、標準添加法の適用や、溶媒抽出による夾雑成分の分離・除去が有効である。

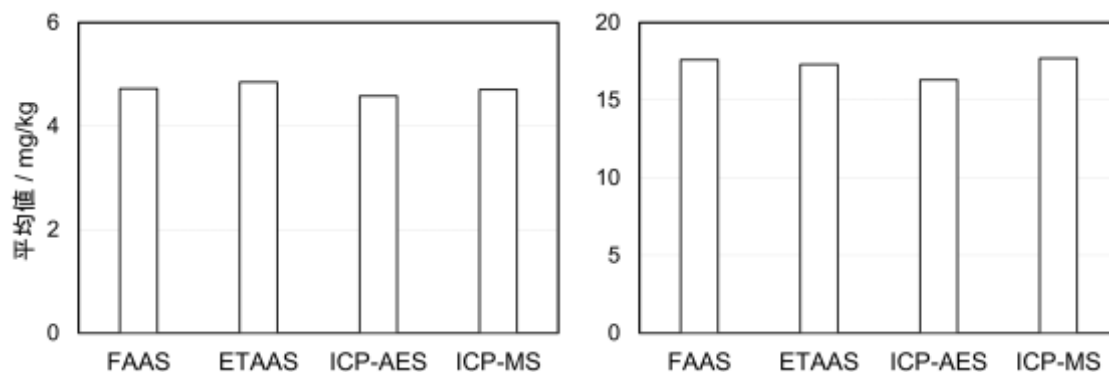


図 2-2-2-4(1) 分析方法によるカドミウムと鉛の平均値の違い
(左図：カドミウム 右図：鉛)

(d) 砒素

砒素の分析法は水素化物発生法を利用する分析法とそれ以外に大別され、本調査で用いられた分析方法においては、前者が水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生 ICP 発光分光分析法、後者が ICP 質量分析法である。

水素化物発生法を利用する分析法においては、検液中の砒素化合物をすべて無機砒素化合物 (As(V)) にする酸分解処理と、測定装置に水素化物 (水素化砒素；AsH₃) を導入するための予備還元操作が重要となる。難分解性の有機砒素化合物を含む試料の場合は酸分解処理により分析値が異なる恐れがあるが、本年度の調査試料では酸分解処理の違いによる分析値への影響が確認できず、さらに分解操作なしでも分析値に有意差は見られなかった。また、予備還元操作の影響も確認できなかった。

ICP 質量分析法の大きな課題はスペクトル干渉であり、本調査の測定対象である土壌 1 mol/L 塩酸抽出液中の砒素の測定 (質量数 (m/z) 75) においては、 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 及び $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ の多原子イオン干渉と、ネオジウム $^{150}\text{Nd}^{2+}$ 及びサマリウム $^{150}\text{Sm}^{2+}$ の二価イオン干渉が問題となる。コリジョン・リアクションセルにおいてヘリウムガスを使用すると $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 及び $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ の多原子イオン干渉はほとんど問題とならないレベルまで低減できるが、二価イオン干渉の除去は原理的に不可能である。ただし、本年度の共通試料は、砒素の濃度に対してネオジウムとサマリウムの濃度がそれほど高くなかったために、二価イオン干渉の寄与が小さく、ヘリウムを使用した場合にも測定値に影響がなかったと考えられる。一方で、水素ガスを用いると二価イオン干渉は完全に除去可能であるが、 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 及び $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ の多原子イオン干渉は若干除去効果が小さく、さらに水素ガスを使用すると砒素の感度が極端に低下するために、その使用には注意が必要である。実際に、水素ガスを用いた回答では砒素の測定値が小さい値となる傾向がみられた。なお、試料中の砒素濃度が 1 mg/kg 以下の場合には、二価イオン干渉の寄与が大きくなるために、干渉補正係数の併用や化学分離によるネオジウムおよびサマリウムとの分離除去が必要となるので注意いただきたい。

(e) 総括評価・今後の課題

本年度調査における共通試料 2 は、土壌試料の 1 mol/L 塩酸抽出液を分析対象として、カドミウム、鉛、砒素の 3 項目の分析を行った。同項目の共通試料 1 の結果と比較することで、塩酸抽出操作が分析値に与える影響が小さいことが分かった。これは、100 メッシュのふるいを通過した部分のみを混合・均質化して調製されたものであることが主な要因の一つであると考えられる。実際試料は、様々な粒度の土壌で構成されており、また測定成分が偏在していると考えられるため、分析値のばらつきが大きくなることが予想される。また、1 mol/L 塩酸による溶出操作では酸可溶性成分がほとんど溶出可能であるが、告示 49 号や告示 18 号試験で用いられる水溶出では水溶性成分のみが溶出されるために、ばらつきが大きくなると考えられる。本調査においても、公定分析法で指定された方法と異なる条件で検液の作成を実施している機関が散見されたが、実試料の溶出試験において正しい評価が困難となる恐れがあるために、必ず指定の方法を実施するように注意されたい。

測定方法別の分析値の解析結果からは、過去の調査結果においても指摘されていた ICP 発光分光分析法での小さい値が、本年度調査においても引き続き問題であることが確認された。ICP 発光分光分析法は、夾雑物を高濃度に含む試料の分析には非常に有用であるが、精確な測定値を得るためには測定条件の最適化が必須であるために注意が必要である。ICP 質量分析法については、特に砒素の分析においてコリジョン・リアクション技術の適切な利用が重要であることが確認された。

最後に、環境試料中微量元素の分析を精確に実施するためには、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、内標準元素の選択、プラズマ条件、測定に用いる波長や質量数 (m/z)、スペクトル干渉への対策法の選択などは分析値の信頼性に大きな影響を与えるので、実試料の分析の際には定性分析の結果を活用するとともに、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。

2.3 共通試料3（模擬水質試料：PFOS等）

（1）PFOS

（a）全体的な傾向

回答数は118であった。そのうち、「ND等」は0回答、Grubbsの検定による外れ値は7回答（小さい値1回答、大きい値6回答）であった。外れ値棄却後の111回答の平均値は1.04 ng/L、室間精度CVは15.1%であった。

回答のヒストグラムは平均値を中心とした山形の分布であったが、直鎖体と分岐異性体で分布の形が大きく異なった。直鎖体は比較的シャープな山形の形状であるのに対し、分岐異性体は分布の幅が広く、なだらかな形状をしていた。これは、後述するように分岐異性体は使用する標準品や定量方法によっても定量値が変わるため、機関による定量値の差が大きかったためと考えられる。しかし、試料中の添加濃度は、直鎖体が0.732 ng/Lに対し分岐異性体が0.196 ng/Lと、直鎖体の方が高い濃度であったため、分岐異性体の定量値は、直鎖体と分岐鎖異性体の定量値を合算したPFOS濃度には大きな影響を及ぼさず、そのヒストグラムは直鎖体と類似した形状となった。

外れ値等棄却後の分析法は、固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法(LC/MS)が0回答、固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法(LC/MS/MS)が110回答、オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法が1回答だった。

（b）外れ値等の棄却原因の解析

Grubbsの検定で小さい値として棄却された1回答については、原因は定かではないものの、標準原液に問題がある可能性が考えられた。

Grubbsの検定で大きい値として棄却された6回答については、標準原液の調製ミスや、濃度計算のミスが合わせて3機関あった。また、標準液の直鎖・分岐異性体の濃度比を、各異性体の濃度の計算に正しく反映しなかった機関もあった。他には、ピーク形状が異常であり、直鎖体と分岐異性体のピークを分離できていない機関や、クロマト上ではピークが分離できていても、ピーク積分時には分離していない機関があった。

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	2	標準原液は冷蔵保存したものを使用したが、開封してから1年を超えていた。そのため、標準原液に濃度変化が生じたことで、検量線の濃度に差がでたことが原因だと考えられる。	分析条件等から原因の推測はできなかったが、標準液の濃度が問題であれば、別の新しい標準液を用いて確認が可能である。
B	Grubbs 大	2	標準原液を本来の1/2の濃度に調製してしまったため、定量値が本来算出される値の2倍の値になってしまった。	標準原液の添加濃度の間違いを考慮しても、定量値は1.30 ng/Lと大きい値である。また、PFOAは0.86 ng/Lと小さい値を報告していることから、上記以外にも濃度計算のミス等があると考えられるが、原因の特定には至らなかった。
C	Grubbs 大	2	検量線濃度を直鎖体だけに比例換算した濃度で計算せず、直鎖・分岐鎖合量での濃度で計算	当該機関の回答のとおりと考えられる。

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
			してしまっていた。(成分比 直鎖：71%、分岐鎖：29%)	
D	Grubbs 大	2	10000 倍に希釈した試料を 500mL 分取して固相抽出をしたが、分析者の記入ミスで分取量を 500mL と記入するところを 5mL と記入した。そのため 100 倍高い濃度で算出した。	100 倍の濃度計算ミスを考慮しても、PFOS に関しては Grubbs の検定による棄却上限値 (1.58 ng/L) を超える値 (1.59 ng/L) であるため、外れ値となった要因は他にも存在する。提出されたクロマトグラムでは、試料中の PFOS・PFOA のピークは直鎖体と分岐異性体を分離して積分されておらず、正しく定性・定量ができていないのか不明であった。
E	Grubbs 大	2	空試験値は非常に小さいため、前処理時の汚染は考えられにくい。アンプルからの希釈調整時に、何らかの汚染があり調整試料の濃度が高くなったのではないかと考えられる。	回答のとおり空試験の PFOS 濃度は低く、前処理時の汚染によって定量値が大きくなったとは考えにくい。分析条件等から外れ値の原因を推定することはできなかった。
F	Grubbs 大	2	標準液の調整ミス	調製ミスの具体的な内容が不明であり、分析条件等から原因の推定はできなかった。
G	Grubbs 大	2	回答なし	直接的な原因は不明だが、直鎖体と分岐異性体を分離できておらず、ピーク形状も異常である。このようなクロマトグラムでは正確な定性・定量はできないため、分析条件の見直しが必要である。

*: 1. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)、2. 固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS)、3. オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法

(c) 要因別の解析

1) 分析機関区分 (PFOS)

分析機関区分は、都道府県が 16 回答、市が 11 回答、民間が 91 回答であった。Grubbs の検定により棄却された 7 回答は全て民間分析機関であった。棄却後の平均値 (室間精度 CV) はそれぞれ 1.05 ng/L (13.9%)、0.996 ng/L (18.7%)、1.04 ng/L (14.9%) であった。

2) 国際的な認証等の取得

MLAP 取得あり (37 回答) となし (74 回答) の平均値 (室間精度 CV) はそれぞれ 0.997 ng/L (12.1%)、1.06 ng/L (15.9%) と、平均値・精度ともに水準間に有意差が見られており、取得ありの方が良好な結果であった。他の国際的な認証等 (ISO 9001~9003、ISO/IEC 17025 (ガイド 25)) では有意差は見られなかったものの、取得ありの方が室間精度 CV はより小さかった。

3) 測定用試験液の調製-固相抽出-充填剤の種類 (カートリッジ)

C18 (ODS) (18 回答) やスチレンジビニルベンゼン (SDB) 共重合体 (32 回答) 等の逆相のメカニズムによるものと、陰イオン交換樹脂 (49 回答) がほぼ同数であった。なお、「その他」の 10 回答には、ジビニルベンゼン-ポリメタリレート樹脂が 5 回答、逆相-弱陰イオン交換ミ

ックスモード固相が 5 回答含まれていた。いずれの固相でも、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

4) 質量数(m/z)-PFOS (定量用)

定量用モニターイオン(m/z)に関しては、飛行時間型質量分析法を用いた 1 回答を除く LC/MS/MS を用いた 110 回答のうち、499>80 が 105 回答と大部分を占め、他に 499>99 が 5 回答あった。

PFOS には直鎖体と分岐異性体が存在し、PFOS 分析に関しては、使用する標準品、モニターイオン、定量方法によって分岐鎖異性体の定量値が変わる可能性がある。環境省の「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について（通知）」付表 1 の方法では、「試料に含まれる分岐異性体は、直鎖体と分岐異性体の感度は同等であると仮定し、直鎖体の標準品で作成した検量線により定量してよい」とされている。しかし、実際にはモニターイオンによって直鎖体と分岐異性体の感度は異なるため、直鎖体の標準品で作成した検量線により分岐異性体を定量した場合、モニターイオンによって分岐異性体の定量値は異なる。例えば、499>99 よりも 499>80 の方が、直鎖体に対する分岐異性体の感度が高いことから、試料中に分岐異性体が含まれる場合は、499>80 を用いた方が 499>99 を用いるよりも定量値は大きくなる。しかし、本調査では 499>80 の平均値 1.04 ng/L に対して 499>99 の平均値は 1.00 ng/L と、そのような傾向が多少は見られたものの、水準間に違いは見られなかった。この原因としては、前述のように試料中の含有濃度は直鎖体 0.732 ng/L に対し分岐異性体 0.196 ng/L と直鎖体の方が高い濃度であったため、分岐異性体の定量値の差は直鎖体と分岐鎖異性体の定量値を合算した PFOS 濃度としての差には大きな影響を与えなかったことに加え、後述するように直鎖体だけでなく分岐異性体が含まれる標準品を用いて定量した機関もあったためであると考えられる。

5) 標準物質・標準原液－標準液の種類

標準液の種類は「直鎖体のみ」が 83 回答、「直鎖体と分岐異性体の混合物」が 28 回答あり、水準間に平均値の差および精度の違いが見られた。前述したように、直鎖体の標準品を用いて分岐異性体を定量した場合、モニターイオンによって分岐異性体の定量値が異なるが、直鎖体のみ標準液を用いた回答の方が平均値が添加濃度に近く、室間精度 CV が小さい結果となった。この原因としては、今回使用された直鎖体と分岐異性体の混合標準液の大半は、標準液の中に分岐異性体が含まれているものの、直鎖体の濃度のみしか規定されておらず、分岐異性体の検量線を作成して分岐異性体を定量することができないためであり、直鎖体のみ標準液と比較して定量精度に有利な点があるわけではないためであると考えられる。

6) サロゲート内標準物質の使用有無－PFOS

サロゲート内標準物質の使用有無に関しては、「使用する」が 107 回答、「使用しない」が 4 回答あった。今回、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったが、サロゲート内標の回収率が 70%未満あるいは 120%以上の機関が合わせて 12 回答（全回答数の 14%）あったことから、基本的にはサロゲート内標を使用した方がよいと考えられる。サロゲート内標を使用しない場合においては、常に良好な回収率が得られることを確認する必要がある。

(d) 過去の結果との比較

PFOS は平成 22 年度と 23 年度の過去 2 回、模擬水質試料の調査が実施されており、今年度の調査が 3 回目となる。今年度の調査は、過去 2 回の調査と比較して回答数が約 3 倍と大きく増加しており、環境中の有機フッ素化合物の存在実態に対する社会的な関心の高まりが伺える。平成 22 年の調査は直鎖体のみを対象としたが、平成 23 年度の調査では分岐異性体も対象としており、添加濃度も今年度の調査と類似している。今年度の調査は、過去 2 回の調査結果と比べて室間精度 CV が最も小さい結果であったことから、参加機関の分析技術は過去よりも向上しているものと考えられる。また、平成 22 年度の調査ではイオン検出方法として SIM あるいは Scan を用いた機関が全体の 1/5 程度あったが、平成 23 年度の調査では Scan は 0 機関、SIM も 3 機関のみに減少し、今年度の調査では SIM を用いた機関はなく、飛行時間型質量分析法を用いた 1 機関を除き全て SRM(MRM)による定量であった。一般的に SIM・Scan と比べて SRM(MRM)の方がバックグラウンドノイズを低く抑えることができ、より高精度な定量が可能である。有意差は見られなかったものの、平成 23 年度の調査では SRM(MRM)の方が SIM よりも室間精度 CV が良好であったことから、イオン検出方法の違いによる影響もあるのではないかと考えられる。

表 2-2-3-1(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 (ng/L)	室間精度		添加濃度 (ng/L)
				SD	CV%	
H22 年度	模擬水質	36	6.02	1.44	23.9	5.74
H23 年度	模擬水質	39	1.39	0.300	21.5	1.39
R04 年度	模擬水質	111	1.04	0.157	15.1	0.928

(e) 総括評価・今後の課題

今年度の調査において PFOS の添加濃度は、1 ng/L を下回る低い濃度であり、試験操作由来あるいは装置由来のブランク濃度がある程度高いと正確な定量値を得ることが難しいが、過去に実施した調査結果と比べると全体的には良好な結果が得られており、参加機関の分析精度は向上しているものと考えられる。分析方法に関しては、LC/MS が 0 回答となり、飛行時間型質量分析法を用いた 1 回答を除いて全て LC/MS/MS（110 回答）であったことも、分析精度が向上した一因と考えられる。参加機関数に関しても、過去 2 回の調査と比較して回答数が約 3 倍と大きく増加しており、環境中の有機フッ素化合物の存在実態に対する社会的な関心の高まりが伺える。

PFOS を含む有機フッ素化合物の分析において留意すべき点として、直鎖体・分岐異性体の定量方法が挙げられる。特に分岐異性体は、その濃度が明記された標準品を入手することが困難であるため、直鎖体の標準品で作成した検量線を用いて定量する方法が一般的であるが、モニターイオンによって直鎖体と分岐異性体の感度が異なること等から、定量方法によって差が生じることがある。実際に、今年度の調査回答のヒストグラムは平均値を中心とした山形の分布であったが、直鎖体と分岐異性体で分布の形が大きく異なり、直鎖体は比較的シャープな山形の形状であるのに対し、分岐異性体は分布の幅が広く、なだらかな形状をしていた。試料中の含有濃度は直鎖体の方が分岐異性体よりも高い濃度であったため、結果として分岐異性体の定量値は、直鎖体と分岐鎖異性体の定量値を合算した PFOS 濃度に対して大

きな影響を及ぼさなかったが、分岐異性体の割合が高い試料では分岐異性体の定量方法が報告値に対して影響を与えることに留意する必要がある。

現状では、上述のように全ての PFOS 分岐異性体の濃度が明記された標準品を入手することは困難であるため、環境試料中の分岐異性体の濃度を正確に求めることには限界があり、これは PFOS を含む有機フッ素化合物分析における今後の課題と考えられる。しかし、直鎖体の濃度に関しては正確な定量が可能であることから、クロマト上で直鎖体と分岐異性体のピークが分離可能な条件を設定して分析を行い、両者のピークを分けて積分した上で、それぞれの濃度を求める必要がある。また、直鎖・分岐異性体の両方が含まれる標準液を用いて定性・定量を行う場合は、値付けされている濃度が直鎖体のものなのか、濃度比により換算が必要なのかを事前に把握した上で、濃度計算時に正しく反映させる必要がある。

また、試料の前処理においても、PFOS に関しては逆相・陰イオン交換のどちらのメカニズムの固相抽出も可能であるが、それぞれで使用溶媒や pH 調整方法が異なるため、正しい方法を選択する必要がある。また、今回、サロゲート内標物質の回収率が70%未満あるいは120%以上の機関が合わせて一定程度（全回答数の14%）あったことから、サロゲート内標準物質を使用することが推奨される。

(2) PFOA

(a) 全体的な傾向

回答数は117で、Grubbsの検定による外れ値は4回答（小さい値0回答、大きい値4回答）であった。また、「ND等」の回答はなかった。

外れ値等棄却後の113回答の平均値は1.31 ng/L、室間精度CVは13.2%であった。回答値の分布状況については、総PFOA（直鎖体と分岐異性体の合計値）及び直鎖体のみのヒストグラムは平均値にピークを持つ山形で、相互に類似した形状を示したが、分岐異性体のヒストグラムは、平均値の0.8倍付近が最大値とした幅広い分布となり、その範囲は平均値の0.4倍から2倍程度であった。

外れ値等棄却後の分析法は、固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法(LC/MS)が0回答、固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法(LC/MS/MS)が112回答、オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法が1回答であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbsの検定で大きい値として棄却された4回答のうち、2機関から外れ値アンケートの回答があった。アンケート回答及び棄却原因の推定結果を表2-2-3-2(1)に示す。

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 大	2	分析方法が不適当 ・濃度算出の際、操作ブランクの差し引きを行っていない。 ・当分析では、流量を本来の分析法より大きくしている。	操作ブランク値は、報告濃度の約1/25であり、外れ値の直接の原因ではないと考えられた。流量についても、0.5 mL/minで測定した機関は他にもあり、いずれも外れ値ではなかった。提出されたクロマトグラムは、直鎖体と分岐異性体の分離は不十分であるものの、検量線やピーク形状に異常は見られず、報告内容及び添付資料からは外れ値の原因を特定できなかった。
B	Grubbs 大	2	回答なし	当該機関からのPFOSの報告値は添加濃度に近い値であったが、PFOAは、添付資料に記載のピーク面積値から推定される定量値よりも大きい値がソフトウェアから出力されていた。報告書及び添付試料にサロゲート物質の添加量やピーク面積値の記載がなかったため、それ以上解析できなかった。また、試料のピーク面積値が検量線最低濃度のピーク面積値を下回っていたことも精確度低下の要因であると考えられた。
C	Grubbs 大	2	濃度の算出（計算間違い） ・10000倍に希釈した試料を500mL分取して固相抽出をしたが、分析者の記入ミスで分取量を500mLと記入するところを5mLと記入した。そのため100倍高い濃度で算出した。	回答のとおりと推察される。

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
D	Grubbs 大	2	回答なし	添付された検量線の直線性や乖離率は良好で、切片も原点に近かったものの、ピーク形状に異常が見られ、直鎖体と分岐異性体の分離も不十分であったことから、装置の調整不足及び不適切な測定条件が原因として推察された。さらに、試料のピーク面積比が検量線最低濃度のピーク面積比を下回っており、定量性にも問題があったと考えられる。

*: 1. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)、2. 固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS)、3. オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法

(c) 要因別の解析

1) 分析機関区分

分析機関区分は、都道府県が 16 回答、市が 11 回答、民間機関が 90 回答であり、Grubbs の検定により棄却された 4 回答はすべて民間機関であった。棄却後の平均値はそれぞれ 1.25 ng/L、1.32 ng/L 及び 1.32 ng/L、室間精度 CV はそれぞれ 9.05%、14.1% 及び 13.6% であった。

2) 国際的な認証等の取得

国際的な認証等については、ISO 9001～9003 及び ISO/IEC 17025 (ガイド 25) において室間精度 CV に有意差が見られ、ISO/IEC 17025 (ガイド 25) では取得ありの方が小さい値であったが、ISO 9001～9003 では取得なしの方が小さい値との結果が得られた。MLAP 取得及び品質マネジメントシステム (QMS) 構築の有無に関しては、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったものの、取得ありの方が室間精度 CV がやや小さい値を示した。

3) 分析主担当者の経験

経験年数、年間の分析試料数ともに、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

4) 分析（主）担当者以外の分析結果の確認

第 3 者による分析結果確認の有無については、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったが、複数人での結果確認は、分析結果報告時の誤り防止対策に有効であり、毎回実施することが望まれる。

5) 試料の受取日、分析開始までの試料保存日数及び分析開始から終了までの日数

試料の受け取りは、3 回答を除き 8/23～8/26 の間になされていた。8/28～8/31 に試料を受領した 3 回答において室間精度 CV が小さい値を示したが、水準間に有意差は見られなかった。

分析開始までの試料保存日数については、2 日以上 7 日未満 (17.4%) と 7 日以上 14 日未満 (9.46%) の間で室間精度 CV に有意差が見られたが、保存日数の長さと室間精度 CV に一定の傾向は見られず、平均値についても水準間に有意差は見られなかった。

分析開始から終了までの日数については、7 日以上 14 日未満の室間精度 CV が小さい値を示

したが、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られず、また一定の傾向も見られなかった。実試料の分析においては、分解や汚染等による濃度変化を避けるため、できるだけ早く分析に着手することが望ましい。

6) 分析方法

分析方法は、オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法が 1 回答あり、その他すべての回答（112 回答）は固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法であり、シングル液体クロマトグラフ質量分析法を用いた回答はなかった。

7) 分析方法等-分析に使用した水

蒸留水、イオン交換水、超純水及びその他（市販の精製水など）において、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。PFOA は操作ブランクから検出されやすく、超純水製造装置の適切な管理や、購入した精製水は開封後使い切るなど、使用する水の汚染防止に留意する。

8) 希釈操作

使用した容器の種類については、平均値に有意差は見られなかったが、メスフラスコとメスシリンダーの間で水準間に精度の違いが認められ、メスフラスコの方が室間精度 CV が小さかった。希釈試料の保存容器の素材は、ガラス（65 回答）、ポリエチレン（8 回答）、ポリプロピレン（34 回答）及びその他（5 回答）の 4 水準を設けて解析した結果、ポリエチレン容器の室間精度 CV が 3.81% と他の 3 水準（13.3～13.9%）と比較して小さく、ガラスとポリエチレン、ポリエチレンとポリプロピレンとの間で精度の有意差が認められた。一方、ガラス容器とポリプロピレン容器間では、今回の結果では平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

分取器具の種類及び希釈試料調製後抽出操作開始までの時間については、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

9) 測定用試料液の調製-抽出方法及び試料の pH 調整

抽出方法は、オンライン濃縮法を用いた 1 回答以外の 112 回答において、すべて固相抽出法が用いられていた。

試料の pH 調整の有無により、水準間で平均値に有意差が見られた。また調整 pH については 4 以上 5 未満の 7 回答において室間精度 CV が小さい値を示し、統計解析の結果 4 未満と 4 以上 5 未満、4 以上 5 未満と 5 以上 7 以下において、水準間で精度に有意差が認められた。

10) 測定用試験液の調製-固相抽出剤

固相の形状は、ほぼすべての回答でカートリッジ型が用いられていた。カートリッジ型固相の充てん剤は、陰イオン交換樹脂が 52 回答と最も多く、次いでスチレンジビニルベンゼン共重合体 30 回答、逆相系（ODS）19 回答、その他（逆相-弱陰イオン交換ミックスモード、ジビニルベンゼン-ポリメタクリレート等）10 回答の順であった。カートリッジ型固相抽出充てん剤については、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。また 1 回答あったディスク型固相では、スチレンジビニルベンゼン共重合体が用いられていた。なお抽出

時の pH 調整実施の有無と固相抽出剤の種類の間には、一定の傾向は見られなかった。

今回の調査では、配布試料を精製水で希釈して分析に供する方法であったため、無機塩類の影響はなかったが、陰イオン交換樹脂または逆相-弱陰イオン交換ミックスモードを用いる場合は、海水試料等試料中の無機塩類濃度が高く PFOA 等の濃度が低い場合に回収率が低下する恐れがあることに留意が必要である。

11) 測定用試験液の調製-固相抽出手順

固相抽出時の吸引、加圧の別では、吸引 91 回答、加圧 22 回答が得られ、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。抽出に用いる器具類の素材にポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素樹脂製のものがあるが、PFOA 等の有機フッ素化合物の抽出時にはこれらの使用を避ける必要がある。固相抽出時の試料液の流下速度 (通水速度) に関しては、10 mL/min 未満、10 mL 以上 20 mL 未満及び 20 mL 以上の 3 水準を設けて解析したが、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

12) 測定用試験液の調製-固相カラムの脱水

固相カラムの脱水方法は、「遠心分離のみ」または「行わない」の 2 水準において、室間精度 CV が他の水準よりも小さい値を示したが、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

13) 測定用試験液の調製-固相カラムからの溶出

溶出溶媒の種類は、アンモニア含有メタノールが 74 回答と最も多く、次いでメタノールが 37 回答、アセトニトリルが 1 回答であった。アンモニア含有メタノールとメタノールの 2 水準について統計解析した結果、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。アンモニア含有メタノール中のアンモニア濃度は、0.05mol/L 未満、0.05 以上 0.1 mol/L 未満、0.1 以上 0.5 mol/L 未満及び 0.5 mol/L 以上の 4 水準について解析した。その結果、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったが、アンモニア濃度が高くなるにつれて室間精度 CV が小さくなる傾向が見られた。陰イオン交換樹脂または逆相-陰イオン交換ミックスモードの固相充填材を用いる場合は、溶出溶媒中のアンモニア濃度が低すぎると回収率が低下することがあり、溶出溶媒調製に使用するアンモニア水の劣化 (濃度低下) にも注意を払う必要がある。

溶出溶媒量は、水準間で精度の違いは見られなかったが、2 mL 以上 4 mL 未満と 4 mL 以上 6 mL 未満において、平均値に有意差が見られた。また、溶出溶媒量を 2 mL 未満とした 1 回答の報告値は、2 mL 以上 4 mL 未満の平均値に近い値を示しており、溶出溶媒量の不足により溶出が不十分となっている可能性が考えられる。一方 6 mL 以上で溶出した 11 回答では、平均値は 4 mL 以上 6 mL 未満よりもやや小さい一方で、室間精度 CV は他の水準よりも小さかった。溶出溶媒量は、少なすぎても多すぎても精確度の低下につながるため、回収率を確認して適切な量を確保する。また溶出時は固相充填剤を溶出溶媒で十分湿潤させ、溶出速度を 1 滴/秒程度として丁寧に操作するとよい。

14) 測定用試験液の調製-クリーンアップ

クリーンアップ実施の有無については、「行わない」が 103 回答であったのに対し、クリー

ンアップを行ったとの回答は9回答と少なかった。クリーンアップを実施しない方が平均値がやや大きく、室間精度 CV も若干小さかった。クリーンアップ操作を行うことにより前処理工程が増えることから、精確度がやや低下したと推察される。一方、今回の調査試料では、試料中に前処理や測定を妨害するような夾雑物が含まれていなかったため、クリーンアップを行わなくても支障はなかったが、夾雑物を含む実試料の分析時には、必要に応じてクリーンアップ操作を行うことを検討してほしい。

15) 測定用試験液の調製-溶出液の脱水・濃縮・定容・試験液保存容器素材

試料液の脱水を行ったとの回答はなかった。試料液の濃縮方法は、窒素吹き付けが 108 回答、その他が 5 回答であり、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。濃縮後の試料液量は、0.1 mL が 69 回答、その他が 36 回答、乾固が 6 回答であった。「その他」は、濃縮後の最終液量の違いによるもので、0.02 mL～1 mL の範囲で回答があり、うち 0.5 mL が最も多かった。「乾固」との回答の室間精度 CV がやや大きい値を示したが、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

定容に用いた溶媒は、メタノール/水(1:1)が 75 回答、次いでメタノールが 27 回答、その他 6 回答、アンモニア含有メタノールが 5 回答であり、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

試験液の保存容器素材に関しては、ガラス (56 回答)、ポリエチレン (6 回答) 及びポリプロピレン (51 回答) について解析した結果、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

16) LC 測定条件 (装置・注入量・カラム)

カラム長さに関する解析では、水準間で平均値の有意差は見られなかったが、長さ 50 mm 及び 100 mL において室間精度 CV の有意差が見られた。

カラム充填剤の種類は、ODS が 109 回答とほとんどを占めた。他は C8 が 3 回答、C30 が 1 回答あり、ODS と C8 の間で平均値に有意差が見られた。C8 を使用した 3 回答のうち 1 回答のみ値が小さく、偶発的な要因の可能性も考えられるが、直鎖体と分岐異性体との分離については、分離されていないか、ベースライン分離には至っていなかった。ODS を用いた回答においても、直鎖体と分岐異性体がベースライン分離できていないクロマトグラムが見られ、充填剤の種類以外の要素の影響もあるが、カラムの選定を含め、直鎖体と分岐異性体をできるだけ分離できる条件を設定することが望まれる。

LC 装置及びカラムに関するその他の要因 (LC のメーカー、注入量、LC カラム充填剤粒子径及び LC カラム内径) については、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

なお、カラム長さについての回答のうち、単位を cm として回答したと思われるものが数点あったため、確認の上訂正して統計解析を行った。

17) LC 測定条件 (移動相、流速、カラム槽温度)

水系移動相は、酢酸アンモニウム溶液が 99 回答あり、アセトニトリル・酢酸アンモニウム水溶液と酢酸アンモニウム・ギ酸水溶液が各 7 回答であった。溶媒系移動相はアセトニトリルが 104 回答、メタノール 7 回答、その他 2 回答であった。移動相の種類及び水系移動相の塩濃

度に関しては、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

移動相混合条件は、グラジエント 109 回答に対し、アイソクラティックは 4 回答と少なかった。PFOA は、グラジエント分析で装置ブランクが検出される場合があるが、LC ポンプと注入口の間にリテンションギャップカラムを装着することにより、装置ブランクと測定試料中の PFOA とを分離することができる。ただし、リテンションギャップカラムを装着による装置内の圧力上昇に注意し、導入前に装置の耐圧を超えないことを確認する必要がある。

移動相の流速については、0.2 以上 0.3 mL/min 未満において室間精度 CV が若干小さかったが、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

カラム槽温度については、30℃以上 40℃未満（4 回答、平均値 1.52 ng/L）と 40℃以上 50℃未満（105 回答、平均値 1.30 ng/L）の間で平均値の有意差が見られた。

18) MS/MS 測定条件

MS 装置メーカー間で、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られず、イオン化方法は全回答が ESI ネガティブであった。検出方法は SRM (MRM) が 111 回答、その他が 2 回答あった。PFOA の定量イオン（トランジション）は、環境の要監視項目の測定方法と水道の水質管理目標設定項目の測定方法で異なり、前者が 413>369、後者が 413>169 を提示している。要監視項目では直鎖体の感度が高いイオンが、水道の試験方法では直鎖体に対する分岐異性体の感度比が高いイオンがそれぞれ選択されている。PFOA の定量イオン 413>369 と 413>169 の 2 水準間で平均値、室間精度ともに有意差は見られなかったが、PFOA の平均値は 413>369 が 1.30 ng/L、413>169 が 1.35 ng/L であり、各イオンにおける直鎖体と分岐異性体の感度比の差が定量値に影響したと考えられる。PFOA の直鎖体の検量線を用いて分岐異性体の定量を行う場合、選択したイオンや測定条件によって直鎖体との感度差が異なるため、正確な定量値を得るためには、純度が明確な各分岐異性体の標準物質が必要である。

19) 標準物質・標準原液

標準原液の調製方法は、自作 1 回答以外はすべて購入であった。標準物質のメーカーに関しては、未回答 2 件を除いて 6 社について回答があり、4 メーカー及び「その他」の 5 水準を設けて統計解析を行った。その結果、メーカー A と B、A と C、A とその他 2 社のメーカーにおいて、水準間で平均値に有意差が見られた。一方、室間精度 CV は水準間で有意差は見られなかった。

標準物質・標準原液使用時の濃度保証については、保証期間内との回答がほとんどを占めた。保証期間超過との回答は 2 件と少なかったが、保証期間が超過した回答の平均値は 1.09 ng/L と小さく、長期間の保存による標準液の濃度変化が疑われた。また開封からの日数は、360 日以上との回答が 25 回答あり、室間精度 CV が 18.1%と大きかった。検量線用標準液調製からの経過日数についても、有意差は見られなかったものの、調製後 30 日以上経過した回答では室間精度 CV が 24.6%と他の水準と比較して大きい値を示した。標準原液、検量線用標準液ともに、使用の都度濃度に変化がないことを確認し、必要に応じて標準液を作り直す等、適切な管理が重要である。

標準液の種類（直鎖体か分岐異性体との混合物か）については、直鎖体が 101 回答、直鎖体と分岐異性体の混合物が 12 回答あった。平均値及び室間精度 CV は両者でほぼ同一の値を示し、有意差も見られなかった。直鎖体と分岐異性体との混合物を用いた回答では、検量線作

成に直鎖体のみを用いたケースと、直鎖体の検量線に加え、直鎖体と分岐異性体のピーク面積値を合算して T-PFOA として検量線を作成したケースが見られた。

標準物質・標準原液の保存容器、保存温度及び標準原液の調製・購入からの経過月については、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

なお、標準物質の形態及び標準液の種類-2 については、設問の不備により解析対象から除外した。

20) 定量方法

定量方法は、サロゲート物質を用いた内標準法（サロゲート法）が 108 回答とほとんどを占め、内標準法を用いたとの回答は 5 回答であった。平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったが、安定同位体標識物質が入手できる場合は、分析の最初に試料に添加して全前処理工程から測定まで分析全体を通して回収率の補正が可能なサロゲート法を用いると、精確度の向上が期待できる。

21) 内標準物質・サロゲート内標準物質

内標準物質を使用した回答は 9 回答のみであり、 $^{13}\text{C}_8$ -PFOA が 5 回答で、他 3 回答は $^{13}\text{C}_4$ -PFOA 及び $^{13}\text{C}_2$ -PFOA であった。また 98 回答が内標準物質を使用しなかった。

サロゲート内標準物質の使用の有無については、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。サロゲート内標準物質の種類では、 $^{13}\text{C}_8$ -PFOA が 82 回答、 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA が 24 回答、 $^{13}\text{C}_2$ -PFOA が 2 回答あり、 $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 及び $^{13}\text{C}_4$ -PFOA について統計解析を行った結果、平均値に有意差が見られた。一方室間精度 CV は、 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA の方がやや小さい値を示したが、統計的有意差はなかった。サロゲート物質の回収率は、70%以上 100%未満との回答が 48 回答と最も多く、次いで 100%以上 120%未満が 30 回答、50%以上 70%未満が 4 回答あり、ほぼすべての回答が 50%から 120%の範囲内であり良好であった。また 50%未満、120%以上がそれぞれ 1 回答あったが、サロゲート物質の回収率により分析結果の補正が可能ではあるものの、サロゲート物質の回収率が適切な範囲となるように、分析操作の再確認と手順の見直しを実施していただきたい。

22) 検量線

検量線作成点数は 4 点以上が確保されており、4 点以上 6 点以下が 73 回答、7 点以上 9 点以下が 33 回答、10 点以上が 5 回答であり、最も検量点を多く設けていた回答は 12 点であった。各水準の平均値は、検量点の増加に伴い小さくなる傾向が見られたが、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

23) 空試験応答値/試料応答値

PFOA は空試験において検出されやすい物質であり、空試験値をできるだけ小さくすることが高感度・高精度な分析結果につながる。空試験応答値/試料応答値について、0.01 未満（回答数 43）、0.01 以上 0.02 未満（回答数 13）、0.02 以上 0.05 未満（回答数 24）、0.05 以上 0.1 未満（回答数 18）及び 0.1 以上（回答数 14）の 5 水準を設けて解析した結果、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。

24) 試料応答値/検量線最高濃度応答値

平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかった。1 以上との回答が 2 回答あり、検量線濃度範囲を超えて定量していた。検量線濃度範囲内で定量していることを確認し、範囲外であった場合は検量点の増加等により対処してほしい。

25) 検出下限値及び定量下限値

検出下限値、定量下限値に関する解析では、装置検出下限値（IDL）、分析法検出下限値（MDL）、MDL 算出方法及び分析法定量下限値（MQL）については平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったが、IDL 及び MQL の算出方法において室間精度 CV に有意差が見られた。両者とも、「その他」の水準で室間精度 CV が大きく、いずれも回答のうち 1 回答において定量値が小さかったことによると推察された。IDL、分析法検出下限値（MDL）及び MQL の算出方法において「その他」のうち、IDL 等未算出との回答がいくつか見られたが、試験方法を導入する際や装置を更新した際等必要に応じて IDL、MDL 及び MQL を算出し、試料分析時または定期的に装置性能を確認しながら運用することが望ましい。

今回の調査では、PFOA の分岐異性体が配布試料に含まれていたが、直鎖体 PFOA の定量値の報告があった回答において、いくつか分岐異性体の濃度を不検出と回答していたケースがあった。分岐異性体は、直鎖体と比較して低い濃度であったため、測定条件や定量下限値の設定状況によっては検出されなかったと推察された。

（d）過去の結果との比較

PFOA は過去に平成 22 年度に模擬水質について調査を実施し、平成 23 年度に追跡調査を行った実績がある。過去 2 回の調査では、分析方法が要調査項目等調査マニュアルであったことと、配布試料中に分岐異性体が含まれていなかったことが今回の調査状況と異なる。

今回の調査では、過去 2 回の調査時と比較して参加機関が大きく増加しており、昨今の有機フッ素化合物への関心の高さが窺えた。平均値は、過去 2 回の調査では添加濃度に対して大きかったに対し、今回の調査結果では添加濃度よりも小さい値を示した。構造別に見ると、直鎖体の添加濃度 1.14 ng/L に対し、直鎖体の平均値は 1.13 ng/L であり、直鎖体の平均値は添加濃度に非常に近い値であった。一方、分岐異性体の平均値は、添加濃度 0.302 ng/L に対して 0.172 ng/L と小さく、直鎖体と分岐異性体の感度が同等でないためであると考えられた。室間精度 CV は過去の結果とほぼ同等であった。

表 2-2-3-2(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 (ng/L)	室間精度		添加濃度 (ng/L)
				SD	CV%	
H22 年度	模擬水質	36	9.25	1.04	11.2	8.98
H23 年度	模擬水質	38	2.65	0.301	11.4	2.49
R04 年度	模擬水質	113	1.31	0.173	13.2	1.44

（e）総括評価・今後の課題

今回の模擬水質試料中 PFOA の調査は、平成 23 年度以来約 10 年ぶりに実施され、添加濃度は直鎖体、分岐異性体の合算で 1.44 ng/L であり、前回の平成 23 年度の調査時の約 60%程度

の濃度であった。今回は参加機関数が大幅に増加しており、有機フッ素化合物に対する社会的関心の高さを反映していると考えられた。

PFOA は、LC/MS/MS 法により高感度な検出が可能な一方、分析操作中に汚染されやすく、使用する器具類の適切な選択やメタノール等による入念な洗浄とともに、精製水中のブランクにも注意を払う必要がある。また装置から溶出する PFOA が妨害となる場合があり、LC ポンプと注入口の間にリテンションギャップカラムを装着して、装置ブランクと測定試料中の PFOA を分離する方法が対処法として用いられる。汚染や吸着によるロスに注意しながら丁寧に操作を行うこと、装置のメンテナンスを実施して装置状態を良好に保つことが、良好な結果を得るポイントである。

要監視項目においては、直鎖体及びすべての分岐異性体が測定対象である他、直鎖体と分岐異性体の生態リスク評価が異なることから、測定の際直鎖体と分岐異性体を可能な限り分離し、直鎖体のピークの測定値を用いて直鎖体の濃度を把握することが望ましいとしている。しかし、提出されたクロマトグラムの中には、直鎖体と分岐異性体との分離が不十分なものがあつた。さらに、外れ値とはなっていないものの、ピーク形状やピーク積分に問題があるケースや、検体によって保持時間がずれているものもあつた。定量時のクロマトグラムの目視での確認や、定量結果報告前の複数人でのチェックを行うとともに、カラムを含めた装置全体のメンテナンスを定期的実施して装置状態を良好に保ち、分析値の信頼性確保に努めていただきたい。

今回の調査において、初めて PFOA の分岐異性体が配布試料に添加された。環境省の要監視項目の測定方法では、分岐異性体の感度が直鎖体と同等であると仮定し、直鎖体の検量線を用いて分岐異性体を定量してよいとされている。しかし、実際には直鎖体と分岐異性体の感度は同等ではなく、特に LC/MS/MS 法において、個別の異性体や測定条件によって感度が異なることがわかっている。また要監視項目では、前述のとおり直鎖体及びすべての分岐異性体が測定対象であるが、すべての分岐異性体の標準物質が入手できる場合に分岐異性体の標準物質を用いて定量することは差し支えないとされており、入手可能な分岐異性体の標準物質が限られている現状では、直鎖体の標準物質を用いて定量する以外に選択肢がない。今回の調査では、配布試料中の総 PFOA の濃度に対して分岐異性体濃度の占める割合が低く、定量結果の平均値及び室間精度 CV にそれほど大きな影響を及ぼさなかったものの、分岐異性体を含めた PFOA の精確な定量値を得るためには、各分岐異性体の標準物質を用い、それぞれに最適化した測定条件を用いることが必要である。さらに、環境試料中の分岐異性体存在状況について研究が進み、モニターすべき分岐異性体を絞り込むことができれば、効率的かつ効果的なモニタリングが実施できると考えられる。

(3) PFHxS

(a) 全体的な傾向

回答数は 70 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 4 回答 (小さい値 1 回答、大きい値 3 回答) であった。

外れ値等棄却後の 66 回答の平均値は 0.935 ng/L、室間精度 CV は 11.9 % であった。回答のヒストグラムはやや広がっているもののほぼ正規分布であった。

外れ値等棄却後の分析法は、固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS) が 0 回答、固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS) が 65 回答、オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法が 1 回答だった。固相抽出の充填剤は逆相系化合物が 9 回答、スチレンジビニルベンゼン共重合体が 18 回答、陰イオン交換樹脂が 31 回答、その他が 6 回答であった。分離カラムは ODS (C18 を含む) が 62 回答、C8 が 3 回答、C30 が 6 回答であり、測定方法ではアイソクラティック法が 2 回答、グラジエント法が 64 回答であった。イオン化方法はエレクトロスプレーイオン化ネガティブモードが 66 回答、SRM (MRM を含む) が 64 回答、その他が 2 回答であった。分析に使用した標準物質は直鎖体が 49 回答、直鎖体と分岐異性体の混合物が 16 回答であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 1 回答については、サロゲート物質として対象成分の安定同位体で標識された内標準物質を使っていないため、前処理における損失などが補正されていないことや、相対感度係数の精度が悪かったことが考えられる。

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、標準物の調整ミスや計算ミスなどが原因と考えられる。また、環境分析では LC-MS/MS を用いる測定が増えつつある中で経験不足などから、装置のコンディションなど内部精度管理が不足したことも考えられる。

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	2	分析方法が不適当であった。PFHxS は普段分析しておらず、サロゲートが手元になかったため、PFOS サロゲートで代用したことが原因と考えられる。(PFOS と PFHxS の回収率の違いによるものと考えられる。)	サロゲート物質として対象成分の安定同位体で標識された内標準物質を使っていないため、前処理における損失などが補正されていないことや、相対感度係数の精度が悪かったことが考えられる。
B	Grubbs 大	2	標準液濃度の差異。標準液濃度の計算ミスによると考えられる。	検量線データから、面積や RRF はばらつきが大きく、装置の安定性が少し悪いように考えられる。
C	Grubbs 大	2	標準液の調製ミスと考えられる。	検量線データから推定すると、回答にあるように標準溶液が内標準溶液の約半分の強度になっていることから、検量線用標準液の作成時の調製ミスであると考えられる。
D	Grubbs 大	2	標準液濃度の差異。本試験で使用した PFHxS の標準液に含まれる PFHxS は直鎖体と分岐異性体の割合が 77% と 23% であるが、直鎖体の割合を 100% として濃度計算したことが原因と考えられる。	回答にあるように、標準液の純度について補正が行われていなかったことが主な理由であると考えられる。

*:1. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)、2. 固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS)、3. オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法

(c) 要因別の解析

分析機関区分では棄却後の平均値については概ね同等の結果が得られていた。公的機関の区分間でも棄却後は差がほとんどなく、LC-MS/MS 等を導入し PFOS 等の測定を実施している機関間の差があまり無いことが窺える。室間精度 CV は民間の測定機関で若干大きな値となったが、10%前後のばらつきと見ると大きな差はないと考えられる。

国際的認証の取得の有無でも大きな差はないと考えられる。

要因については、分析主担当者の経験年数では1年未満で若干平均値が小さいものの、室間精度 CV は他と遜色はなかった。分析主担当者の実績では50 未満が多く、年間を通じて依頼が少ないことが示唆される。平均値は変わらないものの、室間精度 CV は 200 以上 500 未満で 27.9%と悪かった。この水準には3 機関があるだけなので、特に明確な理由は考えられなかった。

結果の確認については多くは分析主担当者以外が確認しており、室間精度 CV も他の項目と同等であった。

試料の受け取りはほとんどが 8 月 23 日から 26 日の間であり、分析開始までの保存期間は 21 日以上機関もあったが、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差は見られなかった。分析に要した期間は 2 日未満から 21 日以上と大きな幅があり、ほとんどの機関では 7 日以内に分析を終了していた。分析日数に大きな差が見られたものの、平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差は見られなかった。

分析手法としては、固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS) が主流であり、他の手法であっても平均値に有意差は見られなかった。

汚染が懸念される分析に使用された水はほとんどが超純水を使用していたが、蒸留水やイオン交換水でも平均値に有意差は見られなかった。

分析までの保存は多くは冷暗所、温度としては 10℃以下で保存していた。保存方法では、その他との回答が 1 つあり、分析値が 0.710 ng/L と外れ値にはならなかったものの小さかった。保存していた機関では保存していた温度での平均値に有意差は見られなかった。

送付試料の希釈に用いた器具としてはマイクロシリンジとメスフラスコが多かったが、器具については平均値に有意差は見られなかった。

希釈操作から抽出操作まではおよそ 2 日を要している機関が多く、希釈試料の保存はガラスかポリプロピレン (PP) であった。PP での保存では室間精度 CV が 7.25%と小さく、ガラス容器での保存と有意差が見られた。希釈後の試料は 500 mL 以上を分取し測定に用いている機関が多かった。平均値に有意差は見られなかった。

抽出にはカートリッジ型の固相抽出が主に用いられおり、pH 調整は一部の機関にて酸性領域で行われていた。この抽出操作ではいずれも平均値に有意差は見られなかった。

固相抽出における充填剤の種類は逆相系化合物、スチレンジビニルベンゼン共重合体、陰イオン交換樹脂およびその他が用いられており、平均値に有意差は見られなかったものの、陰イオン交換樹脂では室間精度 CV が 7.67%と小さく、スチレンジビニルベンゼン共重合体では 16.3%と大きく、これらの水準間で有意差が見られた。

抽出操作として加圧よりも吸引操作が多かったが、平均値に有意差は見られなかった。こ

の時の流量は 10 mL/min 未満から 20 mL/min 以上と倍以上の差があったが、平均値には有意差は見られなかった。20 mL/min 以上では他の流速に比べ有意に室間精度 CV が大きかった。固相カートリッジ等に通水した後の脱水操作は、窒素ガスや空気の吹き付け、遠心分離などが実施されており（あるいは実施しない）、いずれの方法でも平均値に有意差は見られなかった。固相からの溶出溶媒はメタノールとアンモニア含有メタノールおよびアセトニトリルが用いられており、平均値に有意差は見られなかったものの、アンモニア含有メタノールではアンモニア含有量が 0.05%未満と 0.05-0.1%未満の間に室間精度 CV に有意差が見られた。この時の溶媒量は 4 から 6mL が多く、4mL 以下の場合では若干平均値が小さいものの、有意差は見られなかった。

濃縮後の操作として乾固させた場合でも有意差は見られなかった。

最終的に定容に用いた溶媒はメタノール/水、メタノール、アンモニア含有メタノールおよびその他であり、いずれの溶媒でも平均値に有意差は見られなかった。溶離液の種類を勘案して選択すべきである。

また、LC-MS/MS(および LC-MS)測定用バイアルの素材としてガラス、ポリエチレンおよびポリプロピレン(PP)が用いられており、ポリエチレンとポリプロピレンの間で平均値に有意差は見られなかったものの、室間精度 CV で有意差が見られた。

5 社のメーカーの測定装置が使われており、平均値に有意差は見られなかった。

PFHxS は直鎖体及び分岐異性体が存在することから、カラムでの分離は非常に重要である。本調査で用いられたカラムは C18、C8 及び C30 の 3 種類であるが、充填剤の粒径、カラムの内径、カラムの長さなどが機関によって異なっていた。その中でも C8 カラムで平均値が有意に小さい結果となった。移動相についてはアセトニトリルとメタノールの間で室間精度 CV に有意差が見られた。移動層の混合条件や流速、カラム温度では平均値に有意差は見られなかった。

イオン化方法は全ての機関でエレクトロスプレーイオン化(ESI)ネガティブモードであった。

標準溶液は 4 社から供給されており、標準物質・標準原液による平均値に有意差は見られなかった。標準原液の保証期間についてはほぼ保証期間内であったが、1 機関においては保証期間外で平均値は 0.712 ng/L と小さかった。開封した後の期間についてはほとんどが 60 日以内で使用しており、360 日以上経過した場合でも平均値に有意差は見られなかった。保存期間が概ね 60 日以内であったためか、保存容器の影響はほとんど認められなかった。しかし、バイアルでの標準液の保存では有意差はないものの若干平均値が小さい結果であった。標準液では一部の機関で直鎖体と分岐異性体の混合物を用いていたが、平均値には有意差は見られなかったものの、混合物を使用した場合に有意に室間精度 CV が大きくなった。定量方法は検量線法、内標準法及びサロゲート物質を用いた内標準法で行われており、多くの機関でサロゲート物質を用いた内標準法が採用されていた。サロゲートに用いた物質は PFHxS-¹³C₃、PFHxS-¹³C₆、PFHxS-¹⁸O₂ その他が用いられていたが、平均値に有意差は見られなかった。その回収率は 70 から 120%がほとんどであったが、50%未満や 120%以上であっても平均値に有意差は見られなかった。

空試験については、多くの機関で 0.01 ng/L 未満であり、0.01 ng/L 以上の空試験値の平均値では有意差は見られないものの僅かに小さい結果となった。測定時に得られた試料ピークの強度と検量線の最高濃度のピーク強度の比率は 0.1 未満から 0.5 未満であり、平均値に有意差は見られなかった。本調査では装置検出下限値及び方法の検出下限値は 0.1 ng/L 未満の機

関が多く、1 ng/L 以上の機関も認められたものの、平均値に有意差は見られなかった。

(d) 過去の結果との比較

PFHxS は過去の実施例なし

(e) 総括評価・今後の課題

PFHxS は、PFOS 及び PFOA と同様の性質を持ち、その代替品として使用されているものの、POPs 条約の附属書 A への追加を勧告することが決定されている。今回が初回の調査であったが、添加濃度（合計 0.913 ng/L, 直鎖体 0.741 ng/L, 分岐異性体 0.172 ng/L）と比較して平均値は PFHxS 合計 0.935 ng/L (CV% 11.9%), PFHxS 直鎖体 0.770 ng/L, PFHxS 分岐異性体 0.162 ng/L であり、添加濃度とほぼ同等の値となり、その室間精度 CV は分岐異性体では 20% を超えたものの、トータル及び直鎖体では 10 から 15%程度と、初回の調査としては概ね良好な結果であった。クロマトグラムを見ても概ね良好な分離を示していた。しかし、分岐異性体の室間精度 CV は直鎖体に比べると大きかった。分岐異性体の含有量は少ないため、直鎖体以上の感度が求められることやピーク形状や分離状況の改善(均質な分離条件の検討等)が望まれる。

(4) 共通試料3 (模擬水質試料) のまとめ

(a) 全体的な傾向

PFOS、PFOA、PFHxS の回答数はそれぞれ 118、117、70 であった。いずれも「ND 等」の回答はなく、Grubbs の検定による外れ値はそれぞれ 7 回答 (小さい値 1 回答、大きい値 6 回答)、4 回答 (小さい値 0 回答、大きい値 4 回答)、4 回答 (小さい値 1 回答、大きい値 3 回答) であった。外れ値棄却後の平均値 (および室間精度 CV) はそれぞれ 1.04 ng/L (15.1 %)、1.31 ng/L (13.2 %)、0.935 ng/L (11.9 %) であった。

回答のヒストグラムはいずれも平均値を中心とした山形の分布であったが、直鎖体は比較的シャープな形状であるのに対し、分岐異性体は幅が広い形状となり、この傾向は特に PFOA で顕著であった。分岐異性体は使用する標準品や定量方法によって定量値が変わり、特に PFOA ではモニターイオンによる定量値の差が大きいため、このような結果となったものと思われる。ただし、今回の試料中の直鎖体と分岐異性体の添加濃度は、いずれの分析対象項目において直鎖体の方が分岐異性体よりも高い濃度であったため、分岐異性体の定量値のばらつきは、直鎖体と分岐鎖異性体の定量値に対して大きな影響を及ぼさなかった。

分析法は、オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法を用いた 1 回答を除き、他は全て固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法 (LC/MS/MS) であった。平成 22 年度および 23 年度の調査では一定数あった固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS) は 0 回答であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbs の検定で棄却された回答の棄却原因としては、標準原液の調製ミスや、濃度計算のミスが多く見られた。他の棄却原因としては、標準液の直鎖・分岐異性体の濃度比を各異性体の濃度の計算に正しく反映しなかったことや、サロゲートのピーク形状の異常、直鎖体と分岐異性体のピークを分離が不十分であること、ピーク積分が不適切できること (直鎖体と分岐異性体を分離せずに定量) 等が考えられた。

(c) 要因別の解析

要因別の解析により、分析上留意すべき点として以下の事項が考えられた。

1) 固相抽出

カラムの充填剤については、C18 (ODS) やスチレンジビニルベンゼン (SDB) 共重合体等の逆相のメカニズムによるものと、陰イオン交換樹脂がほぼ同数用いられた。他にジビニルベンゼン-ポリメタリレート樹脂や逆相-弱陰イオン交換ミックスモード固相が用いられた。PFHxS では陰イオン交換樹脂の室間精度 CV がスチレンジビニルベンゼン共重合体と比べて有意に小さかったが、陰イオン交換樹脂または逆相-陰イオン交換ミックスモードの固相充填材を用いる場合は、溶出溶媒中のアンモニア濃度が低過ぎると回収率が低下することがあるため、溶出溶媒調製に使用するアンモニア水の劣化 (濃度低下) に注意を払う必要がある。

また、溶出溶媒量による平均値の差が見られており、少なすぎても多すぎても精確度の低下につながることから、回収率を確認して適切な量を確保することが重要である。

なお、抽出に用いる器具類の素材にポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素樹脂製のものがあるが、有機フッ素化合物の抽出時にはこれらの使用を避ける必要がある。

2) LC 測定条件

有機フッ素化合物は直鎖体および分岐異性体が存在し、正確な定量値を得る上で、これらの異性体の分離は非常に重要である。移動相の種類および塩濃度による平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったが、LC カラムに関しては PFOA および PFHxS では C8 カラムで平均値が有意に小さい、PFOS でも有意差はないが小さい結果となった。C8 カラムではピーク分離が十分ではないため、正確な定量値が得られなかった可能性がある。

また、グラジエント分析で装置ブランクが検出される場合があるが、LC ポンプと注入口の間にリテンションギャップカラムを装着することにより、装置ブランクと測定試料中の PFOA とを分離することができる。ただし、リテンションギャップカラムを装着による装置内の圧力上昇に注意し、導入前に装置の耐圧を超えないことを確認する必要がある。

3) MS/MS 測定条件

モニターイオンによって直鎖体と分岐異性体の感度は異なることから、直鎖体の標準品で作成した検量線を用いて分岐異性体を定量した場合、モニターイオンによって分岐異性体の定量値が異なる。例えば、PFOS では 499>99 よりも 499>80 の方が、PFOA では 416>369 よりも 413>169 の方が直鎖体に対する分岐異性体の感度が高いことから、試料中に分岐異性体が含まれる場合は、499>80 を用いた方が 499>99 を用いるよりも定量値は大きくなる。本調査ではいずれの分析対象物質も直鎖体の方が分岐異性体よりも濃度が高いため、これらを合算した濃度に対して大きな影響はなかったが、モニターイオンやその他の測定条件による分岐異性体の定量値の違いについては留意する必要がある。

正しい定量値を得るためには、純度が明確な各分岐異性体の標準物質が必要であるが、現段階ではこのような標準液の入手が困難であることから、有機フッ素化合物の分析における今後の課題と考えられる。

4) 標準物質・標準原液

標準液の種類（直鎖体か分岐異性体との混合物か）は「直鎖体のみ」が多かったが、「直鎖体と分岐異性体の混合物」も一定数あり、PFOS および PFHxS では水準間に平均値の差および精度の違いが見られた。分岐異性体も含まれる標準品を用いた場合、検量線の作成方法や定量値の算出方法に幾つか存在することから、結果として定量値のばらつきが大きくなったものと考えられる。

5) サロゲート内標準物質

サロゲート内標準物質の使用有無に関しては、ほとんどのが「使用する」との回答であった。使用有無による平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差が見られなかったが、安定同位体標識物質が入手できる場合は、分析の最初に試料に添加して全前処理工程から測定まで分析全体を通して回収率の補正が可能なサロゲート法を用いると、精確度の向上が期待できる。特に、サロゲート内標の回収率が 70%未満あるいは 120%以上の回答が一定数（PFOS では全回答数の 14%）あったことから、このような機関においてはサロゲート物質を用いて分析結果を補正するか、回収率が適切な範囲となるように分析操作の再確認と手順の見直しを実施していただきたい。

なお、陰イオン交換樹脂または逆相-弱陰イオン交換ミックスモードを用いる場合は、海水

試料等試料中の無機塩類濃度が高い場合に回収率が低下する恐れがあることに留意が必要である。

上記の他に、ブランク低減のために超純水製造装置の適切な管理や購入した精製水は開封後使い切るなど、使用する水の汚染防止や、複数人での結果確認等を行い、分析結果報告時の誤り防止対策を講じることは有用であり、毎回実施することが望まれる。

(d) 過去の結果との比較

PFHxS は過去の実施例はないが、PFOS および PFOA は平成 22 年度と 23 年度の過去 2 回、模擬水質試料の調査が実施されており、今回の調査が 3 回目となる。今回の調査では、過去 2 回の調査時と比較して参加機関が大きく増加しており、昨今の有機フッ素化合物への関心の高さが窺えた。

PFOS に関しては、平成 22 年は直鎖体のみを対象としたが、平成 23 年度は分岐異性体も対象としており、添加濃度も今回の調査と類似している。今回の調査は、過去 2 回の調査結果と比べて室間精度 CV が最も小さい結果であったことから、参加機関の分析技術は過去よりも向上しているものと考えられる。この原因として、今年度の調査ではイオン検出方法として SIM や Scan を用いた機関がなく、飛行時間型質量分析法を用いた 1 機関を除き全て SRM(MRM) による定量であったためと考えられる。

PFOA に関しては、過去 2 回の調査では配布試料中に分岐異性体は含まれていなかった。過去 2 回の調査では添加濃度に対して大きい平均値であったのに対し、今回の調査では添加濃度よりも小さい値であった。直鎖体の平均値は添加濃度に非常に近い値であったのに対し、分岐異性体の平均値は添加濃度 0.302 ng/L に対して 0.172 ng/L と小さく、直鎖体と分岐異性体の感度が同等でないため誤差が生じたものと考えられた。室間精度 CV は過去の結果とほぼ同等であった。

(e) 総括評価・今後の課題

今回の模擬水質試料中の有機フッ素化合物の調査は、平成 23 年度以来約 10 年ぶりに実施された。今回は対象物質に POPs 条約の附属書 A への追加勧告が決定されている PFHxS が加わり、また全ての物質について分岐異性体も分析対象となった。前回までの調査と比較して参加機関数が大幅に増加しており、有機フッ素化合物に対する社会的関心の高さを反映していると考えられた。

今回の調査において、各化合物の添加濃度は 1 ng/L 程度と低濃度であったが、過去に実施した調査結果と比べると全体的に良好な結果が得られており、参加機関の分析精度は向上しているものと考えられる。分析方法は LC/MS が 0 回答となり、参加機関の装置が LC/MS/MS に切り替わったことも、分析精度が向上した一因と考えられる。

有機フッ素化合物は、LC/MS/MS 法により高感度な検出が可能な一方、分析操作中に汚染されやすく、使用する器具類の適切な選択やメタノール等による入念な洗浄とともに、精製水中のブランクにも注意を払う必要がある。逆相・陰イオン交換のどちらのメカニズムの固相抽出も可能であるが、それぞれで使用する溶媒や pH 調整方法が異なるため、正しい方法を選択する必要がある。分析の最初に試料に添加して全前処理工程から測定まで分析全体を通して回収率の補正が可能なサロゲート法を用いると精確度の向上が期待できるため、サロゲート内

標を使用することが推奨される。

また、装置からの溶出した分析対象物質が妨害となる場合があるため、LC ポンプと注入口の間にリテンションギャップカラムを装着して、装置ブランクと測定試料中の分析対象物質を分離する方法が対処法として用いられる。汚染や吸着によるロスに注意しながら丁寧に操作を行うこと、装置のメンテナンスを実施して装置状態を良好に保つことが、良好な結果を得るポイントである。

要監視項目においては、直鎖体および全ての分岐異性体が測定対象であることから、測定の際直鎖体と分岐異性体を可能な限り分離し、直鎖体のピークの測定値を用いて直鎖体の濃度を把握することが望ましい。しかし、提出されたクロマトグラムの中には、直鎖体と分岐異性体との分離が不十分なものや、ピーク形状やピーク積分に問題があるもの等があった。定量時のクロマトグラムの目視での確認や、定量結果報告前の複数人でのチェックを行うとともに、カラムを含めた装置全体のメンテナンスを定期的の実施して装置状態を良好に保ち、分析値の信頼性確保に努めていただきたい。

現状、分岐異性体の定量方法に関しては、その濃度が明記された標準品を入手することが困難であるため、直鎖体の標準品で作成した検量線を用いて定量する方法が一般的である。環境省の要監視項目の測定方法では、「分岐異性体の感度が直鎖体と同等であると仮定し、直鎖体の検量線を用いて分岐異性体を定量してよい」とされている。しかし、実際には直鎖体と分岐異性体の感度は同等ではなく、特に LC/MS/MS 法において、個別の異性体や測定条件によって感度が異なる。「全ての分岐異性体の標準物質が入手できる場合に分岐異性体の標準物質を用いて定量することは差し支えない」とされているものの、入手可能な分岐異性体の標準物質が限られている現状では、直鎖体の標準物質を用いて定量する以外に選択肢がない。今回の調査では、配布試料中の総濃度に対して分岐異性体濃度の占める割合が低く、定量結果の平均値及び室間精度 CV にそれほど大きな影響を及ぼさなかったものの、分岐異性体の精確な定量値を得るためには、各分岐異性体の標準物質を用い、それぞれに最適化した測定条件を用いることが必要になる。さらに、環境試料中の分岐異性体存在状況について研究が進み、モニターすべき分岐異性体を絞り込むことができれば、効率的かつ効果的なモニタリングが実施できると考えられる。これらは、有機フッ素化合物分析における今後の課題と考えられる。