

令和 6 年度
環境測定分析統一精度管理調査結果
(本編)

令和 7 年 3 月

環境省水・大気環境局環境管理課

目 次

第1章 調査概要	1
1. 目的等	1
2. 調査試料及び対象項目.....	1
(1) 基本精度管理調査.....	1
(2) 高等精度管理調査.....	2
(3) 調査の経過.....	2
(4) 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	10
(3) 統計量	11
(4) ヒストグラム.....	13
(5) 解析結果	15
2. 分析項目毎の結果.....	20
2. 1 共通試料1（模擬排水試料：一般項目等）	20
(1) 全燐	20
(2) ほう素	29
(3) カドミウム.....	36
(4) 鉛	42
(5) 鉄	48
2. 2 共通試料2（模擬水質試料：農薬）	53
(1) シマジン	53
(2) チオベンカルブ.....	61
(3) 参照項目	67

(4) 共通試料2 (模擬水質試料) のまとめ.....	68
2. 3 共通試料3 (模擬大気試料：揮発性有機化合物)	71
(1) クロロエチレン.....	71
(2) ジクロロメタン.....	73
(3) テトラクロロエチレン.....	75
(4) トルエン	78
(5) ベンゼン	80
(6) 参照項目	85
(7) 共通試料3 (模擬大気試料) のまとめ.....	88

第1章 調査概要

1. 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となっている。

加えて、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、説明会や調査結果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、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。

提出された結果は、環境測定分析等の専門家からなる環境測定分析統一精度管理調査検討会において、下記①～③を目的として、前処理条件や測定機器の使用条件等との関係等について詳細な検討を行っている。

- ① 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。
- ② 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する。
- ③ 必要に応じて公定法等の分析手法の改善すべき点を提案する。

調査結果については、「調査結果報告書」をとりまとめて参加機関等に配布するとともに、「調査結果説明会」及び「ブロック会議」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. 調査試料及び対象項目

調査試料については、環境測定分析検討会が策定した「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について（令和3年2月19日）」において、「調査計画」として「基本精度管理調査」と「高等精度管理調査」に区分している。基本精度管理調査は分析の頻度が高い一般項目等を中心とした試料を優先的に実施し、高等精度管理調査は、環境省において、公定法の策定等を目的として試料を選定し実施する。なお、分析項目は詳細項目と参照項目に分類され、詳細項目は分析結果のほか分析条件やクロマトグラム等の提出も求めて調査・詳細な解析を行い、参照項目とは、分析結果のみの提出を求めている項目である。本年度試料の概略を下記に示す。

（1）基本精度管理調査

分析機関において分析頻度が高い項目として、本年度は以下の1試料とした。

- ・ 共通試料1（模擬排水試料：一般項目等）
全磷、ほう素、カドミウム、鉛、鉄の5項目を調査対象とした。

(2) 高等精度管理調査

高等精度管理調査については、以下の2試料とした。

- ・共通試料2（模擬水質試料：農薬）

下記の3項目を対象項目とした。

詳細項目（2項目）：シマジン、チオベンカルブ

参照項目（1項目）：フェニトロチオン

- ・共通試料3（模擬大気試料：揮発性有機化合物）

下記の8項目を対象項目とした。

詳細項目（5項目）：クロロエチレン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トルエン、ベンゼン

参照項目（3項目）：トリクロロエチレン、1,3-ブタジエン、四塩化炭素

(3) 調査の経過

・調査計画の立案	令和6年 4月
・実施方法の検討	令和6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6年 4～ 6月
・調査への参加機関募集	令和6年 5月10日～6月10日
・共通試料及び実施要領等の送付	令和6年 7月 2日
・分析結果報告の提出期限	令和6年 8月 9日
・調査結果の考察	令和6年 8月～12月
・外れ値に関するアンケート調査	令和6年 9月 2日～9月13日
・調査結果（中間報告）の公表	令和6年12月 9日
・調査結果のとりまとめ	令和6年10月～12月
・調査結果報告書の公表	令和7年 3月

(4) 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）に対象試料及び関係文書（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。
- ・環境測定分析統一精度管理調査検討会において指導・助言を頂く。
- ・調査結果を取りまとめ、参加機関に調査結果報告書を送付する。
- ・調査結果は、翌年度に調査結果説明会を開催しフィードバックを行う。地方公共団体については、地域ブロックごとの会議にて報告を行う。

3. 分析の概要

(1) 試料及び分析対象項目

1) 基本精度管理調査

a. 模擬排水試料（一般項目等分析用）

試料中の全燐、ほう素、カドミウム、鉛、鉄の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。

2) 高等精度管理調査

a. 模擬水質試料（農薬分析用）

試料中のシマジン、チオベンカルブを詳細項目とし、フェニトロチオンを参照項目として測定対象とした（参照項目の分析条件等については、詳細な調査は実施せず、分析結果の報告のみ）。参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

b. 模擬大気試料（揮発性有機化合物用）

試料中のクロロエチレン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トルエン、ベンゼンを詳細項目とし、トリクロロエチレン、1,3-ブタジエン、四塩化炭素を参照項目とした（参照項目の分析条件等については、詳細な調査は実施せず、分析結果の報告のみ）。参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

（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す。また、共通試料の調製方法等について以下に示す。

1) 共通試料1（模擬排水試料：一般項目等）

共通試料1は、共通試料1-1と共通試料1-2に分けて調製した。

共通試料1-1は、りん標準液、アデノシンーリン酸、ほう素標準液、及びテトラフルオロホウ酸カリウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化し、1000 mL ポリエチレン製瓶に約1000 mLを入れた。参加機関へは瓶を各1本配布した。

共通試料1-2は、カドミウム標準液、鉛標準液、鉄標準液、硝酸カルシウム及び硝酸の所定量を超純水に溶かし、混合・均質化し、1000 mL ポリエチレン製瓶に約1000 mLを入れた。参加機関へは瓶を各1本配布した。

2) 共通試料2（模擬水質試料：農薬）

詳細項目2項目（シマジン、チオベンカルブ）及び参照項目1項目（フェニトロチオン）をアセトンに溶かし、混合・均質化し、5 mL 褐色ガラス製アンプルに入れた。参加機関へはアンプルを1本配布した。各参加機関は配布試料を水で1000倍希釈し、測定用試料とした。

3) 共通試料3（模擬大気試料：揮発性有機化合物）

詳細項目5項目（クロロエチレン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トルエン、ベンゼン）及び参照項目3項目（トリクロロエチレン、1,3-ブタジエン、四塩化炭素）を含んだ混合ガスを原ガスとした。この原ガスを窒素ガスで希釈し試料ガスを作製した。

参加機関は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（平成23年3月）に従い十分に洗浄し、汚染がないことを確認したキャニスター（6 L）を13Pa以下（約0.1mmHg）に減圧し、事務局に送付した。事務局は送付されたキャニスターに試料ガスを110kPa（室温）の圧力まで充填し、返送した。ガス調製時及び充填時には容器容量6 Lごとに約100 µLの純水を添加した。各参加機関は配布試料をゼロガスで適宜希釈し、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等

区分		分析対象物質等	添加濃度等	備考
共通試料 1-1	模擬排水試料	りん標準液 アデノシンーリン酸 (リンとして) ほう素標準液 テトラフルオロホウ酸カリウム (ほう素として)	6.00 mg/L 70.0 mg/L (12.2 mg/L) 6.00 mg/L 80.0 mg/L (12.9 mg/L)	共存物質
共通試料 1-2		カドミウム標準液 鉛標準液 鉄標準液 硝酸カルシウム 硝酸	0.0240 mg/L 0.0530 mg/L 1.20 mg/L 4100 mg/L 0.1 mol/L	
共通試料 2	模擬水質試料*	シマジン チオベンカルブ	1.50 µg/L 14.0 µg/L	詳細項目
		フェニトロチオン	1.70 µg/L	参照項目
共通試料 3	模擬大気試料	クロロエチレン ジクロロメタン テトラクロロエチレン トルエン ベンゼン	含まれている濃度	詳細項目
		トリクロロエチレン 1,3-ブタジエン 四塩化炭素		参照項目

*: 1000 倍希釈後の濃度を示す。

4) 共通試料の均質性

各共通試料について、作製ロットの若い順から一定の間隔で 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ことにより、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 では全燐 (0.426%)、ほう素 (0.730%)、カドミウム (2.80%)、鉛 (1.33%)、鉄 (2.72%) であった。

共通試料 2 ではシマジン (0.516%)、チオベンカルブ (0.390%)、フェニトロチオン (1.14%) であった。

共通試料 3 ではクロロエチレン (6.42%)、ジクロロメタン (9.95%)、テトラクロロエチレン (4.29%)、トルエン (3.77%)、ベンゼン (3.66%)、トリクロロエチレン (10.8%)、1,3-ブタジエン (8.06%)、四塩化炭素 (6.04%) であった。

各共通試料の均質性確認結果についての詳細は調査結果報告書(資料編)に記載する。

(3) 分析方法

共通試料 1（模擬排水試料中の一般項目等）については、環境庁告示第 64 号(最終改定平成 31 年)に定める方法とした。今回の調査では、ほう素の成分としてふっ化ほう素を共通試料 1 に添加している。ほう酸のみを分析対象としているアゾメチンH法では分析できない物質が含まれるため、同分析法を選択することは不可とした。また、鉄について ICP 質量分析法による方法を選択することも可とした。なお、環境庁告示第 64 号において、排水中の溶解性鉄は前処理としてろ過の操作を行うが、本調査の試料では水溶液中の金属の安定性確保のために酸を添加しており全鉄の評価になることから、ろ過の操作は行わないこととした。

共通試料 2（模擬水質試料中の農薬）については、環境庁告示第 59 号(最終改定令和 5 年)

付表 6 の第 1 又は第 2、「水質管理目標設定項目の検査方法（平成 15 年、最終改正令和 2 年）」別添方法 5（固相抽出ーガスクロマトグラフ質量分析計による一斉分析法）、同別添方法 18（固相抽出ー液体クロマトグラフ質量分析計による一斉分析法）、同別添方法 20ー2（液体クロマトグラフ質量分析計による一斉分析法）、あるいは上記に加えて同等以上の（例えば、MS/MS や TOF-MS を用いる）方法とした。

共通試料 3（模擬大気試料中の揮発性有機化合物）については、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」（平成 9 年環境庁告示第 4 号）に定める方法又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（平成 23 年 3 月環境省水・大気環境局大気環境課）に定める「容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」とした。

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

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

分析方法	全燐	ほう素	カドミウム	鉛	鉄
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	○				
メチレンブルー吸光光度法		○			
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		○	○	○	○
ICP質量分析法		○	○	○	○1

○：環境庁告示第64号に定める方法

○1：JIS K 0102-3 16.6 ICP 質量分析法に定める方法

表 1-3-3(2) 共通試料 2（模擬水質試料：農薬）に関する分析法の概要

分析方法	シマジン	チオベンカルブ	フェニトロチオン
溶媒抽出又は固相抽出による ガスクロマトグラフ質量分析法	○	○	○
溶媒抽出又は固相抽出による ガスクロマトグラフ法	○	○	○
液体クロマトグラフ質量分析法	○1	○1	○1

○：「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」付表 1 の第 1 又は第 2 に掲げる方法、もしくは環境庁告示第 59 号付表 6 「シマジン及びチオベンカルブの測定方法」

○1：「水質管理目標設定項目の検査方法 別添 20ー2」（厚労省）（上水への適用のみ）

表 1-3-3(3) 共通試料 3（模擬大気試料：揮発性有機化合物）に関する分析方法の概要

分析方法（詳細項目）	揮発性有機化合物
容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法(容器採取-GC/MS)	○

○：「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」に定める方法又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に定める「容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」

表 1-3-3(4) 各項目の基準値等

項目	基準値等	分析方法
共通試料 1 (模擬排水試料) 燐含有量 ほう素及びその化合物 カドミウム及びその化合物 鉛及びその化合物 溶解性鉄	16 mg/L (日間平均 8 mg/L) (一般排水基準) 10 mg/L (海域以外の公共用水域に排出されるもの) 230 mg/L (海域に排出されるもの) (一般排水基準) 0.03 mg/L (一般排水基準) 0.1 mg/L (一般排水基準) 10 mg/L (一般排水基準)	環境庁告示第 64 号に定める方法
共通試料 2 (模擬水質試料) シマジン チオベンカルブ フェントロチオン	0.003 mg/L (環境基準) 0.02 mg/L (環境基準) 0.003 mg/L (指針値)	環境庁告示第 59 号に定める方法 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について
共通試料 3 (模擬大気試料) クロロエチレン ジクロロメタン テトラクロロエチレン トルエン ベンゼン トリクロロエチレン 1,3-ブタジエン 四塩化炭素	10 µg/m³ (指針値) 150 µg/m³ (環境基準) 200 µg/m³ (環境基準) — 3 µg/m³ (環境基準) 130 µg/m³ (環境基準) 2.5 µg/m³ (指針値) —	「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」に定める方法又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に定める「容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」

(4) 測定回数

基本精度管理調査（共通試料 1）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（以下「測定回数」という。）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。

高度精度管理調査（共通試料 2 及び共通試料 3）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。

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、民間機関、大学及び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、共通試料を送付した機関（参加機関）は 496 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た機関数は 492、回収率は 99.2%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	65 (65)	65	100
	市	61 (60)	61	100
民間機関		370 (358)	366	98.9
合計		496 (483)	492	99.2

表 1-4(2) 試料別の調査結果の回収状況（参加機関と回答機関数）

		共通試料 1 (模擬排水 試料：一般項目等)		共通試料 2 (模擬水質 試料：農薬)		共通試料 3 (模擬大気 試料：揮発性有機化合物)	
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
公的 機関	都道府県	62	62	40	38	33	32
	市	60	60	35	34	12	12
民間機関		361	356	222	209	26	24
合計		483	478	297	281	71	68

5. 外れ値等に関する調査

極端な分析結果（外れ値等）を示した参加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」とした。また、3回の室内併行測定を行っている共通試料 1 については、室内精度 CV（変動係数）（注）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）（注）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。

（注）本報告書において、

「室内精度 CV」とは、それぞれの分析機関で行った 3 回の室内併行測定のばらつきの程度を示す。

室内精度 CV (%) = 個々の機関の 3 回の併行測定の標準偏差 (SD) ÷ 3 回の併行測定の平均値 × 100

「室間精度 CV」とは、報告された測定結果の分析機関間のばらつきの程度を示す。

室間精度 CV (%) = 全機関の分析結果の標準偏差 (SD) ÷ 全機関の分析結果の平均値 × 100

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	アンケート送付数	回収数(回収率(%))
共通試料 1 (模擬排水試料)	全燐	19	17 (89)
	ほう素	15	13 (87)
	カドミウム	16	13 (81)
	鉛	20	16 (80)
	鉄	13	10 (77)
	計	83	69 (83)
共通試料 2 (模擬水質試料)	シマジン	10	8 (80)
	チオベンカルブ	11	10 (91)
	計	21	17 (86)
共通試料 3 (模擬大気試料)	クロロエチレン	5	5 (100)
	ジクロロメタン	3	3 (100)
	テトラクロロエチレン	3	3 (100)
	トルエン	1	1 (100)
	ベンゼン	4	4 (100)
	計	16	16 (100)

*：基本精度管理調査（共通試料 1）において、結果（併行測定回数）を 2 回以下（「n≠3」）で報告した機関には、アンケートは行わない。

6. その他

本調査は、環境省の請負業務として一般財団法人日本環境衛生センターが実施した。

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である。

第2章 調査結果の概要

1. 統計結果

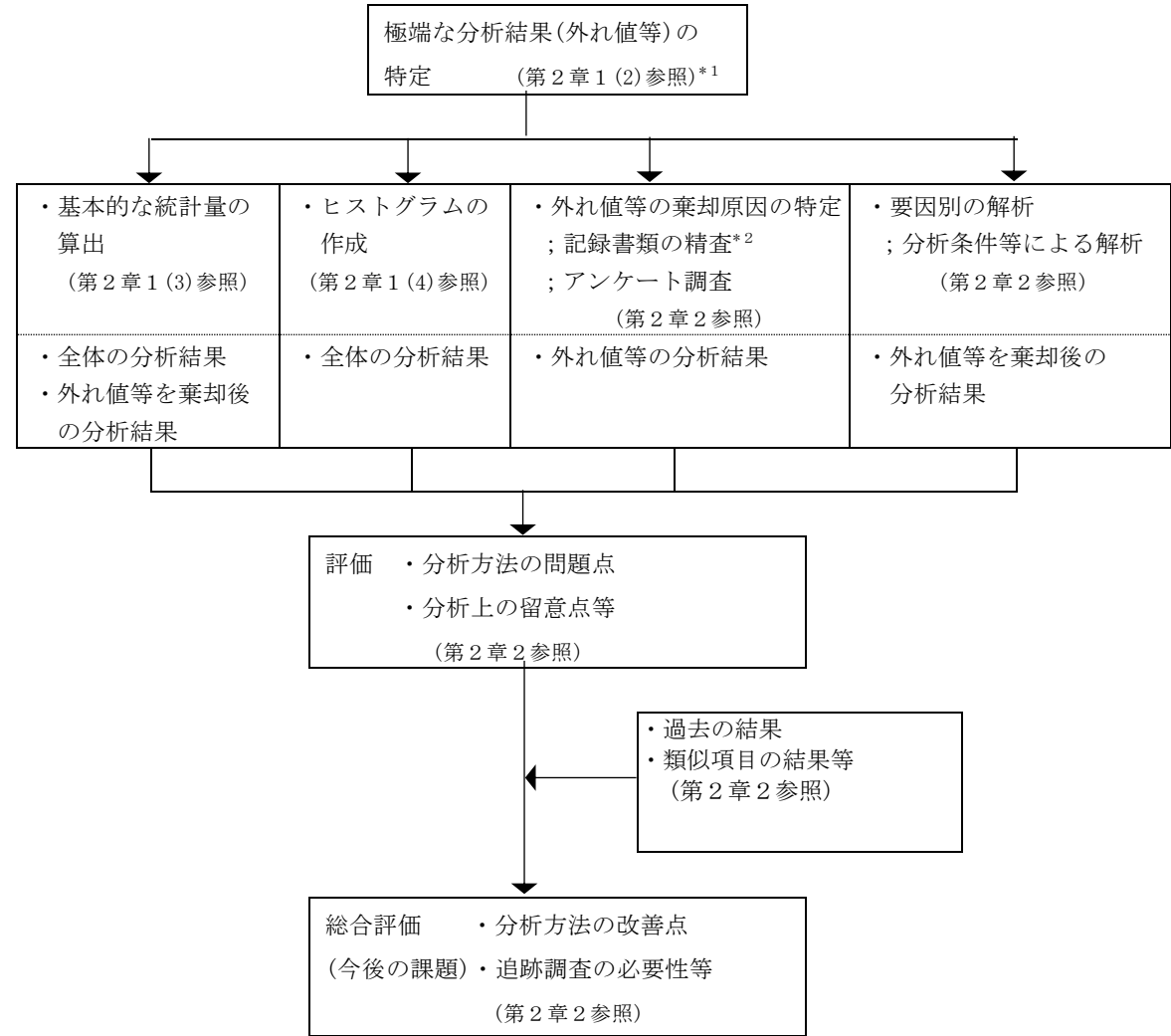
(1) はじめに

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、分析結果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。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。

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

分析結果については、以下のいずれかの条件に合致するものは解析対象外又は外れ値として棄却した。

①結果の欄に「ND」(注1)と示されているもの。

②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)」)。

上記に加え、共通試料1については、室内の併行測定回数を3回としており、以下のいずれかの条件に合致するものは解析対象外又は外れ値として棄却した。

③結果(併行測定回数)が2回以下のもの(「 $n \neq 3$ 」)。

④3回の室内精度 CV (変動係数) が大きく、前述の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 年度調査結果報告書(本編)第2章 3. 参考 に示している。

表 2-1-2(1) 外れ値等により棄却した回答数(共通試料1：模擬排水試料)

分析項目	回答数 *1	棄却数*1						棄却率 (%)*3
		N≠3	ND	Grubbs 小	Grubbs 大	室内精度*2	計	
全磷	412	1	0	6	3	11(1)	20	4.9
ほう素	393	1	0	6	5	5(1)	16	4.1
カドミウム	420	1	0	5	8	5(2)	17	4.0
鉛	411	1	0	7	9	4(0)	21	5.1
鉄	408	1	0	6	6	2(1)	14	3.4

*1: 回答数及び棄却数には解析対象外とした $N \neq 3$ を含む

*2: () 内は Grubbs の検定においても棄却された数を示す

*3: 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：模擬排水試料)

分析項目	Grubbs の検定		室内精度	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 CV(%)	外れ値等棄却後の 平均値(mg/L)
全磷	10.6	13.2	2.80	11.9
ほう素	10.4	15.3	4.90	12.8
カドミウム	0.0161	0.0289	7.35	0.0225
鉛	0.0362	0.0654	7.51	0.0508
鉄	0.855	1.47	6.97	1.16

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

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 (%)*
		ND	Grubbs 小	Grubbs 大	計	
シマジン	280	0	2	8	10	3.6
チオベンカルブ	277	0	5	6	11	4.0
フェニトロチオン	152	0	1	4	5	3.3

*: 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：模擬水質試料）

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 (μg/L)	上限値 (μg/L)	外れ値等棄却後 の平均値(μg/L)
シマジン	0.492	2.43	1.46
チオベンカルブ	4.26	20.0	12.1
フェニトロチオン	0.401	2.68	1.54

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

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 (%)*
		ND	Grubbs 小	Grubbs 大	計	
クロロエチレン	63	0	1	4	5	7.9
ジクロロメタン	67	0	1	2	3	4.5
テトラクロロエチレン	67	0	1	2	3	4.5
トルエン	67	0	0	1	1	1.5
ベンゼン	68	0	1	3	4	5.9
トリクロロエチレン	64	0	1	2	3	4.7
1,3-ブタジエン	64	0	1	3	4	6.3
四塩化炭素	49	0	0	0	0	0

*: 棄却率(%)=(棄却数÷回答数)×100

表 2-1-2(6) 棄却限界値（共通試料 3：模擬大気試料）

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 (μg/m³)	上限値 (μg/m³)	外れ値等棄却後 の平均値(μg/m³)
クロロエチレン	0.0691	0.175	0.122
ジクロロメタン	0.859	2.21	1.53
テトラクロロエチレン	0.103	0.554	0.329
トルエン	2.77	7.30	5.03
ベンゼン	0.307	0.994	0.651
トリクロロエチレン	0.0873	0.471	0.279
1,3-ブタジエン	0.0304	0.180	0.105
四塩化炭素	0.00730	0.927	0.467

(3) 統計量

前記(2)で統計的外れ値となった分析結果の棄却前後の統計量を算出し、試料(項目)別に表にまとめた。

共通試料 1 については表 2-1-3(1)に、共通試料 2 については表 2-1-3(2)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、最小値、最大値、中央値、及び添加濃

度を示す。「室間精度」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）を算出する。

共通試料 1 については、3 回の室内併行測定を行っており、室内精度も併記する。「室内精度」は、試験所内のばらつきの程度であり、統計量として室内精度 CV の最小値、最大値、中央値及び平均値を示す。

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

分析結果に「ND」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 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：模擬排水試料）*1

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)	基準値等 (mg/L)
			SD(mg/L)	CV(%)					
全磷	392	11.9	0.333	2.80	10.7	12.9	11.9	12.2	16 (日間平均 8) (一般排水基準)
ほう素	377	12.8	0.629	4.90	10.5	15.1	12.8	12.9	10 (海域以外) 230 (海域) (一般排水基準)
カドミウム	403	0.0225	0.00165	7.35	0.0163	0.0278	0.0227	0.0240	0.03 (一般排水基準)
鉛	390	0.0508	0.00382	7.51	0.0364	0.0648	0.0513	0.0530	0.1 (一般排水基準)
鉄	394	1.16	0.0809	6.97	0.868	1.41	1.17	1.20	10 *2 (一般排水基準)

*1: Grubbs の検定及び統計的外れ値(室内精度)棄却後のもの。併行測定回数が 3 回未満であるものは含まない。

*2: 溶解性鉄含有量

(室内精度等)*

分析項目	併行測定 回数	回答数	室内精度 CV(%)			
			最小値	最大値	中央値	平均値
全磷	3	392	0	2.60	0.487	0.652
ほう素	3	377	0	4.95	0.515	0.935
カドミウム	3	403	0	6.92	0.801	1.14
鉛	3	390	0	6.80	0.706	1.21
鉄	3	394	0	6.84	0.794	1.05

*: Grubbs の検定及び統計的外れ値(室内精度)棄却後のもの。併行測定回数が 3 回未満であるものは含まない。

表 2-1-3(2) 平均値及び精度等（共通試料 2：模擬水質試料）*

分析項目	回答数	平均値 (µg/L)	室間精度		最小値 (µg/L)	最大値 (µg/L)	中央値 (µg/L)	添加濃度 (µg/L)	基準値等 (mg/L)
			SD(µg/L)	CV(%)					
シマジン	270	1.46	0.263	18.0	0.629	2.34	1.46	1.50	0.003 (環境基準)
チオベンカルブ	266	12.1	2.13	17.6	4.95	19.3	12.0	14.0	0.02 (環境基準)
フェニトロチオン	147	1.54	0.324	21.1	0.595	2.67	1.52	1.70	0.003 (指針値)

*: Grubbs の検定による棄却後のもの。

表 2-1-3(3) 平均値及び精度等（共通試料 3：模擬大気試料）＊

分析項目	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	基準値等 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)				
クロロエチレン	58	0.122	0.0166	13.6	0.0896	0.171	0.124	10 (指針値)
ジクロロメタン	64	1.53	0.209	13.6	1.10	2.05	1.54	150 (環境基準)
テトラクロロエチレン	64	0.329	0.0700	21.3	0.198	0.538	0.323	200 (環境基準)
トルエン	66	5.03	0.700	13.9	3.83	6.67	5.01	—
ベンゼン	64	0.651	0.107	16.4	0.350	0.922	0.632	3 (環境基準)
トリクロロエチレン	61	0.279	0.0599	21.5	0.0970	0.452	0.276	130 (環境基準)
1,3-ブタジエン	60	0.105	0.0234	22.2	0.0354	0.163	0.108	2.5 (指針値)
四塩化炭素	49	0.467	0.147	31.6	0.0969	0.923	0.436	—

＊: Grubbs の検定による棄却後のもの。

(4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、共通試料 1 については図 2-1-4(1)に、共通試料 2 については図 2-1-4(2)に、共通試料 3 については図 2-1-4(3)に示した。各ヒストグラムは、分析項目間の比較を容易にするために、横軸・縦軸とも同一として作成しており、その概要を以下に示した。

横軸は、分析結果の外れ値等棄却後の平均値を「1.0」とした場合の相対値を示し、縦軸は、各級の度数の全回答数（外れ値等を含めた回答数）に対する割合（%）（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」（前記（2）参照）を除いた。共通試料 1 については、「 $n \neq 3$ 」のもの（前記（2）参照）も除いた。

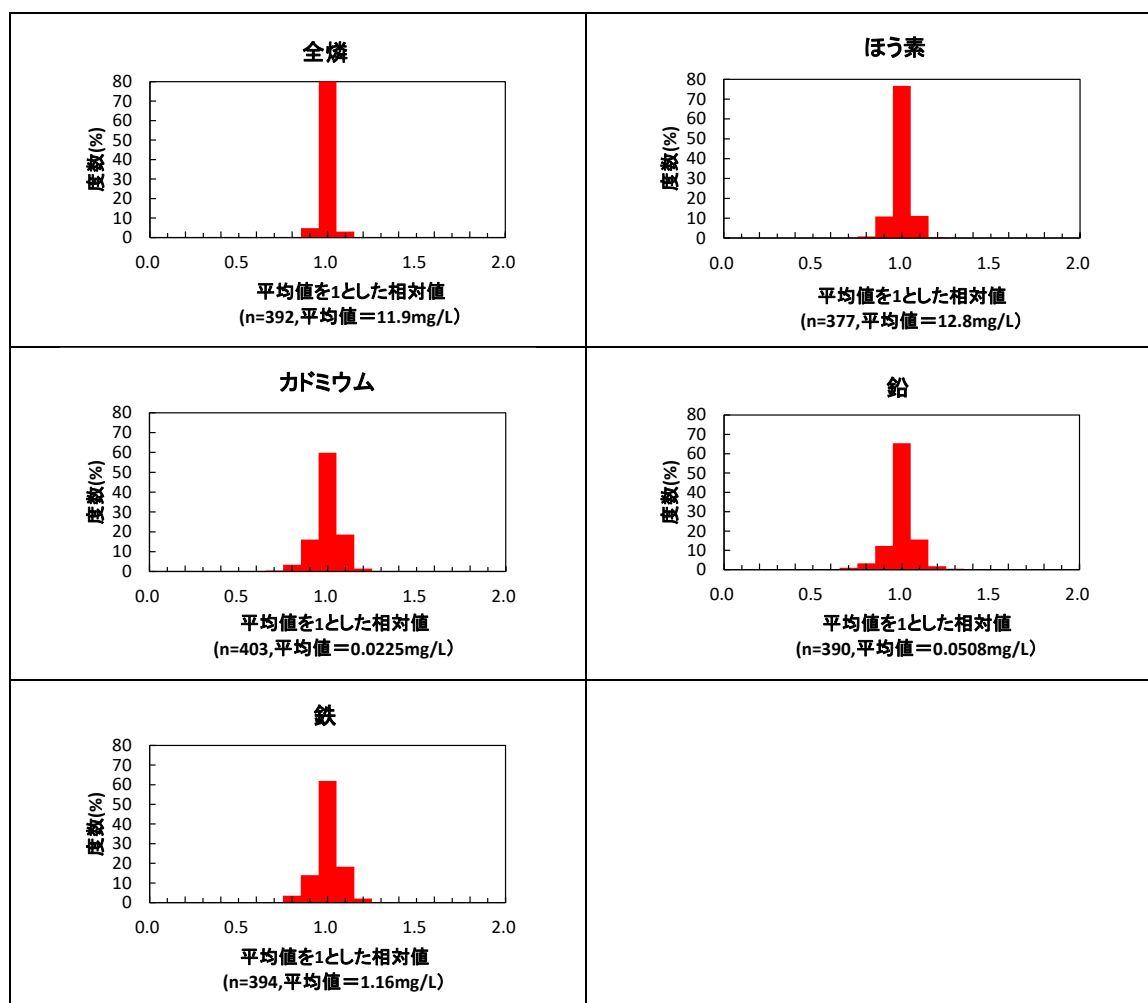


図 2-1-4(1) 共通試料 1（模擬排水試料：一般項目等）に関するヒストグラム

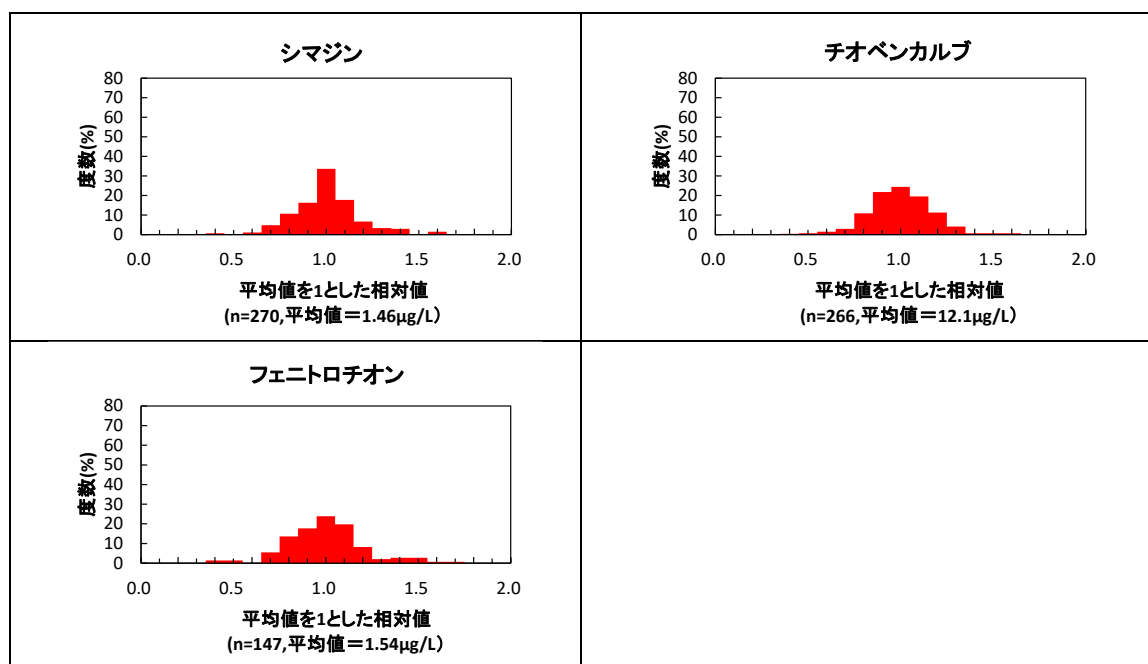


図 2-1-4(2) 共通試料 2（模擬水質試料：農薬）に関するヒストグラム

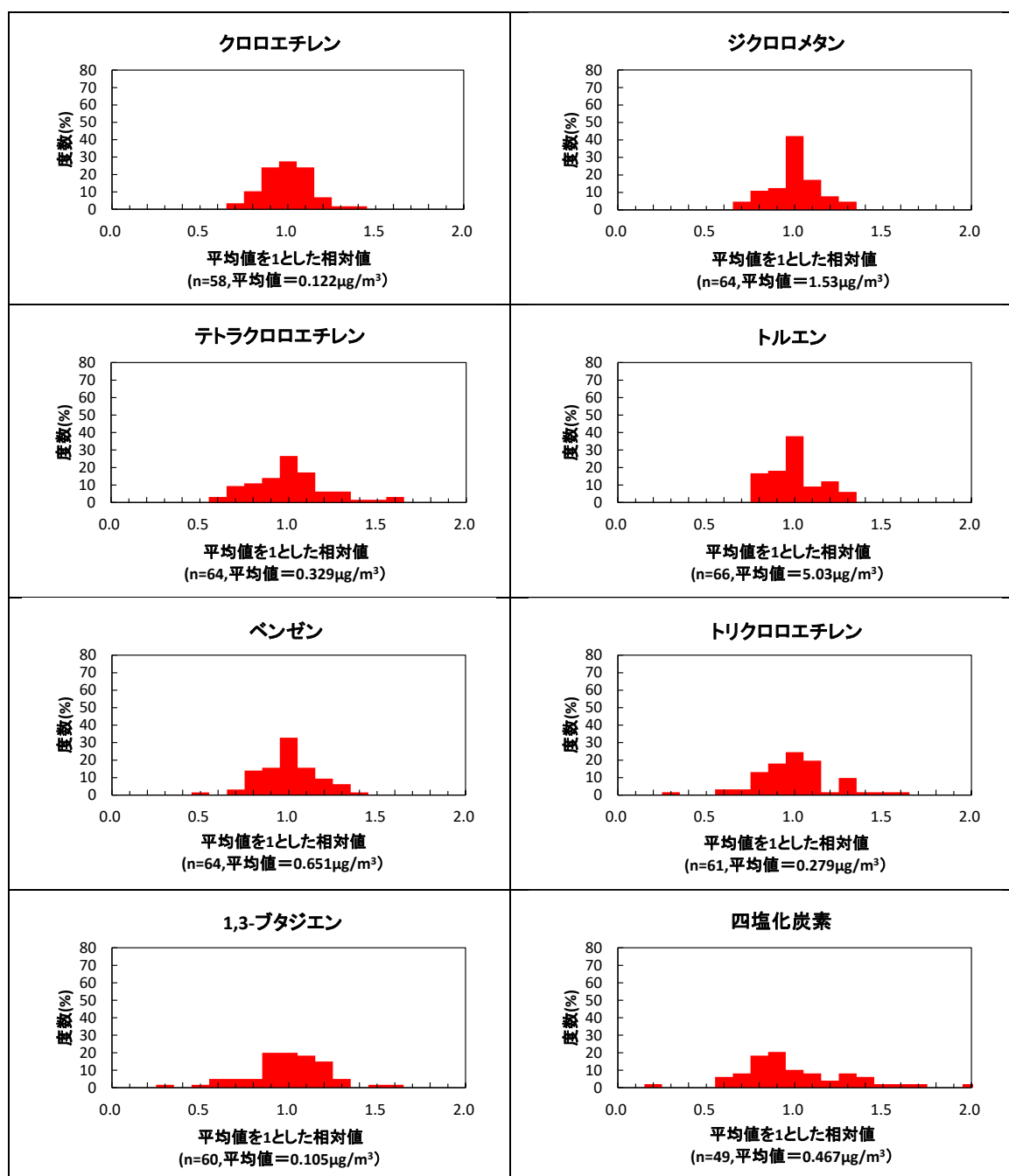


図 2-1-4(3) 共通試料 3 (模擬大気質試料：揮発性有機化合物) に関するヒストグラム

(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) ～ (b) 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) ～ (7-2) 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（模擬排水試料：一般項目等）

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

分析方法	回答数	n≠3	ND	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	238	0	0	3	3	6(1)	11
2. 硝酸-過塩素酸分解法	12	0	0	2	0	0(0)	2
3. 硝酸-硫酸分解法	4	0	0	0	0	0(0)	0
4. 流れ分析法	158	1	0	1	0	5(0)	7

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(1-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬排水）：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	227	12.0	0.357	2.98
2. 硝酸-過塩素酸分解法	10	11.8	0.369	3.14
3. 硝酸-硫酸分解法	4	11.8	0.443	3.76
4. 流れ分析法	151	11.9	0.271	2.28

(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：1と4 精度の違い：1と4

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

分析方法	回答数	n≠3	ND	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. メチレンブルー吸光光度法	5	0	0	2	0	0(0)	2
2. ICP 発光分光分析法	200	1	0	3	4	2(1)	9
3. ICP 質量分析法	188	0	0	1	1	3(0)	5

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

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

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV(%)
1. メチレンブルー吸光光度法	3	11.4	0.853	7.45
2. ICP 発光分光分析法	191	12.9	0.621	4.80
3. ICP 質量分析法	183	12.8	0.597	4.68

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

平均値の差：1と2、1と3、2と3

表 2-1-5(3-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬排水）：カドミウム）

分析方法	回答数	n≠3	ND	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	14	0	0	1	0	0(0)	1
2. 電気加熱原子吸光法	23	0	0	0	4	3(1)	6
3. ICP 発光分光分析法	104	0	0	2	3	1(0)	6
4. ICP 質量分析法	279	1	0	2	1	1(1)	4

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(3-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬排水）：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. フレーム原子吸光法	13	0.0230	0.00201	8.70
2. 電気加熱原子吸光法	17	0.0222	0.00271	12.2
3. ICP 発光分光分析法	98	0.0221	0.00207	9.38
4. ICP 質量分析法	275	0.0226	0.00134	5.92

(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：2 と 4、3 と 4

2-1-5(4-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬排水）：鉛）

分析方法	回答数	n≠3	ND	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	10	0	0	0	0	0(0)	0
2. 電気加熱原子吸光法	27	0	0	1	4	1(0)	6
3. ICP 発光分光分析法	93	0	0	6	3	2(0)	11
4. ICP 質量分析法	281	1	0	0	2	1(0)	4

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(4-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬排水）：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	10	0.0542	0.00282	5.21
2. 電気加熱原子吸光法	21	0.0531	0.00531	10.0
3. ICP 発光分光分析法	82	0.0482	0.00515	10.7
4. ICP 質量分析法	277	0.0513	0.00270	5.27

(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、2 と 3、3 と 4 精度の違い：2 と 4、3 と 4

2-1-5(5-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬排水）：鉄）

分析方法	回答数	n≠3	ND	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	48	0	0	3	1	1(1)	4
2. 電気加熱原子吸光法	6	0	0	0	2	0(0)	2
3. ICP 発光分光分析法	187	0	0	2	1	0(0)	3
4. ICP 質量分析法	166	1	0	1	2	1(0)	5

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

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

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	44	1.11	0.108	9.81
2. 電気加熱原子吸光法	4	1.19	0.0926	7.78
3. ICP 発光分光分析法	184	1.14	0.0736	6.46
4. ICP 質量分析法	161	1.20	0.0591	4.93

(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、1 と 4、3 と 4 精度の違い：1 と 3、1 と 4

(b) 共通試料 2（模擬水質試料：農薬）

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

分析方法	回答数	ND	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. 溶媒抽出又は固相抽出による ガスクロマトグラフ法	11	0	0	0	0
2. 溶媒抽出又は固相抽出による ガスクロマトグラフ質量分析法	257	0	2	8	10
3. 溶媒抽出又は固相抽出による 液体クロマトグラフ質量分析法	6	0	0	0	0
4. 直接注入による 液体クロマトグラフ質量分析法	6	0	0	0	0

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

分析方法	回答数	平均値 (μg/L)	室間精度	
			SD (μg/L)	CV (%)
1. 溶媒抽出又は固相抽出による ガスクロマトグラフ法	11	1.29	0.286	22.2
2. 溶媒抽出又は固相抽出による ガスクロマトグラフ質量分析法	247	1.46	0.260	17.8
3. 溶媒抽出又は固相抽出による 液体クロマトグラフ質量分析法	6	1.64	0.340	20.7
4. 直接注入による 液体クロマトグラフ質量分析法	6	1.45	0.0662	4.56

(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 精度の違い：1 と 4、2 と 4、3 と 4

表 2-1-5(6-1) 分析方法別回答数（共通試料 2（模擬水質）：チオベンカルブ）

分析方法	回答数	ND	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. 溶媒抽出又は固相抽出による ガスクロマトグラフ法	12	0	0	0	0
2. 溶媒抽出又は固相抽出による ガスクロマトグラフ質量分析法	253	0	5	6	11
3. 溶媒抽出又は固相抽出による 液体クロマトグラフ質量分析法	6	0	0	0	0
4. 直接注入による 液体クロマトグラフ質量分析法	6	0	0	0	0

表 2-1-5(6-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 2（模擬水質）：チオベンカルブ）

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g/L}$)	CV (%)
1. 溶媒抽出又は固相抽出による ガスクロマトグラフ法	12	11.1	2.98	26.8
2. 溶媒抽出又は固相抽出による ガスクロマトグラフ質量分析法	242	12.1	2.09	17.2
3. 溶媒抽出又は固相抽出による 液体クロマトグラフ質量分析法	6	11.9	2.16	18.1
4. 直接注入による 液体クロマトグラフ質量分析法	6	13.4	1.18	8.82

（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（模擬大気試料：揮発性有機化合物）

模擬大気試料は容器（キャニスター）採取法のみを対象としているため、分析方法別の解析は行っていない。

2. 分析項目毎の結果

2. 1 共通試料 1（模擬排水試料：一般項目等）

（1）全燐

（a）全体的な傾向

回答数は 412 であった。「ND」は 0 回答、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 9 回答（小さい値 6 回答、大きい値 3 回答）であった。また、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 10 回答であった。これら 20 回答の外れ値を除いた、外れ値等棄却後の 392 回答の平均値は 11.9 mg/L、室内精度 CV は 2.80%であり、ばらつきが非常に小さかった。平均値の 0.95～1.05 倍の分析結果（11.3～12.4 mg/L）が全体の 90%を超え、ヒストグラム（図 2-1-4(1)）は分布幅が狭い形となっており、全体として良好な結果であった。

外れ値棄却後の分析法は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が 227 回答（57.9%）で最も多く、続いて流れ分析法が 151 回答（38.5%）であり、その他は硝酸-過塩素酸分解法が 10 回答（2.55%）、硝酸-硫酸分解法が 4 回答（1.02%）と少なかった。棄却された外れ値の分析方法は Grubbs の検定による外れ値、室内精度 CV が大きいことによる外れ値ともに、流れ分析法に比べてペルオキシ二硫酸カリウム分解法の方が多くみられた。

（b）外れ値等の棄却原因の解析

Grubbs 検定で棄却された 9 回答（小さい値 6 回答、大きい値 3 回答）、室内精度 CV が大きいことで棄却された 10 回答、計 19 回答についてのアンケート結果を表 2-2-1-1(1)に示す。なおアンケートの回収率は 89.5%（17 回答）であった。

Grubbs 検定で小さい値として棄却された 6 回答は、計算間違いが原因であると考えられた。うち 5 回答は希釈操作を行ったにもかかわらず希釈倍率を正しく濃度計算に反映していないことを原因とするものであった。

Grubbs 検定で大きい値として棄却された 3 回答のうち、2 回答は希釈倍率に関する計算間違いであった。残り 1 回答は Grubbs 検定の棄却上限値を少し（0.1 mg/L）上回る程度の外れ値であり、報告された分析条件や手順から高値側に外れ値となった原因は特定されなかった。

室内精度 CV が大きいために棄却された 10 回答のうち、9 回答については室内のばらつきが他の機関に比べてやや大きいものの 5%以内であった。9 回答のうち、分解瓶の密栓が不十分であることや 3 回測定をそれぞれ別日に測定した等のばらつきが大きくなる可能性がある操作があったのが 2 回答であり、残り 7 回答の分析条件等は標準的な操作であり、ばらつきが若干大きくなった原因はわからなかった。室内精度 CV が大きいために棄却された残り 1 回答については、選択した分析方法の定量範囲と比較して検出濃度が低すぎる（希釈倍率が高すぎる）や試薬ボトルやチューブの交換・洗浄の管理不足が原因として考えられた。

以上に述べた外れ値の原因については、アンケート調査や分析条件等から推測したものも含まれることから、外れ値となった機関では必要に応じて分析条件や SOP の再検討を行うことが望まれる。

表 2-2-1-1(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析結 果	分析方法*	アンケート調査での当該機 関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 小	2	日常の業務で使用している 分析条件入力シートを流用 して分析を実施したが、そ の際、本来なら希釈率を2 倍と設定しなければならな いところ、等倍として計算 してしまったため、濃度が 半分の値となってしまう た。	加熱分解後の溶液を2倍希釈しているが、濃度計算 に反映されていない。
B	Grubbs 小	1	(回答無し)	SOPに記載されている方法と分析結果報告書の分解 瓶中の定容量の数字が異なる。またJISの約1/2ス ケールとなっており、何らかの計算間違いがあると 考えられる。
C	Grubbs 小	1	計算間違い。	希釈倍率が濃度計算に反映されていない。また分解 時間が30分のところ15分と短く、低値に関係して いる可能性がある。
D	Grubbs 小	4	試料が高濃度であったため 希釈して測定した。希釈し た試料溶液の濃度を報告し た。	20倍希釈が濃度計算に反映されていない。
E	Grubbs 小	1	希釈をしたが、計算をする 際に希釈倍率を計算に入れ るのを忘れていた。	アンケートに記載があるように希釈倍率が計算に反 映されていない。
F	Grubbs 小	2	検量線濃度計算違い→採取 した溶液1mL中の燐の量を 算出してしまったが、JIS には25mL中の燐の量を算 出すると記載があったた め、実際は25倍しなければ ならなかった。	計算間違いであると考えられる。またアンケートの 回答のように25倍しても正しい値にはならず、計算 過程を確認する必要がある。
G	Grubbs 大	1	標準作業手順書に沿って分 析を行ったが、希釈操作に ついての記載は無く、また、 高濃度試料の分析対応 経験が少なく、希釈操作に 問題があったと推測してい る。	希釈操作の不備があると考えられる。
H	Grubbs 大	1	希釈操作を一段階希釈で行 ったため、大きくずれてし まったと考えられる。	報告された分析条件等から高値の原因は不明であ る。希釈操作をどのように行ったか、使用器具も含 めて確認が必要である。
I	Grubbs 大	1	予備試験と本試験の検量線 を同一にしてしまった。本 試験は新たに検量線を作成 せず、予備試験で作成した ものを用いた。予備試験と 本試験のわずかな感度差が 生じたものと推測する。	報告された計算式に誤りがあり、希釈操作が数式に 反映されていない。 また報告された検量線作成日と分析終了日が同一日 であり、予備試験の検量線を本試験に流用したとい うアンケートの説明は整合性がとれない。
J	室内精 度大	1	不明。	標準的な操作であり、室内のばらつきがやや大き くなった(3.80%)原因は分析条件等からは不明であ 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
K	室内精 度大	1	不明。	標準的な操作であり、室内のばらつきが若干大きくなった (3.45%) 原因は分析条件等からは不明である。
L	室内精 度大	4	分節の加減等による繰り返し測定の誤差。	標準的な操作であり、室内のばらつきが若干大きくなった (3.37%) 原因は分析条件等からは不明である。
M	室内精 度大	4	装置の洗浄状況、消耗品の使用状況等における、確認、管理不足。	希釈検液中濃度は 0.0104~0.0129 mg/L であり、モリブデン青発色 CFA 法の定量範囲 0.01~10 mg/L と比較すると、検出濃度が定量範囲の下限付近であり、希釈倍率が高すぎたことが今回のばらつきが高い原因 (10.9%) の一つであると考えられる。予備試験を行い、複数の希釈倍率で測定値の比較をすることが望ましい。アンケートに記載がある試薬ボトルやチューブの交換・洗浄の管理不足が原因となる可能性もあるため、定期的なメンテナンスを行うこと。
N	室内精 度大	4	流れ分析装置が設置している場所周辺にエアコンの冷風が当たるため、温度変化による。	標準的な操作であり、室内変動がやや大きくなった (4.4%) 原因は分析条件等からは不明である。
O	室内精 度大	1	不明。	標準的な操作であり、室内のばらつきが若干大きくなった (2.89%) 原因は分析条件等からは不明である。
P	室内精 度大	1	分解瓶が完全に密栓されていない状態で加熱分解を行ったことで、液量に変化があった可能性がある。	分解瓶の密栓が不十分であることは室内変動がやや大きくなった (3.54%) 原因になる可能性はある。
Q	室内精 度大	1	(回答無し)	標準的な操作であり、室内のばらつきが若干大きくなった (3.30%) 原因は分析条件等からは不明である。
R	室内精 度大	4	分析者の経験が浅く、希釈操作のスキルが足りていなかった。	標準的な操作であり、室内変動がやや大きくなった (2.89%) 原因は不明である。
S	室内精 度大	4	(3 回測定の平均) を 1 回分の測定とし、3 日にわたって 3 回分のデータを作成したため 併行測定の変動を超えてしまった。	アンケートの記載どおりであると考えられる。ただし報告値の室内精度は 4.29% であり。今回の室内精度は問題ないと考えられる。

*: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

(c) 要因別の解析

1) 分析機関区分 (公的機関 (都道府県・市)、民間機関)

分析機関区分別では、公的機関 (都道府県・市) における棄却後の平均値は 11.9 mg/L、室内精度 CV は 2.61%、民間機関ではそれぞれ 11.9 mg/L、2.86% であり、ほとんど違いは見られなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得 (ISO9000 シリーズ・ISO/IEC17025 等)

国際的な認証等（ISO9000 シリーズ、ISO/IEC17025、MLAP 他）の取得では、室間精度 CV の違いが ISO/IEC17025 及び MLAP の取得の有無でわずかに見られたが、平均値の違いはなかった。

3) 分析者の経験度（経験年数、年間の分析試料数）

分析者の経験年数及び年間の分析試料数について、それぞれ5水準として解析を行ったところ、経験年数については平均値及び室間精度 CV とともに水準間で違いはなく、年間の分析試料数については、100 未満の群と 100 以上の群の水準間で室間精度 CV に一定の違いがみられた。

4) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外による分析結果の確認は 85.9%の参加機関で行われていた。一方、分析結果の確認の有無と分析結果の関係について解析した結果、平均値及び室間精度 CV とともに確認の有無で有意な差は見られなかった。

5) 試料の保存方法・温度

試料について冷暗所保存を行ったか、直ちに分析したかにより、結果に違いが生じていないか解析を行ったところ、平均値及び室間精度 CV とともに保存の有無で有意差は見られなかった。また、保存温度についても水準間で有意差は見られなかった。

6) 試料の受取日及び分析に要した日数

試料の受取日は7月2日～6日が369回答、7月7日～12日が12回答であり、7月13日以降の回答はなかった。平均値及び室間精度 CV とともに受取日の違いによる差はなかった。

分析に要した日数は、1日未満が191回答、1日以上は201回答であり、平均値及び室間精度 CV とともに日数による有意差はなかった。

7) 分析方法

分析方法の回答数は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が227回答、硝酸-過塩素酸分解法が10回答、硝酸-硫酸分解法が4回答であり、流れ分析法が151回答であった。ペルオキシ二硫酸カリウム分解法の平均値は10.7～12.9 mg/L（室間精度 CV 2.98%）、硝酸-過塩素酸分解法の平均値は10.9～12.4 mg/L（室間精度 CV 3.14%）、硝酸-硫酸分解法の平均値は11.1～12.0 mg/L（室間精度 CV 3.76%）、流れ分析法の平均値は10.8～12.6 mg/L（室間精度 CV 2.28%）であり、4法とも平均値付近（平均値の0.95～1.05倍）の回答があり、狭い分布となっていた。ペルオキシ二硫酸カリウム分解法及び流れ分析法の間に、平均値及び室間精度 CV の統計的に有意な差が検出された。

以上のように、環境基準に係る測定方法では、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法、硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法、流れ分析法の4法の適用があった。分析操作手法の詳細と分析結果の関連についての考察を、下記の9)～13)に示した。

8) 分析に使用した水

分析に使用した水は超純水が最も多く、続いて、蒸留水、イオン交換水、逆浸透膜+イオン交換水、逆浸透膜水であった。使用した水の違いによる平均値及び室間精度 CV の差はなかった。

9) ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

この方法では試料に、ペルオキシ二硫酸カリウムを加え、高圧蒸気滅菌器中で加熱して有機物などを分解し、この分解液中リン酸イオンをモリブデン青吸光光度法で定量し、総燐の濃度を求める。吸光光度法については 12) に示した。

・ 試料量（試料分取量）

この方法では、試料 50 mL を分解瓶（容量 100 mL 程度のもの）に分取し、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液を 10 g/L 加え、高圧蒸気滅菌器で加熱分解する。全燐が 60 µg 以上含まれる場合には、適量を全量フラスコに 100 mL に測り取り、水を標線まで加えて、この溶液から 50mL を測り取る。回答された試料量は 0.4～50 mL の範囲であり、試料量は 2～5 mL 未満とした回答が 148 回答と最も多かった。今回の配布試料 50 mL には全燐が 60 µg 以上含まれており、試料量は 2～5 mL 未満を測り取った場合、P として 0.0244～0.061 mg 含まれていることとなり、規格 46.3.1.1 c) に示される P として 0.12 mg 未満を含むという指示を満たしている。今回の配布試料は希釈操作を前提とした測定であったため、使用された分解瓶の容量（100 mL もしくはそれより小容量）と試料量とは関係しなかった。また試料量と分析結果との間には、平均値及び室間精度 CV とも有意差は見られなかった。

・ 分解方法

使用された分解瓶はガラス製が最も多く、それ以外に四フッ化エチレン樹脂製やその他の回答があった。ペルオキシ二硫酸カリウム溶液の添加量は規格に従った 10 mL がほとんどであった。10 mL 以下の添加量（0.4～5 mL）が少ない機関であっても、試料量とペルオキシ二硫酸カリウム溶液の比は 50 : 10 以上となっており、ペルオキシ二硫酸カリウムの酸化効率は十分であったと考えられた。加熱分解温度はほとんどが約 120℃であり、それ以外（110℃、150℃）は 2 回答であった。加熱分解時間はほとんどが約 30 分であったが、それ以外（15 分、20 分、40 分、60 分）という回答が数例あった。使用された分解瓶の材質、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液の添加量、加熱分解温度・時間による平均値及び室間精度 CV の違いは見られなかった。

・ 分解液の分取量

分解液を約 25 mL 分取したと回答した機関が最も多く、それより少ない量（5～20 mL）が 33 回答、それより多い量（30～60 mL）が 15 回答であった。分解液の分取量の違いによる平均値の違いは見られなかったが、精度の違いはそれより少ない量（5～20 mL）と多い量（30～60 mL）で有意な差がみられた（2.08%と 4.05%）。

10) 硝酸-過塩素酸分解法

この方法では試料に硝酸を加えて加熱濃縮後、硝酸及び過塩素酸を加えて、再び加熱して有機物などを分解する。この分解液中リン酸イオンをモリブデン青吸光光度法で定量し、全燐の濃度を求める。吸光光度法については 12) に示した。

・ 試料分取量

通常試料量は 50 mL であるが、試料中全燐濃度に応じて適宜、試料量を少なくする。今回試料量は 0.5、5、10、20、25、50 mL の回答があった。

- ・ 硝酸・過塩素酸の使用量

硝酸使用量は3～20 mLの回答があり、過塩素酸使用量は通常は5 mLのところ1～10 mLの回答があった。

- ・ 加熱分解後の定容量及び加熱分解後の溶液の分取量

加熱分解後の定容量は通常50 mLであり、回答も50 mLとした件数が最も多かった。また溶液の分取量は1～25 mLとの回答があった。

以上、試料の分取量、硝酸・過塩素酸の使用量、加熱分解後の定容量及び溶液の分取量は平均値及び室間精度CVの違いは見られなかった。

11) 硝酸-硫酸分解法

試料に硝酸を加熱濃縮後、硝酸及び硫酸を加え、更に加熱して有機物などを分解する。この分解液中リン酸イオンをモリブデン青吸光光度法で定量し、全燐の濃度を求める。吸光光度法については12)に示した。

本法を選択した回答が4と少ないことから結果のみ示す。

- ・ 試料分取量

試料分取量は5 mLもしくは7.5 mLとの回答があった。

- ・ 硝酸・硫酸（1+1）の使用量

硝酸の使用量は2.5、4、5 mL、硫酸（1+1）の使用量は1、2、3.4、4 mLとの回答があった。

- ・ 加熱分解後の定容量及び加熱分解後の溶液の分取量

加熱分解後の定容量は50もしくは100 mLとの回答であった。また溶液の分取量は5もしくは10 mLとの回答であった。

12) モリブデン青吸光光度法による定量

通常の場合、分解液25 mLにモリブデン酸アンモニウム-アスコルビン混合溶液2 mLを加えたのちに、吸光度を測定する。微量の全燐を定量する場合は、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン[ジイソブチルケトン (DIBK)]で抽出したのちに吸光度を測定する。

- ・ モリブデン青の溶媒抽出

溶媒抽出法を行うとしたのは6回答、行わないとしたのは228回答であり、ほとんどの回答で溶媒抽出は行われなかった。

- ・ 吸光セルの光路長

吸光セルの光路長は10 mmと回答したのが最も多くて203回答であり、その他20 mmが1回答、50 mmが29回答であった。光路長の違いによる平均値及び精度の違いは見られなかった。

- ・ 吸光度の測定波長

吸光度の測定波長は880 nmが214回答、710 nmが16回答であった。その他の波長で4回

答あった。測定波長の違いによる平均値及び精度の違いは見られなかった。

- ・ 参考（定量下限値）

モリブデン青吸光光度法による分析法定量下限値（MLOD）は 174 回答であり、0.0001～12 mg/L であり、中央値は 0.007 mg/L であった。JIS K 0102 46.3.1.2 における定量下限値は 0.05 mg/L 程度であり、調査結果における定量下限値は JIS より 7 倍程度低い値が得られていた。

13) 流れ分析法

環境基準に規定される流れ分析法としては、酸化分解前処理モリブデン青発色 FIA 法、酸化分解前処理モリブデン青発色 CFA 法がある。

- ・ 試料の希釈倍率

試料の希釈倍率は 1～250 倍までの回答があった。試料の希釈倍率の違いによる平均値及び精度の違いは見られなかった。

- ・ 測定方法

測定方法は酸化分解前処理モリブデン青発色 CFA 法が多く 142 回答であり、FIA 法が 5 回答、その他が 4 回答であった。流れ分析法の測定法の違いによる平均値及び精度の違いは見られなかった。

- ・ 測定波長

測定波長は 800 nm が多く、それ以外に 880 nm、660 nm、780 nm の適用があった。測定波長の違いによる平均値及び精度の違いは見られなかった。

- ・ 酸化分解及び加水分解率の確認

流れ分析法では事前に二リン酸カリウム溶液及び有機体燐溶液（ピリドキサル 5-リン酸もしくはフェニルリン酸二ナトリウム）をそれぞれ測定して、酸化分解率及び加水分解率の確認が必要である。二リン酸カリウム溶液を用いた確認の実施が 15.9%（22 回答）、有機体燐溶液（ピリドキサル 5-リン酸もしくはフェニルリン酸二ナトリウム）を用いた確認の実施が 19.6%（27 回答（ピリドキサル 5-リン酸及びフェニルリン酸二ナトリウムによる重複確認を行っていた 1 機関を含む））であり、確認を実施していない回答が多くみられた。確認された報告値を見ると、すべてが適切とされる酸化分解率及び加水分解率は 85%以上となっていた。この分解率による平均値及び精度の違いは見られなかった。

- ・ 繰り返し性の確認

流れ分析法では事前に、検量線用標準液を用いて繰り返し測定を行った繰り返し性の確認が必要である。繰り返し性の確認が報告されたのは 48.6%（67 回答）であり、確認を実施していない回答が多くみられた。繰り返し性の確認が報告された回答についての繰り返し性はいずれも 5%以内であり、2%未満が多かった。この繰り返し性の大きさによる平均値及び精度の違いは見られなかった。

(d) 過去の結果との比較

全磷を対象とした調査は、平成 13 年、26 年及び 30 年度、令和 3 年、4 年及び 6 年度の計 6 回行われており、模擬水質試料が平成 13 年、26 年及び令和 4 年度の 3 回、模擬排水試料が平成 30 年、令和 3 年及び 6 年度の 3 回実施されている。

過去の結果との比較を表 2-2-1-1 (2)に示す。今回の室間精度 CV は調査 6 回中で最も小さかった。今回は模擬排水試料を用いて調査が実施されており、過去 5 回に比べて 10～100 倍程度、添加濃度が高かった。それに伴い、希釈操作・希釈倍率の計算間違いが複数機関で見られた。

表2-2-1-1(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/L)	室間精度 CV(%)	添加濃度 (mg/L)	備考（磷を含む試薬） （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	4.24	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	2.79	4.77	リン酸標準液及びAMP テトラフルオロホウ酸カリウム
R04	模擬水質	347	0.0495	9.31	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)
R06	模擬排水	392	11.9	2.80	12.2	リン酸標準液及びAMP テトラフルオロホウ酸カリウム

(e) 総括評価・今後の課題

回答数は 412 であり、分析回数 3 回未満の 1 回答、及び統計的な外れ値として棄却された 19 回答（Grubbs の検定による外れ値は 9 回答、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 10 回答）であった。これら外れ値を除いた、外れ値等棄却後の 392 回答の平均値は 11.9 mg/L、室間精度 CV は 2.80%であり、ばらつきが非常に小さく、全体として良好な結果であった。

分析方法としては、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が 227 回答（57.9%）で最も多く、続いて流れ分析法が 151 回答（38.5%）であり、ほとんどがこの 2 つの方法であった。その他は硝酸-過塩素酸分解法が 10 回答（2.55%）、硝酸-硫酸分解法が 4 回答（1.02%）と少なかった。

棄却された外れ値を示した分析方法の回答では、流れ分析法に比べてペルオキシ二硫酸カリウム分解法の方が多くみられた。外れ値棄却後に室内精度 CV を算出すると 0.87%と非常に小さい値であり、室内精度は良好であった。

外れ値として棄却された分析結果について、各種の分析操作（要因）との関連性を調べたが、いずれも系統的に分析結果に影響する要因は見出されなかった。一方、外れ値となった回答結果やアンケート調査について確認したところ、Grubbs 検定で棄却されたものについては希釈倍率に関する計算間違いが、その原因と推定された。今回の模擬排水試料は約 10 mg/L 程度であり、日常の業務で全磷濃度が比較的低い試料を扱っている機関においては、希釈操作が慣れておらず、計算間違いが生じてしまったものと考えられた。

また室内精度 CV が大きくなったとして棄却された回答であっても、1 回答を除いて室内精度 CV は 5%以内であり、全体として非常に良好な精度で分析できていたと考えられた。1 回答

については室内精度 CV が 10%をやや超えており、選択した分析方法の定量範囲と比較して検出濃度が低すぎる（希釈倍率が高すぎる）や試薬ボトルやチューブの交換・洗浄の管理不足が原因として考えられた。

以上に述べた外れ値となった機関では必要に応じて分析条件やSOPの再検討を行うことが望まれる。

(2) ほう素

(a) 全体的な傾向

回答数は 393 であった。外れ値などで棄却した回答数は 16 回答で棄却率 4.1%であった。棄却した回答の内訳は、「ND」は 0 回答、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 11 回答（小さい値 6 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 4 回答であった。また、回答のヒストグラムもほとんどの回答(度数 98.7%)が 1.0（平均値の相対値）を中心に相対値 0.9～1.1 の極めて狭い範囲にほぼ対等に分布していた。

外れ値等棄却後の 377 回答の平均値は 12.8 mg/L と添加濃度 12.9 mg/L に極めて近く、室内精度 CV は 4.90%と小さいものであった。

外れ値棄却後の分析法は、ICP 発光分光分析法が最も多く 191 回答、次いで ICP 質量分析法が 183 回答と同程度に多い一方で、メチレンブルー吸光光度法は 3 回答のみであった。なお、今回の調査では試料にテトラフルオロホウ酸塩が含まれるため、ほう酸のみを対象とするアゾメチン H 法の選択は除外している。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

棄却されたデータの原因・理由は表 2-2-1-2(1)に示す。Grubbs の小さい値で棄却された 6 回答の内訳は、ICP 発光分光分析法が 3 回答、ICP 質量分析法が 1 回答、メチレンブルー吸光光度法が 2 回答であった。原因としては、ICP 発光分光分析法は希釈倍率の計算の誤り、ICP 質量分析法は、試料導入部の整備不良と検量線の低い直線性、であった。メチレンブルー吸光光度法は、報告値が添加濃度と比べて非常に小さく(7.4 と 7.6 mg/L)、前処理の蒸発乾固・融解操作を行わなかったことが原因と思われる。今回の試料はほう酸(ほう素濃度 6.0 mg/L)の他、テトラフルオロホウ酸(ほう素濃度 6.9 mg/L)が含まれるが、後者は上記の操作が無い場合は抽出操作時に損失し小さい値となった可能性がある。仮に今回の報告値とテトラフルオロホウ酸の添加濃度値の差分をテトラフルオロホウ酸の損失濃度とすると、約 8 割相当が損失したことになる。Grubbs の大きい値で棄却された 5 回答の内訳は、ICP 発光分光分析法が 4 回答、ICP 質量分析法が 1 回答であった。原因としては、ICP 発光分光分析法は、検量線の上限を超える濃度域での定量、低い直線性、数値転記ミス、低倍率希釈時の絶対検量線法によるマトリックス影響と思われる。ICP 質量分析法は、希釈操作ミス、装置の整備不良、が原因と思われる。室内精度大による棄却の 4 回答の内訳は、ICP 質量分析法は 3 回答、ICP 発光分光分析法が 1 回答であった。原因としては、ICP 質量分析法は内標準物質の不安定な測定、ICP 発光分光分析法は試料間の洗浄が不十分であると思われる。

表 2-2-1-2(1)棄却されたデータの個別の原因・理由（ほう素）

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	3	ICP/MS 試料導入部の調節に不具合があり、装置内への試料導入量が不安定化していたことが原因と推測される。	コメントの試料導入部の不良以外としては、検量線の直線性が少し低いようなので確認した方がよいと思われる。
B	Grubbs 小	2	(回答無し)	コメントが無いので原因の推定が難しいが、生データからは希釈倍率の計算の誤りが原因のように思われる。

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
C	Grubbs 小	2	通常の検量線に収まらない濃度であり、排水検査の検体であれば SOP にしたがって標準添加法をとるところを、精度管理用試料であり夾雑物が少ないと見なし、サンプルを希釈して測定するという、SOP に記載のない手順で測定を行った。その際に、装置に入力するサンプルの希釈倍率を 2 倍とするべきところを誤って 1 倍にしたため。	コメントの希釈倍率計算の誤りと思われる。
D	Grubbs 小	2	計算結果算出の際に、希釈倍率を掛け間違えた。	コメントの希釈倍率計算の誤りと思われるが、生データがご提供いただけていないので検証ができなかった。
E	Grubbs 小	1	有機物が多量に含まれる又はふっ化物イオンが共存する場合の操作として、試料を白金皿に移して蒸発乾固させる操作を実施しなかった。	コメントの蒸発乾固・融解操作は行っていたきたい。特に今回の試料条件ではほう酸以外にテトラフルオロホウ酸も含まれるため、操作無しの場合は分析操作途中で損失し低値となる可能性がある。
F	Grubbs 小	1	不明。	生データの提出が無いので詳細な解析ができないが、回答 E と同じように蒸発乾固・融解操作は行っていたきたい。
G	Grubbs 大	2	マトリックスの影響がある検体を絶対検量線法で分析したため。	コメントの絶対検量線法から標準添加法への対応以外に、内標準物質法は操作がより簡便なので合わせて検討いただくと良いと思われる。
H	Grubbs 大	3	希釈ミス、装置の汚れ。	コメントの希釈操作、装置の整備を行っていたきたい。
I	Grubbs 大	2	(回答無し)	コメントが無いが、生データからは検量線の点数が少なすぎる(2点)、また、上限値を超えた濃度域での測定など、定量条件が原因の可能性はある。
J	Grubbs 大	2	(回答無し)	コメントが無いが、生データからは検量線の直線性が低く、上限値を超えた濃度域で測定など行っているので定量条件を確認してほしい。
K	Grubbs 大	2	転記ミス。	コメントの転記ミス以外に、空試験値がやや高く、また、検量線の下限濃度域で測定しているので、定量条件も確認してほしい。
L	室内精度大	3	積分時間が短く、各測定値の RSD が 4%程度であったため。	コメントの積分時間以外で可能性がある原因としては、3回目の分析値が低いので、ほう素及び内標準物質の測定安定性、装置の整備状況を確認した方が良いと思われる。
M	室内精度大	3	試料容器を十分に混和出来ておらず、試料が均一でない状態で試料分取をした。 試料を移動させる際(分解容器→メスフラスコへの移動など)、洗いこみが不十分で全量回収出来ていなかった。	コメントの内標準安定性以外で可能性がある原因としては、検量線の直線性が少し低いようなので確認した方が良いと思われる。
N	室内精度大	3	内標準の CPS が不安定であり正しく補正されていなかった。内標準 CPS RSD 試料①=1.1 試料②=38.1 試料③=10.5 メソッドでは 5.0 以内としているが考慮できていなかった。	コメントの内標準物質の測定安定性を確保いただければと思います。

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	室内精度大	2	ほう素はメモリー効果が高いことを失念し、試料の連続測定をしたため。	コメントにある試料間の洗浄を十分行ってほしいと思います。

*：1. メチレンブルー吸光光度法、2. ICP 発光分光分析法、3. ICP 質量分析法

(c) 要因別の解析

1) 分析機関、分析機関の国際的な認証等の取得

分析機関は偏り及び室間精度に関する検定は行っていないが、棄却後における平均値は水準間で大きな差は見られなかったが、室間精度 CV は民間の方が公的よりもわずかに小さい傾向であった。また、分析機関の国際的な認証等の取得の有無や種類については、棄却後の室間精度 CV は、ISO 9001～9003、ISO/IEC 17025(ガイド 25)又は MLAP は、取得有りの方がわずかに小さかった(約 0.6～1%)。一方、品質マネジメントシステム(QMS)を構築の有無で違いは見られなかった。

2) 分析主担当者

実績(年間の分析試料数)は、室間精度(CV)は 500 以上の水準は 50 未満の水準よりも有意に小さい傾向にあった。また、担当者以外の分析結果の確認は、室間精度 CV は有りの方が無しよりも小さく、担当者以外の確認は有効であると思われる。一方、経験年数は、偏り及び室間精度 CV の違いは水準間で見られなかった。

3) 試料の保存方法、保存温度、試料受取日、試料保存日数、分析日数(日)

平均値及び室間精度 CV は水準間で大きな差は見られず、今回の試料条件では保存条件による影響は小さかったと思われる。

4) 分析方法

ICP 発光分光分析法と ICP 質量分析法の各回答率は 50.7%と 48.5%とほぼ同じで計 99%と回答数のほとんどを占めた。平均値は、ICP 発光分光分析法と ICP 質量分析法はほとんど差が無く、添加濃度とほぼ同じであった一方、メチレンブルー吸光光度法は回答数 3 と少ないが、平均値は添加濃度よりも小さく(11.4 mg/L)、また、各回答の値ともすべて小さかった。室間精度 CV は ICP 発光分光分析法と ICP 質量分析法はほとんど差が無く約 5%と良好であったが、メチレンブルー吸光光度法は 7%台とやや大きく、1 回答が平均値より下方に少し離れた値(10 mg/L 台)であったためと思われる。

5) 分析に使用した水、ろ過等の操作

分析に使用した水は、平均値の偏りは見られないが、室間精度 CV は蒸留水が少し大きかった(約 7%)。蒸留水の 20 回答のうち 3 回答が平均値より離れた値となったためと思われるが、これらの空試験応答値/試料応答値は 0.1 未満と低いことから、水の汚染以外の要因の可能性はある。また、ろ過などの操作の有無は平均値の偏り及び精度の違いは水準間に見られなかった。

6) メチレンブルー吸光光度法

回答数が 3 であるため室間精度 CV の評価ができないが、平均値については、試料分取量が

大きい方が小さい方より大きく添加濃度により近かった(5 mL、11.9 mg/L、2 回答(A と B)、3 mL、10.5 mg/L、1 回答(C))。また、炭酸ナトリウムを加えて蒸発乾固・融解は有りの方が無しよりも大きく添加濃度にも近かった。(有り 11.9 mg/L 2 回答(A と B)、無し 10.5 mg/L 1 回答(C))。しかし、試料分取量の場合と同じ回答の組み合わせであることから、試料分取量と乾固・融解操作のどちらが主に影響しているか判別できなかった。外れ値の項目で記したように蒸発乾固・融解操作は、今回の試料条件では抽出操作時のテトラフルオロホウ酸の損失を防ぐ役割があるため行ってほしい。なお、この操作は測定妨害となる多量の有機物やほう素の損失の要因となるふっ素イオンが共存する場合に行う必要があるが、今回の試料条件では有機態りん酸も含んでいることから、その点からも蒸発乾固・融解操作は行った方が良いと思われる。なお、すべての回答値は添加濃度より小さい値となっているが、複雑な前処理操作による損失(例:複数回の溶媒抽出)や高い空試験値(空試験応答値/試料応答値空試験値が 0.26~0.69)が影響している可能性があると思われる。

7) ICP 発光分光分析法

試料の希釈倍率、発光部(光観測方式)、分光部、検出部、バックグラウンド補正、内標準物質、測定時間(sec)、測定波長(nm)、試料の希釈倍率については、平均値の偏り及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。希釈倍率は 50 倍未満から 500 倍以上の広い範囲で行われていたが良好な結果が得られていることから、今回の試験条件では希釈しても定量に十分な濃度域で測定可能で、また、希釈により共存物質濃度も低くなることから測定干渉の影響が小さくなると思われる。内標準物質は、イットリウムが最も多かった。使用しない場合も有意な差はみられていないが、上述通り今回の試料は共存物質濃度もそれほど高くなく、さらに高倍率希釈も行えるためマトリックス影響が小さいためと思われる。ただし、実際の分析ではマトリックス影響が大きい試料も想定して内標準物質の使用、又は標準添加法で定量した方が良いと考える。測定波長(nm)は、249-250 nm が多かった。装置メモリー低減対策は、超純水による洗浄の回答が最も多く、次いで酸と超純水の組み合わせ、酸による洗浄がつづいて、計 92%を占めた。これらの平均値は添加濃度に近く室間精度 CV も 5%未満と良好であった。一方、行わない場合(4%)、その他(蒸留水、純水、イオン交換水、アルカリと過酸化水素組み合わせによる洗浄)は、室間精度 CV が大きかった(約 7%)。今回の試料条件での洗浄は超純水、酸、又はその組み合わせが有効と思われる。装置メーカーは、室間精度 CV が少し大きい(7%)水準であったが、10 回答のうち 2 回答が添加濃度から離れて高値となっているため、その原因は装置の種類ではなく検量線の直線性が低いなど定量条件の不適切さが原因と思われる。

8) ICP 質量分析法

試料の希釈倍率、装置メーカー、スプレーチャンバーの材質、装置メモリー低減対策、超音波ネブライザーの使用の有無、積分時間(質量数毎)は、平均値の偏り及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。試料の希釈倍率は 50 倍未満から 500 倍以上の広い範囲で行われていたが良好な結果が得られていることから、ICP 発光分光分析法と同様で、今回の試験条件では希釈しても定量に十分な濃度域で、また、測定干渉が大きい元素も含まれていないためと思われる。装置メモリー低減対策は、今回の試料では酸、超純水、酸と超純水との組み合わせ、のいずれでも良好な結果が得られたが、試料条件によっては金属など共存物質によって超純水のみではメモリーが残る可能性もあるので、その場合は酸の洗浄も加えるなど留意してほしい。また、洗浄を行わない回答数がわずかに(5 回答)あったが、より高濃度試料の

場合は履歴が残りやすいので洗浄操作は行うべきである。コリジョン・リアクションセルの使用の有無は、平均値はほぼ同じで添加濃度に非常に近いので、今回の試料では効果がほとんどないと思われる。室間精度 CV は無しのほうが有りよりわずかに大きい、一部の回答で検量線の直線性が低いなど定量条件の影響の可能性があると思われる。使用ガスの種類と流量は、平均値の偏り及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。内標準物質は、ベリリウム(69%)が最も多く、次いでイットリウム(13%)、インジウム(7%)で-ほとんど(約 90%)を占めている。水準間で有意の差は無いが、リチウムは室間精度 CV がわずかに大きい(約 7%)。ほう素とイオン化機構が異なる点とプラズマ等の測定条件で影響を受けやすいので、上記の他の元素を選択した方が良いと思われる。また、質量数(m/z)は、10 と 11 の間で平均値の偏り及び室間精度の違いは水準間に見られなかった。なお、今回の回答では無かったが、質量数 10 の測定において、水素リアクションセルとベリリウムによる内標準法の組み合わせの場合は、試料条件によっては BeH^+ が干渉する可能性があるため、その場合は質量数 11、他のセルモード、又は内標準物質を選択した方が良い。さらに、質量数 10、11、そしてベリリウム内標準物質の場合は9も含めると低質量数の隣接した測定であるため、質量分解能が十分得られるように ICP-MS 計を調整したほうが良い。

9) 標準液及び定量条件

標準液は保証期間超過により室間精度 CV が大きくなる傾向にある(約 8%)ので保証期間内のものを使用すべきである。定量方法については、メチレンブルー吸光光度法は、絶対検量線法のみであった。ICP 発光分光分析法は内標準法が最も多く(63%)、次いで絶対検量線法(33%)、標準添加法(4%)であった。ICP 質量分析法も内標準法がほとんどで(96%)、絶対検量線法(3%)、標準添加法(1%)はわずかであった。ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法の定量方法について、平均値の偏り及び室間精度 CV の違いは水準間に見られない。絶対検量線法については今回の試料条件では影響が出なかったが、より高濃度の共存物質が含まれる試料では影響が出る可能性があるため、内標準法や標準添加法を選択した方が良い。

検量線作成点数は、平均値の偏り及び室間精度 CV の違いは水準間に見られない。検量線作成点数は 4 以上の点数がほとんどで(98%)であった。空試験応答値/試料応答値が 0.02 以上では、室間精度 CV が増加傾向にあり、0.1 以上であると約 7%となっている。特にメチレンブルー吸光光度法は 0.26~0.69 と非常に高く、今回の試料濃度の 10 mg/L レベルでは影響が大きいと思われる。試料応答値/検量線最高濃度応答値は平均値の偏り及び室間精度 CV の違いは水準間に見られない。定量が困難となる検量線の下限近傍や上限超の濃度域(0.1 未満や 1 以上)は 2%と 1%と回答が非常に少なく、ほとんどの回答で適切な濃度域を選択していた。装置検出下限値及び分析法定量下限値は、平均値の偏り及び室間精度 CV の違いは水準間に見られない。ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法は、今回の試料濃度と比較して分析法定量下限値が小さい回答が多く(添加濃度の約 1/100 の 0.1 未満は 90%超)、高倍率の希釈が可能でマトリックス影響も低減できることもあり良好な結果が得られたと思われる。メチレンブルー吸光光度法の検出下限値又は定量下限値は低いと 2 回答しかなく傾向は明らかにできなかった。

(d) 過去の結果との比較

ほう素の分析は、模擬水質試料は平成10年度及び平成17年度、模擬排水試料は、平成29年度、令和3年度及び今年6年度に試験を実施している。結果を表2-2-1-2(2)に示す。平均値は模擬排水・模擬水質試料ともに添加濃度に非常に近く良好な結果となっている。一方、模擬排水の濃度は模擬水質よりも高いこともあり室間精度CVは小さくなっている。模擬排水試料に

においては、平成29、令和3、令和6年度でほう素濃度は0.64、2、12.9 mg/Lと次第に高く設定している。ほう素化合物もテトラフルオロホウ酸塩のみ、ほう素標準液とテトラフルオロホウ酸塩との混合で令和3年度は混合比(1:0.55 ほう素比率)、令和6年度は混合比(1:2.2 ほう素比率)とテトラフルオロホウ酸塩の比率を上げている。また、共存物質の状況は、平成29年度がアミノ酸、硝酸塩、リン酸塩、フッ化物、0.3%の高濃度のナトリウム塩が含まれているのに対して、令和3、6年度はリン酸塩、フッ化物(令和3年のみ)である。結果、令和3、6年度は平成29年度よりも室間精度CVが小さくなっているが、ほう素濃度が高濃度で、共存物質濃度が低いと思われる。さらに令和3、6年度のテトラフルオロホウ酸塩とほう素標準液の混合でテトラフルオロホウ酸の比率を上げているが、室間精度CVはほぼ同等で、ほう素の化学形態に依存せずおおむね良好な結果が得られている。これは、ほう素の化学形態に依存せずほぼ同じ分析感度が得られ、前処理も簡便なICP発光分光分析法とICP質量分析法の回答率が高いことと、今回の調査でほう酸のみ検出可能なアゾメチンH吸光光度法が除外されていることによるものと思われる。分析方法について平成29、令和3、令和6年度で分析方法の状況を回答数(棄却前)の比率からみると、ICP発光分光分析法が最も高く、次いでICP質量分析法で合計が95%を超えており、特にICP質量分析法の比率が36%、39%、48%と増え続けている。これらのICP分析法は吸光光度法より装置コストが高いが、空試験値が低く、共存物質の影響が小さい、前処理が簡便、分析の自動化の利点がある。一方、定量条件、試薬、器具、装置状態、濃度計算等の分析者自身が適切に管理しないと誤った結果となる場合があるので留意すべきである。

表2-2-1-2(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/L)	室間精度 CV(%)	添加濃度 (mg/L)
H10	模擬水質	197	0.0501	10.6	0.05
H17	模擬水質	317	0.0655	9.9	0.068
H29	模擬排水	346	0.674	7.87	0.644
R03	模擬排水	362	2.00	4.03	2.00
R06	模擬排水	377	12.8	4.90	12.9

(e) 総括評価・今後の課題

今回の試料は模擬排水試料で、ほう素の添加はほう酸とテトラフルオロホウ酸塩の混合であったが、全体としては棄却率が4%台で棄却後の平均値は添加濃度に極めて近く、また室間精度CVも4%台と良好な結果が得られた。主な要因としては、分析方法についてICP発光分光分析法とICP質量分析法の回答率が約99%で、これらの分析法の感度はほう素の化学形態にほとんど依存せず、ろ過や希釈といった簡便な前処理で測定に持ち込めるためと考えられる。また、今回の試料は共存物質が少なく、かつほう素添加濃度は定量下限値よりも大きいため高倍率の希釈が可能でマトリックスの影響が小さいことも要因の一つと考えられる。しかし、装置の整備不良、不適切な検量線の利用(相関係数が低い、検量線下限付近や上限超の定量など)、希釈計算の誤りといった、分析者側の不適切な対応により誤った結果となる場合もあるので留意すべきである。一方、メチレンブルー吸光光度法は回答率が1%台で非常に少ないが、棄却率が40%と高く、棄却された報告値は添加濃度よりもはるかに低かった(7 mg/L台)。これは、本分析法はほう素の化学形態に大きく依存し、特にテトラフルオロホウ酸塩は、前処理の蒸発乾固・融解操作が行われないと抽出操作時に損失する可能性があるためである。また、棄却後の回答の平均値も添加濃度より低く(11.4 mg/L)、室間精度CVもやや大き

かったが(7%台)、前処理と測定(発色、溶媒抽出など)の操作が複雑で、空試験値も高いことが要因と思われる。この分析を成功させるためには、ほう素の化学形態や共存物質等の試料条件に関する情報を整理したうえで、適切な前処理及び測定を行うように留意すべきである。最後に、精度管理調査に関しては、例えば、共存物質濃度がより高い試料の適用性の調査などにより、実際の様々な試料に対応できるような調査を引き続き進めて頂きたい。

(3) カドミウム

(a) 全体的な傾向

回答数は 420 であった。「ND」は 0 回答、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 5 回答、大きい値 8 回答）であった。3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 3 回答であった。

外れ値等棄却後の 403 回答の平均値は 0.0225 mg/L、室間精度 CV は 7.35%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。

外れ値棄却後の分析法は、フレイム原子吸光法が 13 回答、電気加熱原子吸光法が 17 回答、ICP 発光分光分析法が 98 回答、ICP 質量分析法が 275 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 5 回答のうち、1 回答は計算ミスであり、正しく計算すると外れ値ではなかった。1 回答は検量線範囲が高すぎたと推察され、低濃度の標準溶液の値だけ使用して再計算すると外れ値ではなかった。1 回答は希釈倍率の記録ミス、1 回答は検量線範囲が低すぎることに伴う誤差、1 回答は濃縮に起因する高マトリックスによる誤差の可能性が示唆されたが、詳細は不明であった。

Grubbs の検定で大きい値として棄却された 8 回答のうち、4 回答が計算や転記のミスであり、正しく計算すると外れ値ではなかった。1 回答は希釈倍率の記録ミス、1 回答は標準溶液濃度の記載ミスの可能性が示唆されたが、詳細は不明であった。残る 2 回答は生データが提出されなかったため、原因の特定には至らなかった。

室内精度 CV が大きいために外れ値となった 3 回答のうち、2 回答は室内精度 CV が 10%未満であり、全体の室内精度 CV が 7.35%と小さいために外れ値と判定された。室内精度 CV が 10%以上の 1 回答は生データが提出されなかったため、原因の特定には至らなかった。

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	1	試料濃縮後に希釈を行ったが、希釈操作が計算に反映されていなかった。	検量線の直線性は良好で、計算に間違いはなかった。分析結果報告書に希釈倍率 2.5 倍と記載されており、その希釈倍率を反映した計算値は Grubbs 小となった報告値と一致した。アンケート回答の希釈倍率が 2.5 倍ではなかったという意味であればそのとおりである。
B	Grubbs 小	4	定量値を丸め報告値とする際に、転記ミスがあった。(桁数誤り：0.02 のところ 0.002 としていた。)複数人で確認を行っていたが、確認する者もそのミスを見逃した。	分析機器が出力する濃度の単位が µg/L であったところ、分析結果報告書に指定された単位 (mg/L) に換算する際に桁を間違えていた。分析結果報告書記載の計算式にはカドミウム (mg/L)=測定値 (µg/L) × 希釈倍率 ÷ 1000 と正しく記載されているのに間違えた。
C	Grubbs 小	4	分析の着手が遅く、試料が変質した。 試料容器を十分に混和出来ておらず、試料が均一でない状態で試料分取をした。 試料を移動させる際(分解容器→メスフラスコへの移動など)、洗いこみが不十分で全量回収出来ていなかった。	計算に間違いはなかった。検量線の直線性は良好であったが、検量線を非常に低濃度の範囲 (0.009 から 0.22µg/L) で作成したために誤差が大きくなった可能性がある。値が小さく、かつ室内精度 CV が大きいことから、アンケート回答で推察しているように、不均質性や回収率不足が原因の可能性もある。

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
D	Grubbs 小	3	検量線の濃度設定が高く、低い濃度の範囲で適切に定量ができていなかった。	計算に間違いはなかった。アンケート回答のとおり、検量線範囲が高すぎたことが外れ値の原因と考えられる。最も低濃度の標準溶液を使った検量線を使用して再計算すると、外れ値にはなかった。
E	Grubbs 小	3	内部標準の添加を行っていない。	検量線の直線性は良好で、計算に間違いはなかった。試料を5倍に濃縮して測定を行っているため、マトリックスが濃いことによる誤差が大きかった可能性がある。
F	Grubbs 大	4	転記誤りにより報告値が測定値の10倍の値となっていた。	標準溶液濃度を $\mu\text{g/L}$ 単位で表示して検量線を作成し、試料濃度を mg/L に換算する際に桁を間違えていた。分析結果報告書記載の計算式には1000で割ると明記されていたのに間違えた。単位を間違えていなければ、外れ値ではなかった。
G	Grubbs 大	2	(回答無し)	検量線の直線性は良好で、計算に間違いはなかった。分析結果報告書に希釈倍率20倍と記載されており、その希釈倍率で計算すると報告値と一致した。しかし、分析機器の結果出力に記載の試料名を見ると10倍希釈であったと推察され、10倍希釈として計算すると外れ値にはなかった。
H	Grubbs 大	2	ピークにひずみがあり、共存物質の影響が疑われる。キレート処理を行わなかったことが原因と思われる。	標準添加法の検量線の直線性は良好であった。計算ミスは見当たらなかったが、提出されたチャートでは印刷された標準溶液濃度が手書きで修正されていた。印刷された値を採用すると3回の測定のうち1回は外れ値にはなかった。印刷された値のほうが正しかった可能性がある。
I	Grubbs 大	3	試料に含まれる夾雑物による分光干渉又は内標準物質の感度低下。	検量線の直線性は良好で、計算に間違いはなかった。アンケートに記載の分光干渉のほか、機器のバックグラウンド補正を実施していないことも原因の可能性がある。
J	Grubbs 大	3	検量線、計算結果共に問題はなかったが、最終報告用紙への転記で誤りがあった。	分析機器が出力する濃度の単位が mg/L であり、換算は不要であったが、転記の際に桁を間違った。単位を間違えていなければ、外れ値ではなかった。
K	Grubbs 大	3	単位間違い（分析結果を $\mu\text{g/L}$ で報告した）。	単位を間違えた（分析結果を $\mu\text{g/L}$ で報告した）。単位を間違えていなければ、外れ値ではなかった。
L	Grubbs 大	2	(回答無し)	生データが提出されなかったため、原因特定には至らなかった。抽出等によるマトリックス分離を行わないで、絶対検量線法で電気加熱原子吸光法で分析したために、共存元素による干渉の影響が大きかったと推察される。
M	Grubbs 大	2	(回答無し)	生データが提出されなかったため、原因特定には至らなかった。抽出等によるマトリックス分離を行わないで、絶対検量線法で電気加熱原子吸光法で分析したために、共存元素による干渉の影響が大きかったと推察される。

機関	分析結果	分析方法 *	アンケート調査での 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
N	室内精度大	2	何度測定しても3番目の試料の値が高かったことから前処理段階における希釈操作のバラツキと推測する。	今回の調査では外れ値と判定されたが、室内精度は10%以下であって、大きな問題はないといえる。再測定しても3番目の試料の値が高かったことから、アンケート回答のとおり、希釈操作時のミスと推察される。
0	室内精度大	3	転記ミス。	室内精度が16%と大きかった。検量線の直線性は良好であった。試料を3回測定した際の応答値が提出されなかったため、どのような転記ミスがあったのかは不明であった。
P	室内精度大	2	希釈倍率が高い分析を行ったため、ばらつきが大きくなった。	今回の調査では外れ値と判定されたが、室内精度は10%以下であって、大きな問題はないといえる。

*: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

平均値は、品質マネジメントシステム(QMS)の構築有りが無しよりわずかに高く添加濃度に近かった。室間精度 CV は、ISO 9001-9003、ISO/IEC 17025、MLA、QMS の構築が有の方が無より小さく精度が良好であった。

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と実績については、平均値及び室間精度 CV に有意差が見られなかった。分析(主)担当者以外の分析結果の確認有りは、確認無しよりも、平均値がわずかに添加濃度に近く、室間精度 CV が小さく、精度が良好であった。

3) 分析に要した日数、分析試料保存日数

試料受取日と分析日数については、平均値及び室間精度 CV 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、平均値に有意差は見られなかった。室間精度 CV は、試料保存日数7日未満が小さく、精度が良好であった。

4) 分析方法

平均値は、ICP 質量分析法が ICP 発光分光分析法より有意に高く、わずかに添加濃度に近かった。室間精度 CV は、ICP 質量分析法が電気加熱原子吸光法及び ICP 発光分光分析法と比べて有意に小さく、精度が良好であった。

5) 試料の保存状況、分析に使用した水、準備操作(前処理)

試料の保存方法と保存温度、分析に使用した水については、平均値及び室間精度 CV に有意差が見られなかった。準備操作(前処理)については、平均値に有意差は見られなかったが、室間精度 CV は、試料分取量 20 mL 未満で 20 mL 以上より小さく、硝酸酸性で煮沸した場合に塩酸と硝酸で分解した場合より小さく、前処理後の定容量 20 mL 以上 50 mL 未満で 50 mL 以上より大きかった。ろ過操作の有無については、平均値や室間精度 CV に有意差はなかったが、ろ過操作無の回答数が多かった。全体に、前処理操作が煩雑な場合に前処理由来のばらつきが加わって室間精度 CV が大きくなる傾向が見られた。

6) 準備操作（溶媒抽出等）

溶媒抽出等の分離濃縮操作は実施無の回答が最も多く、実施無、溶媒抽出、キレート樹脂による分離を比較すると、平均値及び室間精度 CV に有意差はみられなかった。溶媒抽出は、酢酸ブチルと DDTc を使用した方法がほとんどで、抽出回数や溶媒の量について平均値や室間精度 CV に有意差は見られなかった。キレート樹脂による分離は、イミノ二酢酸キレート樹脂のカートリッジを使用した方法がほとんどで、実験条件については、平均値の有意差は見られなかった。室間精度 CV は、試料液の流下方法が自然落下（回答数 4）の方が、吸引（回答数 3）より有意に小さかったが、回答数が少ないこともあり、原因の特定には至らなかった。

7) 各分析法の分析条件

フレイム原子吸光光度法及び電気加熱原子吸光光度法は、分析条件による平均値及び室間精度 CV の有意差は見られなかった。ICP 発光分光分析法については、内標準物質がイットリウムの場合の方が内標準物質を使用しない場合よりも、平均値が高く添加濃度により近く、室間精度 CV が小さく精度が良好であった。ICP 発光分光分析法のその他の分析条件については、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。ICP 質量分析法については、希釈倍率 5 未満の回答の方が、希釈倍率 5 以上の回答よりも平均値が低く添加濃度から遠く、室間精度 CV が大きく精度が悪かった。ICP 質量分析法のスプレーチャンバーの材質が樹脂の場合にガラスの場合より室間精度 CV が大きく精度が悪かったが、これは樹脂の回答数が少ないためと推察された。ICP 質量分析法の装置メモリ低減対策を行わない回答の方が酸による洗浄を行った回答より室間精度 CV が大きく精度が悪かった。ICP 質量分析法の内標準物質については、イットリウム<インジウム<ロジウム及びタリウムの順に平均値が高くなり、インジウム使用では添加濃度より低く、ロジウム及びタリウム使用では添加濃度より高かった。

8) 定量方法

4 つの分析方法を合わせて、絶対検量線法、標準添加法、内標準法を比較すると、平均値は、標準添加法>内標準法>絶対検量線法の順に低下し、標準添加法が最も添加濃度に近かった。絶対検量線法は内標準法より室間精度 CV が有意に大きく、精度が悪かった。分析方法別に集計した結果は以下のとおりである。フレイム原子吸光法は全回答が絶対検量線法であった。電気加熱原子吸光光度法では、平均値が、標準添加法の方が絶対検量線法よりも高く、添加濃度に近かった。ICP 発光分光分析法では、平均値が、標準添加法及び内標準法の方が絶対検量線法よりも高く、添加濃度に近かった。ICP 質量分析法では、絶対検量線法の回答は無く、標準添加法は 3 回答で、内標準法が最も多い 271 回答であった。

9) 標準液、検量線、定量下限など

標準液のメーカーによって室間精度 CV が有意に異なったが、これは、ICP 質量分析法で室間精度 CV が小さいことを間接的に反映した、すなわち、ICP 質量分析法で使われることが多いメーカーを使用した回答で室間精度 CV が小さかったためと考えられた。標準液は濃度保証期限内に使用した回答が大半であった。検量線作成点数が異なっても平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。空試験応答値/試料応答値の比が 0.01 未満の場合に 0.01 以上の場合より室間精度 CV が小さく、試料応答値/検量線最高濃度応答値の比が 0.5 以上 1 未満の方が 0.2 未満より室間精度 CV が小さかった。空試験応答値/試料応答値の比が小さく、試料応答値/検量線最高濃度応答値の比が 1 未満でかつ大きいほうが、精度よく分析できることが確認された。装置検出下限値が異なっても平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。分

析法定量下限値が 0.001 以上のほうが、0.001 未満よりも平均値が低く添加濃度から遠く、室間精度 CV が大きく精度が悪かった。ILOD 算出方法及び MLOQ 算出方法は、ICP 質量分析法の通則に記載された方法を用いた回答で室間精度 CV が小さかったが、これも ICP 質量分析法で室間精度 CV が小さいことを間接的に反映したと考えられた。

(d) 過去の結果との比較

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）、令和 4 年度（模擬水質）に実施されている。今年度のカドミウムの添加濃度は過去の調査の 5 倍から 10 倍である。共存物質は、過去の調査では塩化ナトリウムが海水濃度の 2000 mg/L 程度添加されたが、今年度は硝酸カルシウムが 4100 mg/L 添加された。今年度のカドミウム分析は、過去の調査と比較して、添加濃度が高く、共存元素をカルシウムに変えた点が異なっていた。カドミウム分析におけるカルシウムの影響は、主に塩濃度が高いことによる物理干渉と考えられ、今回の調査では、ICP 質量分析法において希釈倍率が低いと平均値が低く室間精度 CV が大きいという影響がみられた。

今年度の室間精度 CV は 7%で令和 4 年度調査と同程度であった。棄却率は 4.0%で過去の値（5.3%から 8.7%）より低く、Grubbs の検定での限界値の上限値/下限値の比率は、今年度は 1.8 で令和 4 年度と同じであり、それ以前の調査（2.0 倍から 3.1 倍）より低かった。以上より、今年度の調査は外れ値も含めて全体に良好な結果であったといえる。

表 2-2-1-3(2) 過去の結果との比較(外れ値棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		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
R06	模擬排水	403	0.0225	0.00165	7.35	0.0240

(e) 総括評価・今後の課題

今年度のカドミウム分析は、室間精度 CV が 7%と小さく、令和 4 年度調査と並んで良好な結果であった。大半の回答で、試料前処理や機器の操作を正しく行っていることがうかがえる。外れ値の 17 回答のうち、再計算により外れ値でなくなる回答が 6 回答、希釈倍率や標準液濃度の記録ミスが疑われる回答が 3 回答あった。すなわち、外れ値の半数以上が、データ取り扱いが不適切であった。試料前処理や機器の操作を正しく行っても、記録やデータ解析に問題があると、正しい結果が得られないことに注意するべきである。

今回の調査は、全体に平均値付近に分布したよい結果であったため、要因別の解析で有意差がみられない項目が多く、有意差がみられてもわずかな差であることが多かった。平均値に約 0.001 mg/L の大きな差がみられた項目は、以下のとおりである。ICP 発光分光分析法の内標準物質は、使用無の回答がイットリウム使用の回答より平均値が低かった。カルシウムが 1000 mg/L 共存するため、内標準物質使用無では干渉をうけて分析値が低下したと考えられる。ICP 質量分析法の試験液の希釈倍率は、5 倍未満が 5 倍以上より低かった。これも、カルシウムが 1000 mg/L 共存することが原因と推察された。ICP 質量分析法の内標準物質は、イットリウム（回答数 24）＜インジウム（回答数 225）＜ロジウム（回答数 12）及びタリウム（回答数 7）の順に、平均値が高くなった。一般に、カドミウムの内標準として適切な元素

は、原子量が最も近いインジウムであり、次の候補は原子量が次に近いロジウムとされている。イットリウムで低い平均値となったことは妥当であるが、タリウムでロジウムと並ぶ結果となったことは回答数が少ないため偶然の可能性はある。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、IPC 質量分析法の 4 つの分析方法を合わせて、絶対検量線法、標準添加法、内標準法を比較すると、平均値は、標準添加法＞内標準法＞絶対検量線法の順に低下し、標準添加法が最も添加濃度に近かった。標準添加法は 1 検体の値を得るための測定数が多く、手間がかかる分析法であるが、共存元素濃度が高い場合に確実に分析できる方法である。

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 質量分析法を比較すると、平均値の違いがわずかであった。過去の調査では、土壌など共存元素濃度が高い試料では、ICP 発光分光分析法がほかの 3 つの分析方法より平均値が低い場合が多かったが、令和 4 年度の模擬水質では、ICP 発光分光分析法が電気加熱原子吸光法及び ICP 質量分析法よりわずかに大きく添加濃度に近い平均値を示した。今回の調査では、ICP 発光分光分析法が ICP 質量分析法より平均値が有意に低かったが、その差はわずかであった。共存元素濃度が高い試料において ICP 発光分光分析法がほかの 3 つの分析方法より平均値が低い傾向、及びその対策について、今後も注視が必要である。

(4) 鉛

(a) 全体の傾向

回答数は411であり、共通試料1-2の他の分析項目（カドミウム420回答、鉄408回答）とほぼ同様であった。外れ値等により棄却した回答数のうち、「分析回数3回未満」は1回答、「ND」は無しであった。Grubbsの検定による外れ値は16回答で、小さい値が7回答、大きい値が9回答とほぼ同数だった。3回の室内精度CVが大きいことによる外れ値は4回答で、棄却された回答数は合計21回答となった。全体の棄却率は5.1%で、共通試料1-2の分析項目のうち、最も高いものであった。外れ値等棄却後の390回答の平均値は0.0508 mg/L、室間精度CVは7.51%であった。回答のヒストグラムは左右対称であり、中央値（0.0513 mg/L）は平均値とほぼ一致し、いずれも添加濃度（0.0530 mg/L）と近い値であった。

分析法は、フレイム原子吸光法が10回答（平均値0.0542 mg/L、室間精度CV 5.21%）、電気加熱原子吸光法が21回答（平均値0.0531 mg/L、室間精度CV 10.0%）、ICP発光分光分析法が82回答（平均値0.0482 mg/L、室間精度CV 10.7%）、ICP質量分析法が277回答（平均値0.0513 mg/L、室間精度CV 5.27%）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2-2-1-4(1)に示した。411回答のうち、Grubbsの検定による外れ値及び3回の室内精度CVが大きいことによる外れ値は20回答であった。そのうち、夾雑物質の影響によるものが11回答と最も多かった。それらのほとんどが定量法として絶対検量線法を用いており、内標準法や標準添加法の適用、化学分離による夾雑物質からの分離・濃縮法の併用が推奨される。そのほか計算ミスや分析結果報告書の記入ミスが疑われるものが3回答、検量線の濃度範囲が不適切であったと思われるものが1回答、ICP質量分析法における不適切な内標準元素の選択と思われるものが1回答であった。また、4回答は原因不明であった。

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	2	(回答無し)	参加機関からの提出データを確認したところ、10倍希釈試料を測定し、定量法に絶対検量線法を用いていた。夾雑物質による影響を受けていることが原因として挙げられる。なお、吸光度のスケールが不適切で信号プロファイルが確認できなかったため、縦軸を信号強度に合わせて変更することが推奨される。
B	Grubbs 小	3	マトリックスによるイオン化干渉。	提出されたデータを確認したところ、試料を無希釈で測定していた。アンケートの回答にもあるように、内標準法（内標準元素：イットリウム）による信号強度の減感の補正が不十分であったと考えられる。
C	Grubbs 小	3	不明。	提出されたデータを確認したところ、無希釈の試料を測定し、定量法に絶対検量線法を用いていた。夾雑成分に起因する信号強度の減感により、低値となったと考えられる。

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
D	Grubbs 小	3	検量線の濃度設定が高く、低い濃度の範囲で適切に定量ができていなかった。	提出されたデータを確認したところ、5 倍希釈の試料を測定し、定量法に絶対検量線法を用いていた。アンケートの回答の通り、検量線の濃度範囲が不適切であった可能性もあるが、夾雑成分に起因する信号強度の減感が低値の主要因であると考えられる。
E	Grubbs 小	3	検量線のチェックは行ったが、ピーク形状を見落とした。	提出されたデータを確認したところ、5 倍希釈の試料を測定し、定量法に絶対検量線法を用いていた。横方向測光のために夾雑成分による信号強度変化は比較的小さいと考えられるが、内標準法や標準添加法による信号強度の補正が望ましい。
F	Grubbs 小	3	共存していた大量のナトリウム、カルシウムによる影響がある状態で、測定対象元素の測定（ICP 発光分析）を行ったため。	提出されたデータを確認したところ、無希釈の試料を測定し、定量法に絶対検量線法を用いていた。夾雑成分に起因する信号強度の減感により、低値となったと考えられる。
G	Grubbs 小	3	超音波ネブライザーの霧化が弱かったのではないかと。	提出されたデータを確認したところ、無希釈の試料を測定し、定量法に絶対検量線法を用いていた。夾雑成分に起因する信号強度の減感により、低値となったと考えられる。なお、夾雑成分を高濃度を含む試料導入に超音波ネブライザーを使用すると、プラズマ中におけるイオン化干渉等が悪化するので、その使用は推奨されない。
H	Grubbs 大	4	転記誤りにより報告値が測定値の 10 倍の値となっていた。	アンケートの回答の通り、報告値の転記ミスが主要因であると考えられる。ただし、報告値を 10 分の 1 にすると、全体の平均値より低値となるため、他の要因も考慮する必要がある。例えば、検量線最高濃度の信号強度が大きすぎて、近似直線から下に外れる不具合が見受けられた。
I	Grubbs 大	2	キレート処理を行わなかったことが原因と思われる。	提出されたデータを確認したところ、吸光度プロファイルが二山になるなど、原子化条件が不適切であると考えられる。カドミウムでも同様であったことから、アンケートの回答の通り、夾雑物質の影響を強く受けていることが外れ値の原因であると考えられるため、前処理による夾雑物質の分離除去や原子化条件の最適化等の、測定条件の改善が必要である。
J	Grubbs 大	2	ファーンズ原子吸光の原子化温度の誤設定 装置への入力値を誤った。	生データ等が参照できなかったため詳細は不明であるが、試料の希釈倍率が 4 倍と比較的小さいため、夾雑物質の影響を大きく受けていたと思われる。前処理による夾雑物質の分離除去や、原子化条件の最適化等の、測定条件の改善が必要である。
K	Grubbs 大	2	試料の前処理の際にコンタミネーションした。	生データ等が参照できなかったため、外れ値となった原因は不明である。室内精度 CV が良好（0.607%）であることから、アンケートの回答で挙げられたコンタミネーションが主要因であるとは考えにくい。

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
L	Grubbs 大	4	(回答無し)	提出されたデータを確認したところ、試料を無希釈で測定しており、内標準としてイッテルビウム (m/z 172) を使用していた。夾雑物の濃度が高い場合、 m/z の違いによる信号強度の変動割合の違いが顕著となるため、鉛 (m/z 208) と m/z が類似したタリウム (m/z 205) やビスマス (m/z 209) 等の使用が推奨される。
M	Grubbs 大	3	前処理。	提出されたデータを確認したところ、「試料応答値/検量線最高濃度応答値」が 0.0086 と非常に小さい値であった。検量線作成用標準液の濃度範囲の適切な設定が求められる。ただし、試料測定時の信号強度が非常に小さいことから、溶媒抽出法や固相抽出法による分離・濃縮の併用が推奨される。
N	Grubbs 大	2	標準液（希釈後の液）の経時劣化（吸着等）による濃度低下。	提出されたデータを確認したところ、定量法に絶対検量線法を使用していた。電気加熱原子吸光法で夾雑物質濃度の高い試料溶液を測定する場合には、標準添加法を使用することが推奨される。アンケートの経時劣化については、検量線の直線性が良好で、測定精度も問題ないことから、外れ値の主要因とは思われない。
O	Grubbs 大	3	単位間違い（分析結果を $\mu\text{g/L}$ で報告した）。	アンケートの回答の通り、分析結果報告書の単位間違いであると考えられる。
P	Grubbs 大	3	(回答無し)	報告値は全体平均値の約 10 倍であり、計算ミス等が考えられる。同時に測定しているカドミウムと鉄の濃度に問題がないことから、標準液の調製や濃度入力の実施が推奨される。
Q	室内精度大	3	報告下限値である 0.05ppm（測定値 0.025ppm）における機器の測定強度のバラつき。	提出されたデータを確認したところ、3 回繰り返し分析のうち、2 回目の繰り返し測定精度が非常に悪いことが確認され、これが室内精度大の原因であると考えられる。このような場合は、まずは再測定の実施が推奨される。
R	室内精度大	4	試料容器を十分に混和出来ておらず、試料が均一でない状態で試料分取をした。試料を移動させる際（分解容器→メスフラスコへの移動など）、洗いこみが不十分で全量回収出来ていなかった。	提出されたデータを確認したところ、カドミウムは同様に室内精度が悪かったが、ほう素と鉄の室内精度には問題がなかったことから、試料の希釈がばらつきの主要因であるとは考えにくい。検量線の直線性にも問題がみられたことから、ICP-MS 測定の際に問題があったことが疑われるが、詳細は不明である。
S	室内精度大	3	ICP-OES のチューブの劣化。	提出されたデータを確認したところ、鉛と同時に測定していると思われるカドミウムと鉄の室内精度に問題がないため、アンケートの回答の送液チューブの劣化がばらつきの主要因であるとは考えにくい。特段の問題が認められないため、詳細は不明である。
T	室内精度大	2	(回答無し)	定量法として絶対検量線法を使用しており、測定値が経時的に小さくなっていることから、グラフアイトチューブの劣化等による感度変化が疑われる。ただし、生データ等が参照できないため、詳細は不明である。

*: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

(b) 要因別の解析

1) 分析全体－分析機関区分

外れ値棄却後の平均値は、公的機関（96 回答：0.0510 mg/L）と民間機関（294 回答：0.0508 mg/L）ではほぼ一致しており、室間精度 CV（7.95%及び7.37%）も同程度であった。

2) 分析全体－国際的な認証値等の取得

一般的に認証等の取得有りの水準で室間精度 CV が小さく、ISO 9001～9003 ISO/IEC 17025(ガイド 25)、MLAP の要因において、「有り」と「無し」の水準間に優位な差が認められた。また、平均値は認証等の取得有りの水準で若干高く、添加濃度に近い傾向がみられた。

3) 分析全体－分析担当者の経験度など

分析担当者の経験年数、実績、分析（主）担当者以外の分析結果の確認のうち、分析（主）担当者以外の分析結果の確認が「有り」の水準が「無し」の水準と比較して平均値が添加濃度に近く室間精度 CV が小さかった。

4) 分析方法等－分析法

フレイム原子吸光法（10 回答）、電気加熱原子吸光法（21 回答）及び ICP 質量分析法（277 回答）の平均値（0.0542 mg/L、0.0531 mg/L 及び 0.0513 mg/L）と比較して、ICP 発光分光分析法（82 回答）の平均値（0.0482 mg/L）が有意に低い値となった。精度については、フレイム原子吸光法及び ICP 質量分析法の室間精度 CV（5.21%及び5.27%）が、電気加熱原子吸光法及び ICP 発光分光分析法（10.0%及び10.7%）と比較して小さく、実際に ICP 質量分析法と電気加熱原子吸光法及び ICP 発光分光分析法の水準間には有意な差が認められた。

5) 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、保存方法、保存温度、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。

6) 準備操作（前処理）

試料分取量、前処理操作（酸分解法）、ろ過等の操作、前処理後の定容量については、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（溶媒抽出・固相抽出）

夾雑成分からの分離濃縮に用いられる溶媒抽出及び固相抽出の操作手順の要因については、いくつかの要因で室間精度 CV の違いがみられたが、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

8) 原子吸光光度法

フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法の測定条件等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。

9) 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 に違いがみられたが、分析値に対する明確

な影響は認められなかった。

10) ICP 質量分析法

内標準法で用いる内標準元素について、タリウム (204 回答：平均値 0.0516 mg/L)、ビスマス (41 回答：平均値 0.0515 mg/L)、インジウム (14 回答：平均値 0.0487 mg/L)、イットリウム (9 回答：平均値 0.0491 mg/L)、ロジウム (3 回答：平均値 0.0533 mg/L) の水準で比較したところ、インジウム及びイットリウムでタリウムよりも平均値が有意に低くなった。また、タリウムの室間精度 CV は他のいずれの水準よりも有意に小さかった。その他のいくつかの要因で平均値や室間精度 CV に違いがみられたが、分析値に対する明確な影響は認められなかった。

11) 定量方法等

定量方法の要因について、「絶対検量線法」、「標準添加法」及び「内標準法」の水準間で比較すると、平均値 (0.0494 mg/L、0.0521 mg/L 及び 0.0509 mg/L)、室間精度 CV (14.0%、7.33%及び 6.42%) であり、「絶対検量線法」の水準で平均値が有意に低く室間精度 CV が大きい結果となった。分析方法別に解析すると、ICP 発光分光分析法で違いが顕著であり、「絶対検量線法 (17 回答)」、「標準添加法 (8 回答)」及び「内標準法 (57 回答)」の水準の平均値はそれぞれ 0.0441 mg/L、0.0526 mg/L 及び 0.0488 mg/L であり、「絶対検量線法」の平均値が「標準添加法」と比較して有意に低い結果であった。

標準物質のメーカー及び使用時の濃度保証の要因については、分析値に対する明確な影響は認められなかった。

装置検出下限値 (ILOD)、ILOD 算出方法、分析法定量下限値 (MLOQ)、MLOQ 算出方法の要因について水準間で室間精度 CV の違いが認められたが、これは使用される分析方法の違いを反映しているものと考えられる。

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の要因については、明確な影響は認められなかった。

(c) 過去の結果との比較

鉛の調査は過去にも模擬排水、土壌・廃棄物等の含有量試験でしばしば実施されているが、水質試料を対象とした平成 25 年度及び平成 30 年度と令和 6 年度 (本年度) の結果について比較を行った。平成 25 年度の調査試料は模擬水質試料 (模擬海水の 10 倍希釈試料) であり、測定溶液中で NaCl (2.35 g/L)、MgCl₂ (0.50 g/L)、Na₂SO₄ (0.39 g/L)、CaCl₂ (0.11 g/L)、KCl (0.07 g/L)、NaHCO₃ (0.02 g/L) が含まれている (総塩濃度：3.44 g/L)。一方、平成 30 年度と令和 6 年度の試料は模擬排水試料であり、夾雑物質としてそれぞれ NaCl (3.1 g/L) 及び Ca(NO₃)₂ (4.1 g/L) が共存する試料である。鉛の添加濃度は平成 25 年度試料、平成 30 年度試料及び令和 6 年度試料でそれぞれ 0.0088 mg/L、0.0150 mg/L 及び 0.0530 mg/L とされており、令和 6 年度の試料が最も高濃度であった。

表に各年度における分析方法別の平均値と室間精度 CV をまとめた。分析方法別の回答数を比較すると、ICP 質量分析法の割合が平成 25 年度調査の 54%から令和 6 年度の 71%に増加しているのに対し、その他の方法がすべて減少していたことから、ここ 10 年余りで ICP 質量分析法への転換が進んでいることが確認された。室間精度 CV を分析方法別に比較すると、ICP 質量分析法が最も小さく、フレーム原子吸光法と比較して電気加熱分析法及び ICP 発光分光分析法の室間精度 CV が大きい傾向は同様であった。ただし、いずれの分析法においても室間精度

CV は改善しており、全体的に分析精度が向上している傾向がみられた。分析法別の平均値を比較すると、ICP 発光分光分析法の平均値が他の分析法よりも低値で、かつ添加濃度よりも低い傾向が続いており、今後の継続的な課題として挙げられる。

表 2-2-1-4(2) 棄却されたデータの個別の原因・理由 過去の結果との比較（外れ値等棄却後）

分析法	平成 25 年度 (添加濃度：0.0088 mg/L)			平成 30 年度 (添加濃度：0.0150 mg/L)			令和 6 年度 (添加濃度：0.0530 mg/L)		
	回答数 (割合)	平均値 (mg/L)	室間精度 CV (%)	回答数 (割合)	平均値 (mg/L)	室間精度 CV (%)	回答数 (割合)	平均値 (mg/L)	室間精度 CV (%)
フレーム 原子吸光法	18 (5%)	0.00892	12.2	14 (4%)	0.0150	8.84	10 (3%)	0.0542	5.21
電気加熱 原子吸光法	47 (13%)	0.00905	17.7	31 (9%)	0.0140	15.4	21 (5%)	0.0531	10.0
ICP 発光 分光分析法	103 (28%)	0.00843	15.6	100 (27%)	0.0138	15.0	82 (21%)	0.0482	10.7
ICP 質量 分析法	195 (54%)	0.00866	8.3	219 (60%)	0.0148	7.79	277 (71%)	0.0513	5.27
全体	363 (100%)	0.00866	12.6	364 (100%)	0.0145	11.2	390 (100%)	0.0508	7.51

(d) 総括

今回の鉛の調査については、ヒストグラムはほぼ左右対称であり、中央値 (0.0513 mg/L) は平均値 (0.0508 mg/L) と近い値であり、また添加濃度 (0.0530 mg/L) ともおおむね一致していた。また、室間精度 CV も 7.51% であり、全体としては良好な結果であった。

本年度の共通試料は、模擬排水を想定して夾雑物質として硝酸カルシウムが添加されており、カルシウムとして 1000 mg/L で含まれている。全体を通して、前処理操作が分析値に与える影響はほとんど認められなかったことから、各分析法における共存カルシウムによる干渉が問題となった。ICP 発光分光分析法では、共存カルシウムに起因する非スペクトル干渉による信号強度の変動（減感）が問題であり、カドミウム及び鉄と比較して鉛においてその影響が顕著である。そのため、試料の希釈、化学分離（溶媒抽出法や固相抽出法）による夾雑物質からの分離・濃縮、適切な内標準元素の選択、装置条件の最適化など、分析条件の最適化が必要となる。これらの問題は、過年度の調査においても同様の指摘がされており、継続的な課題として挙げられているが、その改善は進んでいない。電気加熱原子吸光法については、試料の希釈、原子化条件の最適化、標準添加法の適用など、同様の最適化が求められる。フレーム原子吸光法や ICP 質量分析法では特筆すべき影響は認められなかったが、分析条件の最適化は当然必須である。

(5) 鉄

(a) 全体の傾向

回答数は408であり、共通試料1-2の他の分析項目（カドミウム420回答、鉛411回答）とほぼ同様であった。外れ値等により棄却した回答数のうち、「分析回数3回未満」は1回答、「ND」は無しであった。Grubbsの検定による外れ値は12回答で、小さい値が6回答、大きい値が6回答と同数だった。3回の室内精度CVが大きいことによる外れ値は2回答でそのうち1回答はGrubbsの検定で棄却された回答であった。棄却された回答数は、合計14回答となった。全体の棄却率は3.4%で、共通試料1-2の分析項目のうち、最も低いものであった。外れ値等棄却後の394回答の平均値は1.16 mg/L、室間精度CVは6.97%であった。回答のヒストグラムは左右対称であり、中央値（1.17 mg/L）は平均値とほぼ一致し、いずれも添加濃度（1.20 mg/L）に近い値であった。

分析法は、フレイム原子吸光法が44回答（平均値1.11 mg/L、室間精度CV 9.81%）、電気加熱原子吸光法が4回答（平均値1.19 mg/L、室間精度CV 7.78%）、ICP発光分光分析法が184回答（平均値1.14 mg/L、室間精度CV 6.46%）、ICP質量分析法が161回答（平均値1.20 mg/L、室間精度CV 4.93%）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2-2-1-5(1)に示した。408回答のうち、Grubbsの検定による外れ値及び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。そのうち、計算ミスや分析結果報告書の記入ミスが疑われるものが5回答と最も多かった。また、夾雑物質の影響によるものが3回答で、それらのほとんどが定量法として絶対検量線法を用いていることから、内標準法や標準添加法の適用、化学分離による夾雑物質からの分離・濃縮法の併用が推奨される。そのほか、ICP質量分析法における不適切な内標準元素の選択と思われるものが2回答、検量線の濃度範囲が不適切であったと思われるものが1回答であった。また、2回答は原因不明であった。

表2-2-1-5(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	検量線用標準液の濃度が想定の倍の濃度になっていた。	同一機関のカドミウムと鉛の測定値に問題がみられないことから、アンケートの回答の通り、標準溶液の調製ミスか標準液濃度の記入ミスが疑われる。
B	Grubbs 小	4	不明。	同一機関のカドミウム、鉛及び鉄の測定値がすべて添加濃度の0.7倍程度となっていたことから、試料調製又は標準液の調製ミスが疑われるが、詳細は不明である。
C	Grubbs 小	3	メスアップ量の記載に誤りがあった。15 mL メスアップしていたが10 mL メスアップとしてノートに記載し計算してしまった可能性がある。	アンケートの回答の通り、メスアップ量の記載間違いが原因であると考えられる。同一機関のカドミウム及び鉛の測定値も同様に低値であった。
D	Grubbs 小	1	前処理。	試料を無希釈で測定しており、カルシウムによる化学干渉の影響が懸念されるが、詳細は不明である。

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
E	Grubbs 小	1	前処理段階で試料の分解に要する酸の使用量が不適切だった。	分解時の酸の使用量が分析値に影響を与える影響はほとんど考えられなく、実際に同一機関のカドミウムの分析値に問題は認められないことから、鉄の分析値が低値となった原因は不明である。
F	Grubbs 小	1	夾雑物による影響を測定、又は前処理の段階で排除出来なかったため。	試料を無希釈で測定しており、アンケートの回答の通り夾雑物質の影響を受けている可能性がある。
G	Grubbs 大	4	検量線濃度に正しい値の 10/3 倍の値が入っているのに気づかず測定してしまったため、正しい値の 10/3 倍の濃度となってしまった。	アンケートの回答の通り、検量線濃度の間違いが原因であると考えられる。
H	Grubbs 大	4	使用した内標が適切ではなかった。	提出されたデータを確認したところ、ICP 質量分析法において、水素モードでの測定にコバルトを内標準元素として使用していた。コバルトはコリジョン・リアクションセルで水素と反応して感度が不安定となるために、水素モードで内標準として使用することは推奨されない。ただし、分析値が高値となった原因であるかは不明である。
I	Grubbs 大	1	(回答無し)	生データ等が参照できないために原因は不明であるが、計算ミスや溶液の調製ミスが疑われる。
J	Grubbs 大	3	(回答無し)	測定条件等に大きな問題がなく、同一機関のカドミウムと鉛に問題が認められないことから、分析値が高値となった原因は不明である。
K	Grubbs 大	2	(回答無し)	提出されたデータを確認したところ、電気加熱原子吸光法でマトリックスモディファイアーを未使用で定量に絶対検量線法を適用しているため、夾雑物質の影響を受けている可能性が考えられるが、詳細は不明である。
L	Grubbs 大	2	不明。	提出された生データを確認したところ、検量線の最高濃度の点が近似直線の下に外れており、検量線の傾きが小さくなったことが、分析値が高値となった一つの要因であると考えられる。
M	室内精度大	4	前処理が原因ではない（カドミウム、鉛同時測定で問題ないため）ため、鉄特有の問題で・水素モードを使用したため、スキマコーンの穴の状態が変化して変動が大きくなった・溶液の濃度が高いところで測定したため測定自体が難しかった。	提出された生データを確認したところ、鉄の信号強度の繰り返し再現性は良好であったにもかかわらず、内標準元素のコバルトの繰り返し再現性が悪く、結果的に内標準法で定量した測定値の室内精度が悪くなったと考えられる。水素モードではコバルトの信号強度が不安定になるため、内標準元素としての使用は推奨されない。

*: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

(b) 要因別の解析

1) 分析全体－分析機関区分

外れ値棄却後の平均値は、公的機関（95 回答：1.17 mg/L）と民間機関（299 回答：1.16 mg/L）ではほぼ一致しており、室間精度 CV（8.19%及び 6.53%）は民間機関で若干小さい結果であった。

2) 分析全体－国際的な認証値等の取得

全般的に認証等の取得有りの水準で室間精度 CV が小さく、ISO 9001～9003、ISO/IEC

17025(ガイド 25)、MLAP の要因において、「有り」と「無し」の水準間に優位な差が認められた。ただし、認証等の取得の有無で平均値の違い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

分析担当者の経験年数、実績、分析（主）担当者以外の分析結果の確認のうち、実績（年間の分析試料数）について「50 未満」及び「50 以上 100 未満」の水準と比較して「200 以上 500 未満」及び「500 以上」の水準で室間精度 CV が有意に小さかった。

4) 分析方法等－分析法

電気加熱原子吸光法（4 回答）及び ICP 質量分析法（161 回答）の平均値（1.19 mg/L 及び 1.20 mg/L）と比較して、フレイム原子吸光法（44 回答）及び ICP 発光分光分析法（184 回答）の平均値（1.11 mg/L 及び 1.14 mg/L）が有意に低い値となった。精度については、フレイム原子吸光法の室間精度 CV（9.81%）が、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法（7.78%、6.46%及び 4.93%）と比較して大きく、実際にフレイム原子吸光法と ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法の水準間には有意差が認められた。

5) 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、保存方法、保存温度、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。

6) 準備操作（前処理）

試料分取量、前処理操作（酸分解法）、ろ過等の操作、前処理後の定容量については、いくつかの要因で室間精度 CV の違いがみられたが、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

7) 準備操作（溶媒抽出・固相抽出）

夾雑成分からの分離濃縮に用いられる溶媒抽出及び固相抽出の操作手順の要因については、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

8) 原子吸光光度法

フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法の測定条件等に関する要因については、バックグラウンド補正の要因において「重水素ランプ」の水準と比較して「偏光ゼーマン」の水準で有意に室間精度 CV が小さかった（11.9%と 6.78%）。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。

9) ICP 発光分光分析法

試料の希釈倍率の要因において、「2 倍未満」の水準と比較して「10 倍以上」の水準で平均値（1.12 mg/L 及び 1.17 mg/L）及び室間精度 CV（7.17%及び 4.81%）に有意に違いがみられた。その他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。

10) ICP 質量分析法

いくつかの要因で平均値や室間精度 CV に違いがみられたが、分析値に対する明確な影響は

認められなかった。

11) 定量方法等

定量方法の要因について、「絶対検量線法」、「標準添加法」及び「内標準法」の水準間で比較すると、平均値 (1.11 mg/L、1.17 mg/L 及び 1.18 mg/L)、室間精度 CV (8.69%、1.58% 及び 5.85%) であり、「絶対検量線法」の水準が他の水準と比較して平均値が有意に低く、室間精度 CV は全ての水準間で差が認められた。分析方法別に解析すると、ICP 発光分光分析法で違いが顕著であり、「絶対検量線法 (41 回答)」、「標準添加法 (9 回答)」及び「内標準法 (134 回答)」の水準の平均値はそれぞれ 1.10 mg/L、1.17 mg/L 及び 1.15 mg/L であり、「絶対検量線法」の平均値が「標準添加法」及び「内標準法」と比較して有意に低い結果であった。

標準物質のメーカー及び使用時の濃度保証の要因については、分析値に対する明確な影響は認められなかった。

装置検出下限値 (ILOD)、ILOD 算出方法、分析法定量下限値 (MLOQ)、MLOQ 算出方法の要因について水準間で室間精度 CV の違いが認められたが、これは使用される分析方法の違いを反映しているものと考えられる。

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の要因については、明確な影響は認められなかった。

(c) 過去の結果との比較

鉄の調査については、本年度 (令和 6 年度) と同様に模擬排水を使用した平成 30 年度の調査結果と比較を行った。平成 30 年度と令和 6 年度 (本年度) の試料は模擬排水試料であり、夾雑物質としてそれぞれ塩化ナトリウム (3100 mg/L) 及び硝酸カルシウム (4100 mg/L) が共存する試料である。鉄の添加濃度は、平成 30 年度試料と令和 6 年度試料でそれぞれ 0.700 mg/L、1.20 mg/L と同濃度レベルであった。

表に分析方法別の平均値と室間精度 CV をまとめた。分析方法別の回答数を比較すると、ICP 質量分析法の割合が平成 30 年度調査の 23% から令和 6 年度の 41% に増加しているのに対し、その他の方法がすべて減少していたことから、ICP 質量分析法への転換が進んでいることが確認された。室間精度 CV を分析方法別に比較すると、ICP 質量分析法が最も小さく、さらに、平成 30 年度よりも令和 6 年度において若干室間精度 CV の改善がみられた。ICP 発光分光分析法の室間精度 CV にも改善傾向がみられたが、一方でフレーム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法は若干室間精度 CV が大きくなる傾向であった。分析法別の平均値を比較すると、電気加熱原子吸光法と ICP 質量分析法の平均値は添加濃度とほぼ一致していたが、ICP 発光分光分析法の平均値はいずれの試料においても夾雑成分の影響により添加濃度よりも低くなった。フレーム原子吸光法の平均値は、平成 30 年度では設定値とほぼ一致していたが令和 6 年度では低値となっていることから、夾雑物質として添加したナトリウムとカルシウムによる影響の違いを反映していると考えられる。

表 2-2-1-4(2) 過去の結果との比較（外れ値等棄却後）

分析法	平成 30 年度 (添加濃度：0.700 mg/L)			令和 6 年度 (添加濃度：1.20 mg/L)		
	回答数 (割合)	平均値 (mg/L)	室間精度 CV (%)	回答数 (割合)	平均値 (mg/L)	室間精度 CV (%)
フレイム 原子吸光法	65 (18%)	0.705	8.02	44 (11%)	1.11	9.81
電気加熱 原子吸光法	5 (1%)	0.691	5.50	4 (1%)	1.19	7.78
ICP 発光 分光分析法	208 (57%)	0.678	8.08	184 (47%)	1.14	6.46
ICP 質量 分析法	84 (23%)	0.691	5.63	161 (41%)	1.20	4.93
全体	362 (100%)	0.686	11.2	394 (100%)	1.16	6.97

(d) 総括

今回の鉄の調査については、ヒストグラムはほぼ左右対称であり、中央値（1.17 mg/L）は平均値（1.16 mg/L）と近い値であり、また添加濃度（1.20 mg/L）ともおおむね一致していた。また、室間精度 CV も 6.97%であり、全体としては良好な結果であった。

本年度の共通試料は、模擬排水を想定して夾雑物質として硝酸カルシウムが添加されており、カルシウムとして 1000 mg/L が含まれている。全体を通して前処理操作が分析値に与える影響はほとんど認められなかったことから、各分析法における共存カルシウムによる干渉が問題となった。フレイム原子吸光法については、カドミウム及び鉛と比較して分析方法別平均値が低値となった。これは、フレイム原子吸光においてカルシウム 1000 mg/L 程度の夾雑物が共存した場合、原子化条件が最適化されていなければ化学干渉により測定値が低値となる恐れがあるためである。ICP 発光分光分析法においては、カドミウムや鉛と同様に共存カルシウムによる非スペクトル干渉の影響を受けるため、定量法に絶対検量線法を適用した場合や内標準法で不適切な内標準を使用した場合に測定値が低値となる傾向が認められた。ICP 質量分析法では、アルゴン及び共存カルシウムに起因するスペクトル干渉が鉄に干渉する恐れがある（ $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+ \rightarrow ^{56}\text{Fe}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+ \rightarrow ^{56}\text{Fe}^+$ ）が、ほとんどの回答でコリジョン・リアクションセル技術による干渉除去を適用しており、スペクトル干渉の影響は特段認められなかった。電気加熱原子吸光法は回答数も限られていることから、特段の知見は得られなかった。

最後に、棄却された回答に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、日常的な装置の調整やバリデーション（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ケースも散見された。さらに、雰囲気からの汚染防止や使用器具等の洗浄の徹底等による空試験値レベルのコントロールも非常に重要である。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確実に適用したうえで、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、分析値の信頼性確保のために非常に重要である。

2. 2 共通試料2（模擬水質試料：農薬）

（1）シマジン

（a）全体的な傾向

回答数は280であった。「ND」は0回答であった。Grubbsの検定による外れ値はすべて溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法による分析結果で、10回答（小さい値2回答、大きい値8回答）であった（棄却率3.6%）。

外れ値等棄却後の270回答の平均値は1.46 µg/L、室間精度CVは18.0%であった。回答のヒストグラムは正規分布に近いが、裾野が広がる形状であった。

外れ値等棄却後の分析法は、溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ法が11回答、溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法が247回答、溶媒抽出又は固相抽出による液体クロマトグラフ質量分析法が6回答、直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法が6回答であった。

（b）外れ値等の棄却原因の解析

Grubbsの検定での棄却された10回答のうち2回答は小さい値、8回答は大きい値として棄却された。外れ値を提出した機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果、及び分析結果報告書に添付された資料等から棄却原因を推定された結果を表2-2-2-1(1)に示す。

外れ値の原因として最も多かったのは計算間違い（単位の間違いや濃縮倍率の計算間違い）であり、外れ値の50%を占めた（5回答）。その他の原因は、標準原液の劣化や標準溶液の調製ミス、内標準溶液の添加ミスによる補正不良がほとんどであり、前処理工程でのロス及びコンタミネーションが原因と思われる外れ値はなかった。

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	2	「mg/L」と「µg/L」の単位間違い。	外れ値の原因は単位の間違いであり、分析結果報告書から推測される結果は平均値とほぼ同じであった。 報告された測定条件を確認したところ、農薬分析で一般的に使用するカラム膜厚（0.25 µm）と比較してかなり厚い（1.80 µm）カラムを用いており、対象物質及び使用カラムに適さない条件であるためピーク形状が悪い。試料によっては夾雑物との分離ができず、正しく定量できない可能性が考えられるため、装置条件の見直しが必要と考えられた。
B	Grubbs小	2	濃縮倍率を計算に入れていなかった。報告単位を「mg/L」と思い込んでいた、更に換算を1/10000として計算していた。	アンケートの回答どおり、計算間違いにより1/100の結果を報告していたことが原因であると推察された。
C	Grubbs大	2	本測定では、検体100 mLに含まれるシマジン、チオベンカルブを3 mLのアセトンに抽出した後、1 mLを分取してGC-MSで分析しているが、検体濃度換算を行わずGC-MSで表示された濃度をそのまま報告してしまった。	アンケートの回答どおり、報告値×3 mL/100 mLで設定値とほぼ同じ結果となるため、計算間違いが原因と推察された。

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
D	Grubbs大	2	(回答無し)	装置の感度補正ができない絶対検量線での定量にもかかわらず、検量線用標準液と試料の測定日が異なっていた。装置の感度差が外れ値の大きな原因と推測される。また、ピークのテーリングが確認されカラムの状態が悪いことも一因と考えられた。
E	Grubbs大	2	(回答無し)	ピーク形状は良く、検量線も濃度範囲や間隔に問題はなく良好であった。空試験のクロマトグラムにもピークは確認されていない。同時測定を行った3成分とも10倍程度設定値よりも高い濃度であったことから、濃度算出の際の計算ミスが原因と考えられた。
F	Grubbs大	2	濃度の算出するための計算式に間違いが確認された。スタンダードを新たに調製したが、調製時に内標準物質の添加量が少なかった。	検量線用標準液中の内標準物質の面積値が試料濃度中の内標準面積値の約半分であった。内標準物質が倍量入っていたと仮定して計算するとほぼ設定値となるため、アンケートの回答どおり、内標準物質の添加ミスと考えられた。 内標準物質は、検量線用標準溶液及び試料に対して、同じ濃度のものを同じ量添加する必要があるため、試料を一定量測り入れたバイアルにマイクロシリンジを使用して一定量添加する方法を推奨する。
G	Grubbs大	2	混合標準原液を調製する際、冷凍室に保存していたシマジン標準原液が結晶析出していた。溶かしたつもりが完全に溶け切っていなかったかもしれない。そのため、混合標準原液内のシマジンの濃度が低くなり、試料の濃度が高く出たのではないかと考える。	標準物質原体から混合標準溶液を調製しており、チオベンカルブは問題のない結果となっていることから、回答どおりシマジン標準原液に問題があったと考えられた。 使用した標準物質は保証期間を大きく超過しており、使用する試薬や標準の管理について見直す必要があると考える。
H	Grubbs大	2	標準溶液の調製ミス（シマジン原液200 µg/mLから20倍希釈して10 µg/Lを調製する際に10倍希釈とした）。	回答のとおり、標準溶液調製ミスにより検量線標準溶液濃度2倍であったことが原因と考えられた。
I	Grubbs大	2	検量線に使用する標準溶液の濃度が薄かったと考える。前処理していない試料をそのまま測定しても、前処理後のものと差がなかった。混合標準液中の他二項目（チオベンカルブ・フェニトロチオン）も同じくらい大きい値となっている。	単品の標準原液を用いているが、3成分とも設定値より高い結果となっているため、回答のとおり、混合後の標準液濃度が低下していたことが一因として考えられた。 シマジンの結果は他の2成分よりも設定値との乖離が大きかったが、この原因として、チオベンカルブのピーク形状が良好であるのに対し、シマジンにはテーリングしており、積分が正しく行われていない可能性も推察された。
J	Grubbs大	2	一桁高く報告していた。（報告値2.89 µg/Lのところ28.9 µg/Lで報告していた。）2倍高いのは、標準物質が古く、検量線の面積値が低く、高い濃度で報告していた。	検量線やチャート類の提出がないため詳細は不明である。

*:1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ法、2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法、3. 溶媒抽出又は固相抽出による液体クロマトグラフ質量分析法、4. 直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法

(c) 要因別の解析

1) 国際的な認証等の取得

ISO/IEC 17025（ガイド25）及びMLAPを取得している機関について、取得していない機関と比較して平均値に差はないものの、室間精度 CV に違いが見られ、いずれも認証を取得している機関において室間精度 CV が小さい傾向が認められた。

2) 分析全体－分析主担当者の経験年数と年間分析試料数

分析主担当者の経験年数により全体の平均値との差は見られなかったが、室間精度 CV においては、1 年以上 2 年未満の場合、1 年未満の場合に比べて有意に高く、2 年以上の各水準と比較しても若干高い結果となっていた。

また、分析主担当者の前年度の年間分析試料数が 500 以上の場合、50 未満の場合よりも、有意に室間精度 CV が小さい結果であった。

3) 分析全体－その他

分析主担当者以外の分析結果の確認の有無、試料受取日、試料保存日数、分析日数について、明確な影響は認められなかった。

4) 分析方法

各分析方法による全体の平均値との差は見られなかったが、直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法について室間精度 CV が他の分析方法と比較して有意に小さい結果であった。直接注入法の場合、固相抽出又は溶媒抽出等の前処理操作を行わないため、ばらつきが小さくなったと考えられる。

直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法は、水道水の分析方法（水質管理目標設定項目の検査方法）として採用されている。本調査の試料には河川水や排水に含まれるような夾雑物が入っていなかったため直接注入法でも問題が認められなかったが、環境試料の場合には、試料中の様々なマトリックスの影響を受ける可能性があることを理解し、試料の状態に合った適切な分析方法を選択していただきたい。

5) 試料及び検液の保存状況全体－保存方法、保存温度

到着後試料及び前処理後の検液の保存方法（保存後分析、保存せず直ちに分析）や保存温度について、結果への明確な影響は認められなかった。

6) 分析用試料の作成－希釈方法、希釈倍率

分析用試料の作成方法について、結果への明確な影響は認められなかった。

配布試料は水で 1000 倍希釈して測定用試料とすることとしているが、規定以下の希釈倍率で試験を行った機関が 18 回答あった。

7) 試料前処理－試料分取量、抽出方法等

試料分取量や抽出方法（固相抽出又は溶媒抽出）について、結果への明確な影響は認められなかった。

8) 試料前処理－溶媒抽出

溶媒抽出で前処理を行った回答は 10 回答であった。そのうち 1 機関については、アセトニトリルで希釈して LC/MS/MS で測定する方法であるため除外とし、9 回答での比較とした。抽出溶媒はすべての機関でジクロロメタンを使用していた。標本数が少ないため統計的な水準間での比較はできないが、塩化ナトリウム添加濃度、抽出回数（1 回、2 回）による違いは見られなかった。溶媒抽出に用いた溶媒量についても結果に違いは認められなかった。

9) 試料前処理－固相抽出

固相の形状（ディスク、カートリッジ）、充填剤の種類による結果への影響は認められなかった。

コンディショニング方法について、アセトニトリル及び水でコンディショニングした場合に他のコンディショニング方法よりも高い平均値を示し、室間精度 CV も大きい結果となった。

固相抽出の際の流下方法（吸引、加圧、自然落下）による平均値の差は認められなかったが、流下速度については 20 以上 50 mL/min の水準で室間精度 CV が小さくなる傾向が見られた。

固相抽出カラムの脱水方法について、遠心分離のみで行った場合に室間精度 CV が大きくなる傾向が見られた。また、全体の平均値との差に統計的に有意差は見られなかったが、他の方法よりも平均値が若干低い傾向が見られた。遠心分離で脱水を行った 15 回答はすべて GC/MS で測定を行っていた。GC/MS 測定では最終試料溶液中の水分量が分析結果に影響を及ぼすため試料の脱水は重要であるが、アセトン溶液の場合、無水硫酸ナトリウムでは脱水効果がないため、溶出前に固相抽出カラムの脱水を十分に行う必要がある。

固相抽出カラムからの溶出溶媒の種類や溶出溶媒量については結果への影響は認められなかった。抽出液の脱水の有無についても結果への明確な影響は認められなかった。脱水を行った 56 回答のうち 30 回答がアセトンによる溶出であった。先述のとおり、アセトン溶液に対しては無水硫酸ナトリウムを使用しても脱水効果はないため注意していただきたい。

10) 試料前処理－クリーンアップ操作、検液の定容に用いた溶媒

ほとんどの回答がクリーンアップ操作を行わなかったため、検液の定容に用いた溶媒は溶出溶媒であるアセトンが多かった。クリーンアップは行わないが、ジクロロメタンやヘキサンに転溶している回答もあった。シマジンのみを分析する場合にはアセトン溶液でも問題はないが、他農薬との一斉分析を行う場合、アセトン溶液中では分解する物質や水分が混在するとピーク形状が崩れる物質もあるため、ヘキサン転溶を行い無水硫酸ナトリウムによる脱水を行う方法を推奨したい。

クリーンアップの有無や検液の定容溶媒の種類による結果への影響は認められなかった。

11) GC/MS(/MS)測定 GC 条件－検出器、カラムの種類、オープン温度、注入方式等

GC 測定について、約 96% (246/257 回答) が質量分析計 (MS) を用い、次いで 10 回答がアルカリ熱イオン化検出器 (FTD) を、1 回答が炎光光度型検出器 (FPD) で測定を行った。検出器の種類や GC メーカーについて結果への影響は見られなかった。

カラム液相の種類や長さ、内径については各水準に違いは見られなかったが、膜厚が薄い場合 (0.25 μ m 未満) に室間精度 CV が大きくなる傾向が見られた。

カラムオープンの初期温度や昇温条件による影響は認められなかった。カラム初期温度は 50 以上 70℃未満に設定している回答が最も多く、次いで 70 以上 100℃未満であった。農薬分析で一般的に用いられる内径 0.25mm のカラムを装着し、スプリットレス注入で測定する場合には GC 初期温度を注入溶媒の沸点よりも低温にすることで溶媒効果によるピーク形状の向上が期待できる。一方で、パルスドスプリットレス注入では逆効果となり、初期温度を低く設定することでリーディングピークが形成される。オープン温度は、注入溶媒の沸点、使用カラムの内径、注入方式を総合的に判断して検討する必要がある。

注入方式や注入量について結果への影響は認められなかった。

12) GC/MS (/MS) 測定 GC 条件—キャリアーガス種類

キャリアーガスはヘリウムが 246 回答、水素、窒素がそれぞれ 5 回答ずつあったが、キャリアーガスの種類による結果の違いは見られなかった。窒素を用いた 5 回答のうち 3 回答は FTD 検出器、2 回答は MS で測定を行った。水素を用いた 5 回答はすべて MS 測定であった。

13) GC/MS (/MS) 測定 MS 条件—メーカー、型式、イオン検出法、定量イオン

MS 条件について、メーカー、MS の種類、イオン検出法、定量イオンについて、結果への影響は見られなかった。MS の種類について、二重収束、飛行時間型の回答はなく、四重極が 9 割弱、タンデム型が 1 割程度という傾向は前回調査時（令和 2 年度）と変わりなかった。

14) LC/MS (/MS) 測定 LC 条件

12 回答が LC/MS (/MS) による測定を選択した。測定に使用した分離カラムは全回答が C18 を選択し、内径 2.1 mm 長さ 100 mm が主流であった。全回答がグラジエント分析で、有機溶媒系移動相はアセトニトリルとメタノールが半々、水系移動相はギ酸と酢酸アンモニウムがほぼ半々であった。有機溶媒系移動相のその他 2 回答は、酢酸アンモニウムを添加したメタノール、水系移動相で水準に入っていない 2 回答は、超純水が 1 回答、ギ酸と酢酸アンモニウムの混合水溶液が 1 回答であった。移動相の流速や注入量については結果への影響は見られなかった。

12 回答のうち 1 回答が、外れ値ではないものの高い結果を報告しているため、複数の条件でこの機関が回答した水準（カラム充填剤炭素量 11%、カラム長さ 150 mm、カラム粒子径 3 μ m、移動相 A：酢酸アンモニウム、移動相 B：アセトニトリル）に室間精度 CV の違いが見られたが、この回答の結果を除くと各条件で結果への影響は見られなかった。平均値についても同様の理由で、150mm のカラムを使用した水準で他水準よりも高い結果となったが、1 回答を除くと結果への影響は見られなかった。

15) LC/MS (/MS) 測定 MS 条件

MS の種類はタンデム四重極 (MS/MS) が 10 回答と最も多く、次いで飛行時間型 (QToF を含む) が 2 回答、四重極 MS が 1 回答であった。全回答が ESI ポジティブで測定を行っており、各条件で結果への影響は見られなかった。

16) 標準原液

混合標準液を購入している回答が最も多く、室間精度 CV も単品標準液や原体から調製するよりも小さい結果であった。単品標準液や原体からの調製は作業工程が増えるため、ばらつきが大きくなっていると推測された。

メーカーによる偏り（平均値の差）について、C 社を使用した場合に低い値が少ない傾向があったため、他の水準に比べて平均値が高くなったと考えられた。

その他、標準溶液の調製溶媒や濃度保証期間を超えた使用、標準溶液調製からの保存期間について、結果に影響は見られなかったが、保証期間を超えて使用している回答が 6 回答あった（外れ値の機関にも 1 回答有り）。精確な定量を行う上で最も重要な標準物質については、メーカーが安定性を保証している保証期間内の使用を厳守して欲しい。

17) サロゲート内標準液

公定法ではサロゲートを使用することにはなっていないが、より精確な分析を行うために使用している回答が9回答有り、すべてGC/MSで測定を行っていた。サロゲート内標準液のメーカーや調製溶媒、調製方法等の結果への影響は見られなかった。

18) 内標準液

内標準物質を使用した回答は118/270回答（44%）であった。「水質管理目標設定項目の検査方法（平成15年、最終改正令和2年）」別添方法5（固相抽出ーガスクロマトグラフ質量分析計による一斉分析法）では内標準液として9-ブロモアントラセン、アントラセン- d_{10} 、クリセン- d_{12} を使用することになっているが、クリセン- d_{12} を使用との回答は1回答のみであった。GC/MS分析では、多環芳香族の重水素化体を内標準とすることが多いため、フェナントレン- d_{10} を使用する回答も多くあった。その他 *p*-テルフェニル- d_4 や5,6-ベンゾキノリンとの回答もあった。内標準の種類による結果への影響は見られなかった。

19) 検量線用標準液

調製方法、混合標準液のメーカー、混合標準液中に含まれる農薬数について平均値や室間精度 CV に違いが見られた。検量線用標準液を単品標準液の混合・希釈で調製した水準及び標準溶液中に含まれる農薬数が少ない水準で、平均値が高くなる傾向が見られた。標準溶液中に共存する農薬は、マトリックスとしてシマジンの応答値に影響する可能性が考えられる。GCのマトリックス効果は正に作用するため、絶対検量線法では農薬の種類数が多いと定量値を過小評価する傾向が見られた。サロゲート法では、このマトリックス効果がサロゲートとシマジンに同程度に作用するため定量値に影響は見られない。内標準法でも、マトリックス効果の影響が見られないことから、内標準物質に対する効果がシマジンに対するそれと同程度に作用したと推察された。

購入・調製からの保存期間については6ヶ月以上経過した水準について結果が低くなる傾向が見られた。

20) 定量方法

定量方法による平均値の差は確認されなかったが、絶対検量線法で室間精度 CV が大きくなる傾向が見られた。内標準法やサロゲート内標準法では注入やマトリックス効果の補正が可能であるため、絶対検量線法よりも精度の良い結果が得られると考えられる。

検量線の点数が4点未満の場合に室間精度 CV が大きい傾向が見られた。検量線は直線であっても4点以上、2次曲線になる場合にはより点数を多くして作成する必要がある。また、検量線から外れた濃度レベルを恣意的に省くことにより、正しい定量結果が得られなくなることもあるため、検量線の作成には注意が必要である。

試料応答値/検量線最高濃度応答値が1以上の場合、すなわち試料応答値が検量線最高濃度を超えているにもかかわらず外挿で定量値を算出している場合に、室間精度 CV が大きくなる傾向が見られた。統計的な差は認められなかったが平均値も低い傾向が見られた。精確な分析を行うため、検量線の範囲内におさまるように試料の希釈を行うか、より高濃度の標準を測定して検量線範囲を延ばすかのどちらかで再測定を行っていただきたい。

21) 装置検出下限値（IDL）、分析方法検出下限値（MDL）

IDLの値や算出方法による結果への影響は見られなかった。装置感度に合わせて適切な濃度範囲で定量を行っていると推測される。MDLについては、0.01 µg/L 未満の低濃度まで定量可

能と回答した水準で平均値が低い結果となった。また、0.1 µg/L 以上の水準では室間精度 CV が大きくなった。

IDL の設問に回答があったのは 207 回答(77%)、MDL については 185 回答(69%)であった。MDL は前処理から装置による測定まで、分析すべての工程を考慮した検出限界であるため、装置が変わった時だけではなく、分析者が変わった時にも算出する必要がある。新しい担当者の技術の確認のためにも MDL の算出を行うことを推奨する。

(d) 過去の結果との比較

シマジンは、平成 5 年度は模擬河川水、平成 7 年度は模擬排水、令和元年度及び 2 年度に模擬水質試料で本調査の対象となっている。表 2-2-2-1(2)に本年度及び過去の調査結果をまとめた。

今年度の添加濃度は令和元年度と 2 年度の間の濃度であった。令和元年度から令和 2 年度にかけては、添加濃度が半分になったにも関わらず室間精度 CV が小さくなっていたが、今年度については前回よりも精度が悪くなっていた。

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 (µg/L)	室間精度		添加濃度 (µg/L)
				SD (µg/L)	CV (%)	
H05	模擬河川水	196	4.99	1.59	31.8	5.00
H07	模擬排水	218	23.1	7.29	31.6	24.0
R01	模擬水質	142	1.89	0.275	14.5	2.00
R02	模擬水質	208	0.942	0.124	13.2	1.00
R06	模擬水質	270	1.46	0.263	18.0	1.50

(e) 総括評価・今後の課題

今回のシマジンの調査では、外れ値として 10 回答が棄却された。外れ値の原因として最も多かったのは例年同様計算間違い（単位の間違いや濃縮倍率の計算間違い）であり、外れ値の 50%を占めた。その他の原因として、標準原液の濃度変化や標準溶液の調製ミス等があげられた。農薬の中には分解が早いものが多くあり、標準原液、希釈溶液の濃度管理は非常に重要である。標準原液はメーカー指定の保管方法を厳守し保証期限内の使用に限ること、濃度変化等のリスクは回避できる。希釈溶液については、前回調製した標準溶液と新しい標準溶液の濃度比較をすることで調製時のミスや濃度変化の確認ができる。また、農薬はさまざまな混合標準溶液が販売されているため、これを濃度未知試料として測定することで、自作の標準溶液の精度の確認ができる。標準溶液調製でミスがあると、1 サンプルだけでなく、その標準溶液を使って定量したすべてのサンプルの結果を間違えることになるため、細心の注意を払って、調製及び確認を行って欲しい。

外れ値を除いた回答を解析したところ、添加濃度（1.50 µg/L）に近い平均値（1.46 µg/L）を中心とした左右対称に近いヒストグラムではあったが裾野が広く、マトリックスのない模擬水質試料であったにもかかわらず、室間精度 CV が 18.0%と過去の調査と比較しても大きい結果であった。外れ値にならなかった回答でも、ピーク形状がテーリングしているものが散見され、ピーク形状が悪いことで正しい積分が行えず、設定値と測定結果に差が生じた可能性が考えられた。ピークのテーリングは、カラムやインサートの汚れが原因になることが多いが、特にシマジンは注入口側のカラムの汚れを評価するために使用されることもある。顕著なテーリングが見られる場合にはカラムをカットする等のメンテナンスを行い、常に左右

対称に近いピークを得られるよう心がけていただきたい。

今回の調査では、キャリアガスとして水素を用いた場合の分析精度を確認することが目的の1つとなっていた。水素を使用した回答は5回答（2%）と少なかったため、本調査結果だけで判断することはできないが、平均値は1.54 µg/L、室間精度 CV は11.0%であり、平均値は添加濃度（1.50 µg/L）に近く、室間精度 CV は全体の値よりも7ポイント小さい良好な結果であった。ヘリウムの供給は落ち着いてきたが、以前よりも価格が高騰していることや各メーカーで水素キャリアガスを用いた測定の検討がなされていることから、今後も水素キャリアガスへ移行する機関が増えることが考えられる。引き続き、水素キャリアガスでの調査結果を集積していく必要があると考える。

今後の課題は、実際の試料に近いマトリックス含有試料による調査の実施であると考ええる。平成5年度、7年度調査で行った模擬河川水及び模擬排水の結果では、室間精度がマトリックスのない模擬水質試験の2倍程度となっていた。実試料分析で起こる分析上の問題点が、模擬水質試料では顕在化しない可能性があるため、より現実に近い形での調査が重要と考える。

(2) チオベンカルブ

(a) 全体の傾向

回答数は 277 で、そのうち「ND」の回答はなかった。Grubbs の検定による外れ値はすべて溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法による分析（全 253 回答）で、11 回答（小さい値 5 回答、大きい値 6 回答）あった（棄却率 4.0%）。

外れ値等棄却後の 266 回答の平均値は 12.1 µg/L、室間精度 CV は 17.2%であった。回答のヒストグラムは正規分布に近く、平均値を中心に左右均等に裾野が広がる形状であった。

外れ値等棄却後の分析法は、溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ法が 12 回答、溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法が 242 回答、溶媒抽出又は固相抽出による液体クロマトグラフ質量分析法が 6 回答、直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法が 6 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 11 回答のうち 5 回答は小さい値、6 回答は大きい値として棄却され、外れ値はすべて溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法による分析結果であった。外れ値を提出した機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果、及び分析結果報告書に添付された資料等から棄却原因を推定された結果を表 2-2-2-2(1)に示す。

外れ値の原因として最も多かったのは計算間違い単位間違いや濃縮倍率の計算間違い・計算忘れを含む計算間違いであり、7 回答と大部分を占めた。その他に原因が明らかなものとしては、内標準溶液の添加ミスによるものが 1 回答あったが、他の 4 回答の原因については特定できなかった。

表 2-2-2-2(1) 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 小	2	「mg/L」と「µg/L」の単位間違い。	単位間違いにより 1/1000 の値を報告したことが原因と考えられる。単位間違いを考慮すると、平均値とほぼ同じ値になる。ただし、シマジーンと同様にクロマトのピーク形状が非常に悪く、分析条件が適切ではないため、分析条件の再検討が必要と考えられる。
B	Grubbs 小	2	分析担当者より提出された分析野帳の結果（mg/L 単位）の報告結果を報告様式へ µg/L 単位で表記するための換算で、1 桁小さい桁に誤換算して報告値として入力した。	計算ミスにより報告すべき結果の 1/10 の値を報告したことが原因であると考えられる。
C	Grubbs 小	2	濃縮倍率を計算に入れていなかった。報告単位を「mg/L」と思い込んでいた、更に換算を 1/10000 として計算していた。	単位間違いと計算ミスにより報告すべき結果の 1/100 の値を報告したことが原因であると考えられる。
D	Grubbs 小	2	mg/L で結果を算出していたが、µg/L で報告する際計算間違いした。	報告値は平均値の約 1/10 であるため、単位間違いだけが原因ではなく、濃縮倍率の計算ミス等の他の要因もあると考えられる。
E	Grubbs 小	2	mg/L から µg/L への換算を誤った。	報告値は平均値の約 1/10 であるため、単位間違いだけが原因ではなく、濃縮倍率の計算ミス等の他の要因もあると考えられる。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
F	Grubbs 大	2	本測定では、検体 100 mL に含まれるシマジン、チオベンカルブを 3 mL のアセトンに抽出した後、1mL を分取して GC-MS で分析しているが、検体濃度換算を行わず GC-MS で表示された濃度をそのまま報告してしまった。	アンケートの回答に記された通り濃縮倍率（100 mL/ 3 mL）を考慮していなかったことが原因と考えられる。
G	Grubbs 大	2	前処理後、最終的な液量は 2 mL であったが、窒素ガス吹き付け前の 3 mL として計算をしていたため。	アンケートの回答に記された通り濃縮倍率の計算ミスが原因と考えられる。
H	Grubbs 大	2	最初にサンプルの当たりを見たときに、検量線の範囲に入っていなかったこと、また試料のアンブルを開けたときに、時間を置いてしまい揮発させてしまった試料で分析をしてしまった。	報告値は平均値の約 2 倍高い値であること、シマジン及びフェントロチオンの報告値は平均値に近い値であることから、試料の揮発が主な原因ではないと考えられる。
H	Grubbs 大	2	（回答無し）	チオベンカルブに加え、シマジンとフェントロチオンの報告値も平均値の約 10 倍高い値となっていることから、何らかの過程における計算ミスによるものと考えられる。
J	Grubbs 大	2	濃度の算出するための計算式に間違いが確認された。スタンダードを新たに調製したが、調製時に内標準物質の添加量が少なかった。	アンケートの回答の通り、検量線用標準液中の内標準物質の面積値が試料中の内標準物質面積値の約半分であったことから、検量線用標準液の調製ミスによるものと考えられる。
K	Grubbs 大	2	一桁高く報告していた（報告値 12.2 µg/L のところ 122 µg/L で報告していた）。	検量線やチャート類の提出がなく、原因を推測することができなかった。

*:1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ法、2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法、3. 溶媒抽出又は固相抽出による液体クロマトグラフ質量分析法、4. 直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法

（c）要因別の解析

1) 国際的な認証等の取得

ISO 9001～9003、ISO/IEC 17025（ガイド 25）及び MLAP を取得の有無による平均値及び室間精度 CV に違いはみられなかった。品質マネジメントシステム (QMS) を構築している回答は、取得していない回答と比べて平均値に違いはみられないものの、室間精度 CV が小さい値であった。

2) 分析全体－分析主担当者の経験年数と年間分析試料数

分析主担当者の経験年数（年）が 5 以上 10 未満の水準は、1 以上 2 未満及び 10 以上の水準と比べて室間精度 CV が小さい結果となった。シマジンでの傾向と一致しておらず、原因究明は困難であるが、1 以上 2 未満の室間精度 CV が大きい点は共通であった。分析担当者の年間分析試料数による違いは見られなかった。

3) 分析全体－その他

分析主担当者以外の分析結果の確認の有無、試料受取日、分析日数について、明確な影響は認められなかった。分析開始までの日数が 28 以上の場合は、7 以上 14 未満と比べて平均値が高く、他の水準と比べても高い傾向がみられた。また、室間精度 CV も他の水準と比べて大きい傾向がみられた。配布時から 1 ヶ月時点までの試料の安定性は確認されていること、シマジンではそのような傾向は見られていないことから、原因は特定できなかった。

3) 分析全体－その他

分析主担当者の経験年数、年間分析試料数、分析主担当者以外の分析結果の確認の有無、試料受取日、試料保存日数、分析日数、分析に使用した水について、比較した各水準間に違いは見られなかった。

4) 分析方法

各分析方法による平均値・室間精度 CV に違いは見られなかったが、直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法の室間精度 CV は、他の分析法と比べて小さい傾向がみられた（シマジンでは有意差有り）。

シマジンの項（2.1）に記載した通り、直接注入法は前処理操作を行わないため、室間精度 CV が小さい値になったものと思われるが、直接注入法では前処理が必要なマトリックスの多い試料には適用できないことに注意する必要がある。

5) 試料及び検液の保存状況全体－保存方法、保存温度

配布試料の到着後及び前処理後の検液の保存方法（保存後分析、保存せず直ちに分析）・保存温度について、比較した各水準間に違いは見られなかった。

6) 分析用試料の作成－希釈方法、希釈倍率

分析用試料の希釈方法及び希釈倍率について、比較した各水準間に違いは見られなかった。なお、配布試料は水で 1000 倍希釈して測定用試料とすることが定められているが、規定以下の希釈倍率で試験を行った回答が 18 回答あった。

7) 試料前処理－試料分取量、抽出方法等

試料分取量や抽出方法（固相抽出又は溶媒抽出）について、比較した水準間に違いは見られなかった。

8) 試料前処理－溶媒抽出

溶媒抽出で前処理を行ったのは全体で 11 回答のみであり、比較した各水準はさらに少数となるため、各水準間で統計的な比較を行うことはできなかったが、塩化ナトリウム添加濃度、抽出に用いた溶媒（ジクロロメタン、アセトニトリル）、抽出回数（1 回、2 回）、抽出溶媒量による結果の違いは見られなかった。

9) 試料前処理－固相抽出

固相の形状、充填剤の種類、コンディショニング方法、流下方法・速度、洗浄方法・洗浄溶媒量について、比較した水準間に違いは見られなかった。

固相の脱水方法について、各水準間に違いは見られなかったが、遠心分離のみの水準では室間精度 CV が大きい傾向が見られた。また、抽出液の脱水を行った方が、行わなかった機関よりも平均値が低い結果となった。溶出溶媒としてジクロロメタンを用いる場合は、固相を十分に脱水しないとチオベンカルブを十分に回収できない。一方、溶出溶媒として本調査において最も用いられていたアセトンを用いる場合は、固相に残存する水分量は回収率に影響しにくい、共溶出される水分が後の GC/MS 分析を妨害しやすいので、固相の脱水が不純分な

場合は、溶出液の脱水が不可欠になるが、こちらの脱水操作は固相の脱水操作に比べて労力を要する。

10) 試料前処理－クリーンアップ操作、検液の定容に用いた溶媒

クリーンアップ操作を行ったのは全体で7回答のみであり、各水準間に違いは見られなかった。また、検液の定容に用いた溶媒は固相の溶出溶媒と同じアセトンが多かった。アセトン溶媒を用いる際の注意点については、シマジンの項を参照されたい。

11) GC/MS(/MS)測定 GC 条件－検出器、カラムの種類、オープン温度、注入方式等

検出器は質量分析計 (MS) が 241 回答、アルカリ熱イオン化検出器 (FTD) が 10 回答、炎光光度型検出器 (FPD) が 1 回答、電子捕獲型検出器 (ECD) が 1 回答であった。各水準間に平均値の差は見られなかったが、MS を用いた方が、FTD を用いるよりも室間精度 CV が小さい結果となった。

カラムの液相、内径、長さ、膜厚、温度条件及び注入方式について、各水準に違いは見られなかった。

12) GC/MS(/MS)測定 GC 条件－キャリアーガス (種類、初期流量)

キャリアーガスはヘリウムが 241 回答で、水素、窒素がそれぞれ 5 回答ずつあった。キャリアーガスの種類による結果の違いは見られなかったが、窒素を用いた回答はヘリウムや水素を用いた回答と比べて室間精度 CV が大きい傾向がみられた。窒素を用いた 5 回答のうち 3 回答は FTD 検出器、2 機関は MS で測定を行ったことから (水素を用いた 5 回答はすべて MS 測定であった)、検出器の違いが影響している可能性も考えられる。

13) GC/MS(/MS)測定 MS 条件－メーカー、型式、イオン検出法、定量イオン

MS の種類については、タンデム四重極 (MS/MS) の方が、四重極よりも室間精度 CV が小さい結果となった。イオン検出法、定量イオンによる結果の違いは見られなかった。

14) LC/MS (/MS) 測定 LC 条件

LC/MS(/MS)による測定が 12 回答有り、シマジンとの同時分析であった。LC 分析条件の違いによる結果の違いは見られなかった。

15) LC/MS (/MS) 測定 MS 条件

タンデム四重極 (MS/MS) が 10 回答、飛行時間型が 2 回答、四重極が 1 回答であった。全回答が ESI ポジティブ法で測定を行っており、各水準間で結果の違いは見られなかった。

16) 標準原液

混合標準液の使用が 162 回答と最も多く、原体からの調製と比べて平均値が低い結果となった。各機関が用いた混合標準液がどのようなものか詳細が不明であるため、原因の特定はできなかった。標準溶液の調製溶媒や濃度保証期間を超えた使用、標準溶液調製からの保存期間について、結果の違いは見られなかった。

17) サロゲート内標準液

公定法ではサロゲートの使用は規定されていないが、サロゲートの種類としてチオベンカルブ- d_{10} が 8 回答あった。メーカーや調製溶媒、調製方法等による結果の違いは見られなかった。

18) 内標準液

内標準物質の使用が合計 116 回答有り、そのうち主要なものとして、アントラセン- d_{10} が 38 回答、フェナントレン- d_{10} が 35 回答であった。内標準物質の種類による結果の違いは見られなかった。

19) 検量線用標準液

調製方法、混合標準液のメーカー、混合標準液中に含まれる農薬数について平均値に違いが見られたが、分析値に対する明確な影響は認められなかった。

20) 定量方法

定量方法による結果の違いは見られなかったが、絶対検量線法は内標準法やサロゲート内標準法と比べ室間精度 CV が大きい傾向が見られた。シマジンの項にも記載したとおり、絶対検量線法では試料毎の感度変動を補正できないことによるものと思われる。また、シマジン同様、検量線の作成点数が 4 点未満の場合に室間精度 CV が大きい傾向が見られた。

21) 装置検出下限値 (IDL)、分析方法検出下限値 (MDL)

IDL の算出方法については、「その他」の 9 回答で室間精度 CV が大きい結果となった。「その他」の中には「算出していない」「不明」「検量線の下限濃度」といった回答も含まれるため、装置感度に合わせた適切な検量線濃度範囲を設定していない可能性がある。

MDL の算出に関しては、0.1 $\mu\text{g/L}$ 以上が 180 回答と大部分を占めた。0.02 $\mu\text{g/L}$ 以上 0.05 $\mu\text{g/L}$ 未満の回答で室間精度 CV が小さい結果となった一方、0.01 $\mu\text{g/L}$ 未満の回答では大きく、結果に一貫性がなかった。この理由として、MDL は前処理から装置による測定までの全ての分析工程を考慮して設定する必要があるが、算出方法としては環境基準の 1/10 が 109 回答と最も多く、適正な算出がなされていない可能性があると考えられた。

(d) 過去の結果との比較

チオベンカルブは、平成 5 年度に模擬河川水試料で本調査の対象となっている。表 2-2-2-2(2) に本年度と平成 5 年度の調査結果の比較を記載した。

模擬河川水試料は河川水由来のマトリックスを含むため、本年度の模擬水質試料の結果と直接比較できるものではないが、本年度の調査の方が平成 5 年度より添加濃度は低いものの、室間精度 CV は小さい値であった。

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 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度		添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
				SD ($\mu\text{g/L}$)	CV (%)	
H05	模擬河川水	200	18.5	4.67	25.2	20.0
R06	模擬水質	266	12.1	2.13	17.6	14.0

(e) 総括評価・今後の課題

シマジン同様、溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法（回答数 253）が最も多く、Grubbs の検定による外れ値 11 回答も全て同分析法によるものであった（棄却率 4.0%）。

外れ値の原因として最も多かったのは計算間違い単位間違いや濃縮倍率の計算間違い・計算忘れを含む計算間違いであり、7 回答と大部分を占めた。その他に原因が明らかなものとしては、内標準溶液の添加ミスによるものが 1 回答あった。

要因別の解析において差が見られたものとしては、品質マネジメントシステム(QMS)の構築、直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法を用いた分析、GC の検出器が MS あるいは MS/MS の場合、LC の検出器が MS/MS の場合は、いずれも他の水準と比べて室間精度 CV が小さいか、そのような傾向が見られた。一方、固相の脱水方法が遠心分離のみ、キャリアーガスが窒素ガスの場合、定量方法が絶対検量線法を用いた場合、検量線の作成点数が 4 点未満の場合は、室間精度 CV が大きい、そのような傾向が見られた。チオベンカルブの分析上の注意点は、シマジンと共通する部分が多い。これらの情報は分析精度を確保する上で参考になると思われる。

過去の結果との比較では、平成 5 年度に模擬河川水試料で 1 度調査が行われたただけであるため、直接比較できる結果はないが、本年度の調査の方が平成 5 年度より添加濃度は低いものの、室間精度 CV は小さい値であった。

(3) 参照項目

(a) 全体の傾向

フェニトロチオンの回答数は152であった。内訳は、都道府県が25回答、市が21回答、民間が106回答であった。シマジンの280回答、チオベンカルブの277回答に対し、約半数程度の回答数であった。シマジンやチオベンカルブが含まれる混合標準溶液にはフェニトロチオンも含まれているものが多いが、混合標準溶液を使用している回答が6割程度であったことも回答数が抑えられた要因の一つと考えられる。

「ND」は0回答であった。Grubbsの検定による外れ値は5回答（小さい値1回答、大きい値4回答）で、すべて固相抽出法によるガスクロマトグラフ質量分析法を採用していた。

外れ値等棄却後の147回答の平均値は1.54 µg/L、室間精度CVは21.1%であった。

(b) 要因別の解析

参照項目については分析条件等の報告を求めているため、分析結果の要因別の解析は行っていない。

(c) 過去の結果との比較

フェニトロチオンは、平成10年度及び令和元年度に模擬水質試料で本調査の対象となっている。表2-2-2-3(1)に本年度及び過去の調査結果をまとめた。

今年度の添加濃度は令和元年度と同程度であったが、室間精度CVは若干大きい結果であった。

表2-2-2-3(1) 過去の結果との比較（外れ値等棄却後）（フェニトロチオン）

実施年度	試料	回答数	平均値 (µg/L)	室間精度		添加濃度 (µg/L)
				SD (µg/L)	CV (%)	
H10	模擬水質	285	3.38	1.18	35.6	4.00
R01	模擬水質	167	1.73	0.315	18.2	2.00
R06	模擬水質	147	1.54	0.324	21.1	1.70

(d) 総括評価・今後の課題

分析方法については、シマジン、チオベンカルブとの同時分析であることから、ガスクロマトグラフ質量分析法が最も多く、次いでガスクロマトグラフ法、液体クロマトグラフ質量分析法という回答で、この傾向は令和元年度調査と同様であった。

外れ値を出した5回答のうち4回答はシマジンやチオベンカルブでも外れ値となっており、計算ミス及び内標準物質の添加ミスが原因と考えられた。1回答については、シマジン及びチオベンカルブは外れ値ではなかった。標準溶液を個別の原体から調製しているため、フェニトロチオンの原体から溶液を調製する際のミスの可能性が考えられた。

フェニトロチオンもシマジン同様、ピークがテーリングしやすい物質である。フェニトロチオンはインターフェイス側のカラム劣化の評価に使用されることもあるため、ピーク形状の悪化が見られた場合には特にMS側のカラムカット等のメンテナンスを行い、常に左右対称に近いピークを得られるよう心がけていただきたい。

LC-MS/MSによる測定を行った機関が2回答有り、1回答は前処理を行わない直接注入法を採用していた。フェニトロチオンはESI-Positiveで測定できるものの感度が出にくいいため、イオン化条件等を詳細に検討することが重要である。また溶離液中の塩濃度もイオン化効率に影響するため、LC-MS/MSで分析を行う際には、測定条件の検討を十分に行う必要がある。

（４）共通試料２（模擬水質試料）のまとめ

（ａ）全体的な傾向

シマジン、チオベンカルブそれぞれ回答数は 280、277 であった。いずれも「ND」の回答はなく、Grubbs の検定による外れ値はすべて溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法による分析結果で、それぞれ回答数は 10、11 であった（棄却率 3.6、4.0%）。

フェニトロチオンの回答数は 152 と、シマジン、チオベンカルブの約半数程度の回答数であった。シマジンやチオベンカルブが含まれる混合標準溶液にはフェニトロチオンも含まれているものが多いが、混合標準溶液を使用している回答が 6 割程度であったことも一因と考えられる。「ND」は 0 回答であり、Grubbs の検定による外れ値は 5 回答（棄却率 3.3%）と、シマジン、チオベンカルブと同程度であり、すべて固相抽出法によるガスクロマトグラフ質量分析法による分析結果であった。

（ｂ）外れ値等の棄却原因の解析

シマジンとチオベンカルブについて、外れ値の原因として最も多かったのは計算間違い単位間違いや濃縮倍率の計算間違い・計算忘れを含む計算間違いであり、各項目についてそれぞれ 5 回答、7 回答と大部分を占めた。その他の原因として明らかになったものとしては、標準原液の濃度変化、標準溶液の調製ミス、内標準溶液の添加ミスがあった。

（ｃ）要因別の解析

シマジンとチオベンカルブの両方に共通して、要因別の違いや傾向が見られた項目として、以下のものが挙げられる（表 2-2-2-4）。

1) 国際的な認証等の取得

シマジンでは ISO/IEC 17025（ガイド 25）及び MLAP を取得している機関は取得していない機関と比べて平均値に差はないものの、いずれも室間精度 CV が小さかった。一方、チオベンカルブでは、ISO 9001～9003、ISO/IEC 17025（ガイド 25）及び MLAP を取得の有無による平均値及び室間精度 CV に違いはみられなかったものの、品質マネジメントシステム(QMS)を構築している機関は取得していない機関と比べて平均値に差がないものの、室間精度 CV が小さかった。

2) 分析方法

シマジンでは直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法は室間精度 CV が他の分析方法と比較して有意に小さく、チオベンカルブでも小さい傾向が見られた。直接注入法は前処理操作を行わないため、室間精度 CV が小さい値になったものと思われるが、直接注入法では前処理が必要なマトリックスの多い試料には適用できないことに注意する必要がある。

3) 試料前処理－固相抽出

固相抽出カラムの脱水方法が遠心分離のみの場合、シマジンでは室間精度 CV が大きい結果となり、チオベンカルブでも同様の傾向が見られた。また、他の方法よりも平均値が若干低い傾向が見られた。

4) 標準原液

シマジンでは、混合標準液を使用した方が、単品標準液や原体から調製するより室間精度 CV が小さい結果であった。チオベンカルブでも同様の傾向が見られた。単品標準液や原体からの調製は作業工程が増えるため、ばらつきが大きくなるためであると考えられた。

5) キャリヤーガス

シマジン、チオベンカルブともに、窒素を用いた機関はヘリウムや水素を用いた機関と比べて室間精度 CV が大きい傾向が見られた。窒素を用いた 5 回答のうち 3 回答は FTD 検出器、2 回答は MS で測定を行ったことから（水素を用いた 5 回答はすべて MS 測定であった）、検出器の違いが影響している可能性も考えられる。

6) 検量線用標準液

シマジン、チオベンカルブともに調製方法、混合標準液のメーカー、混合標準液中に含まれる農薬数について平均値や室間精度 CV に違いが見られたが、分析値に対する明確な影響は認められなかった。購入・調製からの保存期間については 6 ヶ月以上経過した水準について平均値が低くなる傾向が見られた。

7) 定量方法

シマジン、チオベンカルブともに定量方法による平均値の差は確認されなかったが、絶対検量線法で室間精度 CV が大きい傾向が見られた。内標準法やサロゲート内標準法では注入やマトリックス効果の補正が可能であるため、絶対検量線法よりも精度の良い結果が得られる。ただし、内標準法及びサロゲート内標準法の適用は、GC/FTD 法で制限されること、内標準物質の添加操作の再現性が精度を左右すること、試料マトリックスが内標準物質と測定対象農薬で異なる場合に定量誤差の原因になることに注意が必要である。なお、スプリットレス注入とパルスドスプリットレス注入では、溶媒の種類によって注入した試料量に対するカラムへ導入される試料割合が変化するために、応答値が変化する。絶対検量線法では、溶媒の種類の違いが定量値に影響するため、検体と標準の溶媒を同じにする必要がある。

また、いずれも検量線の点数が 4 点未満の場合に室間精度 CV が大きい傾向が見られた。検量線は直線であっても 4 点以上、2 次曲線になる場合にはより点数を多くして作成する必要がある。

表 2-2-2-4 要因別解析のまとめ

	シマジン	チオベンカルブ
国際的な認証等の取得	ISO/IEC 17025、MLAP 取得で室間精度 CV が小さい	QMS 構築で室間精度 CV が小さい
分析方法	直接注入-LC/MS 法で室間精度 CV が小さい	直接注入-LC/MS 法で室間精度 CV が小さい傾向
試料前処理－固相抽出	固相抽出カラムの脱水方法が遠心分離のみで室間精度 CV が大きい	固相抽出カラムの脱水方法が遠心分離のみで室間精度 CV が大きい傾向
キャリヤーガス	窒素を用いた回答は室間精度 CV が大きい傾向	窒素を用いた回答は室間精度 CV が大きい傾向
標準原液	混合標準液を使用した回答の方が、単品標準液や原体から調製するより室間精度 CV が小さい	混合標準液を使用した回答の方が、単品標準液や原体から調製するより室間精度 CV が小さい傾向

検量線用標準液	調製方法、混合標準液のメーカー、混合標準液中に含まれる農薬数で平均値・室間精度 CV に違い	調製方法、混合標準液のメーカー、混合標準液中に含まれる農薬数で平均値・室間精度 CV に違い
定量方法	絶対検量線法で室間精度 CV が大きい傾向	絶対検量線法で室間精度 CV が大きい傾向
検量線の点数	検量線の点数が 4 点未満で室間精度 CV が大きい傾向	検量線の点数が 4 点未満で室間精度 CV が大きい傾向

(d) 過去の結果との比較

シマジン及びフェニトロチオンは、過去に何度か模擬水質試料で本調査の対象となっている。いずれの項目も今年度の添加濃度は、令和元年度とほぼ同じであるが、室間精度 CV はやや悪い値であり、分析精度の改善は見られなかった。一方、チオベンカルブは平成 5 年度に模擬河川水試料で 1 度調査が行われただけであるが、本年度の調査の方が平成 5 年度より添加濃度は低いものの、室間精度 CV は小さい値であった。

(e) 総括評価・今後の課題

本年度の調査結果は、シマジン、チオベンカルブ、フェニトロチオンともに、過去に実施した模擬水質あるいは河川水試料の調査結果と同等程度であり、分析精度に大きな違いは見られなかった。

Grubbs 検定の棄却要因をアンケート調査したシマジンとチオベンカルブにおいて、外れ値の原因として最も多かったのは単位間違いや濃縮倍率の計算間違い・計算忘れを含む計算間違いであり、この傾向も例年と同様であった。

なお、配布試料は水で 1,000 倍希釈して測定用試料とすることが定められているが、規定以下の希釈倍率で試験を行った回答が全体の数%あった。分析精度を正しく把握するために、参加機関は規定を順守した上で測定する必要がある。

結果に影響は見られなかったものの、保証期間を超えた標準物質を使用している回答が数回答あった。標準物質は定量精度に最も大きな影響を与えることから、保証期限を超えた標準物質を使用すべきではない。また、試料応答値/検量線最高濃度応答値が 1 以上の場合、すなわち試料応答値が検量線最高濃度を超えているにもかかわらず外挿で定量値を算出している回答も存在した。検量線を外挿して定量した場合、正確な定量値が得られないことから、検量線の範囲内におさまるように試料の希釈を行うか、より高濃度の標準を測定して検量線範囲を延ばすかのどちらかの対応を取った上で再測定を行う必要がある。

なお、今回の調査では、キャリアガスとして水素及び窒素を用いて分析した回答も少数ではあるが存在した（シマジン、チオベンカルブともにそれぞれ 5 回答ずつ）。水素を使用した回答はヘリウムを使用した回答と比べて同等以上の分析精度であった。一方、一般に水素よりも感度の悪い窒素を使用した回答では、室間精度 CV が大きい傾向が見られた。回答数が少ないこと、検出機に違いがあることから（窒素を用いた 5 回答のうち 3 回答は FTD 検出器、2 機関は MS で測定した一方、水素を用いた 5 回答はすべて MS による測定）、調査結果はキャリアガスによる分析精度の違いを示しているとは言い切れないが、ヘリウム代替キャリアガスを用いた農薬分析が可能であることが徐々に実証されつつあると考えられる。引き続き、水素等の代替ガスを用いた分析結果を集積していく必要があると考える。

2. 3 共通試料 3（模擬大気試料：揮発性有機化合物）

（1）クロロエチレン

（a）全体の傾向

63 回答のうち、5 回答が Grubbs の検定で外れ値として棄却され（小さい値 1 回答、大きい値 4 回答）、棄却率は 7.9%であった。外れ値等棄却後の 58 回答の平均値は $0.122 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 13.6%であった。

（b）外れ値等の棄却原因の解析

外れ値の原因としては、転記ミスによるものが 2 回答、検量線の直線性が不適切なものが 1 回答、内標準の感度が低下したためと推察されるものが 1 回答、標準試料の調製ミスによると推察されるものが 1 回答であった。

表 2-2-3-1(1) 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	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	分析結果（生データ）を当所の濃度計算用エクセルシートに貼り付ける際に、誤って、「試料注入量が 1/4（4 倍希釈）の分析結果」を貼り付けてしまった。	トルエン測定用試料導入量が 400 mL、本測定項目を含むそれ以外の項目の試料導入量が 100 mL と報告されており、左記のミスがあったと想像される。この種のヒューマンエラーを防ぐのに、試料濃度算出の式に、試料導入量の項を反映することを推奨する。例えば、それぞれの試料導入量/標準ガス導入量の項を含めることが考えられる。
B	Grubbs 大	転記をした際に桁を間違えてしまった。	転記ミスもあるが、他項目においても全体的に報告値が低く、検量線等の見直し等が求められる。
C	Grubbs 大	検量線の直線性が不適切であった。高濃度域と低濃度域の傾きの差が大きい。	検量線の直線性に左記の問題が認められた。標準試料濃度の精確度を上げるために、圧希釈法による標準試料調製手順の見直しと、検量線の許容基準を定めることを薦めたい。 報告された検量線には、各標準試料の面積比から空試験試料の面積比を引いた値が用いられている。このことが検量線の直線性に影響した可能性も疑われることから、キャニスターを変えた空試験を繰り返し行い、空試験試料の応答値が安定していることを確認した上で、減算する必要がある。
D	Grubbs 大	模擬大気試料の測定時のみ内標準物質が低い値を示しており、このため濃度が高くなったのではないかと推測する。	原因を推定するにはデータが十分ではないため断定はできないが、内標準ガスの圧力、捕集量や測定機器の条件を見直し、内標準物質の応答値が安定できるようにして頂きたい。
E	Grubbs 大	標準試料の調整ミス：標準試料作成時に、誤って容量の違う器具を使用したため、添加濃度の 1/2 の濃度で検量線を作成してしまった。そのため試料濃度は中央値の 2 倍となったと思われる。また、通常は前回測定時の標準試料読取值と感度確認を行っているが、本測定の前に装置の故障により部品を交換したため、装置感度変動しており、前回値との整合性が取れず、調整ミスを見逃してしまったことも原因と思われる。	標準試料の調製を圧希釈法で行ったと回答しているが、同法において左記の“容量の違う器具”を用いる操作をイメージできないので、原因を推測することができなかった。

(c) 要因別の解析

1) 国際的な認証等の取得

国際的な認証 (ISO/IEC 17025 (ガイド 25)) 取得の有無により、水準間で平均値に有意な差が認められ、「有り」の水準の方が高い値であった。また、MLAP 取得の有無でも水準間で平均値に有意差が認められ、「有り」の水準の方が高い値であった。一方で、ISO 9001～9003 取得の有無では、精度及び偏り (平均値の差) に水準間で有意差はなく、国際的な認証の有無による一貫した違いは認められなかった。

2) 分析者の経験度 (経験年数、年間の分析試料数等)

分析主担当者の実績 (年間の分析試料数) では、「100 以上 200 未満」と「500 以上」の水準間で平均値に有意差がみられ、「100 以上 200 未満」の水準の方が高い値であった。しかし、平均値に関して、「50 未満」、「50 以上 100 未満」、「100 以上 200 未満」、「200 以上 500 未満」、「500 以上」の 5 つの水準間で一貫した傾向は認められなかった。また、土壌試料の VOC 分析の経験では、平均値に有意差がみられ、「有り」の水準の方が「無し」の水準よりも高い値であったのに対し、環境水・地下水・排水試料の VOC 分析に関しては、経験の有無による水準間の平均値の有意差はなかった。

3) 分析方法等

水準間の比較を行った全ての項目の中で、唯一、標準ガスの調製方法について、「圧希釈」と「流量比混合と圧希釈」の水準間の平均値に有意差が認められ、「流量比混合と圧希釈」の方が高い値であった。

(d) 過去の結果との比較

平成 30 年度はやや分析精度が悪化したが、それ以外は室間精度 CV が同程度であったことから、分析精度に大きな変化は無いと思われる。試料濃度が低いにも関わらず、室間精度 CV は他の VOC と比較して小さい傾向にある。

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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)
H 17	模擬大気	92	0.151	0.0234	15.5
H 18	模擬大気	88	0.190	0.0306	16.1
H 21	模擬大気	63	0.106	0.0169	15.8
H 22	模擬大気	60	0.0847	0.0158	18.7
H 26	模擬大気	55	0.0498	0.00786	15.8
H 30	模擬大気	56	0.0452	0.012	26.6
R 06	模擬大気	58	0.122	0.0166	13.6

(e) 総括評価・今後の課題

クロロエチレンは、共通試料 3 の詳細項目 5 項目、参照項目 3 項目、計 8 項目のうちで、ジクロロメタンとともに室間精度 CV の値が最も小さかった分析項目 (13.6%) であった。外れ値においては、計算ミスの他に直線性が不適切な検量線や、内標準の応答値が環境試料で低いといった事例が見られた。標準試料調製手順、空試験試料応答値の安定性、内標準ガスの圧力、捕集量や測定機器の条件の確認・見直しが重要であると思われる。

(2) ジクロロメタン

(a) 全体の傾向

67 回答のうち、3 回答が Grubbs の検定で外れ値として棄却され（小さい値 1 回答、大きい値 2 回答）、棄却率は 4.5%であった。

外れ値等棄却後の 64 回答の平均値は $1.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 13.6%であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

外れ値の原因としては、転記ミスによるものが 1 回答、検量線の直線性が不適切なものが 1 回答、標準試料の調製ミスによると推定されるものが 1 回答であった。

表 2-2-3-2(1) 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	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	分析結果（生データ）を当所の濃度計算用エクセルシートに貼り付ける際に、誤って、「試料注入量が 1/4（4 倍希釈）の分析結果」を貼り付けてしまった。	トルエン測定用試料導入量が 400 mL、本測定項目を含むそれ以外の項目の試料導入量が 100 mL と報告されており、左記のミスがあったと想像される。この種のヒューマンエラーを防ぐのに、試料濃度算出の式に、試料導入量の項を反映することを推奨する。例えば、それぞれの試料導入量/標準ガス導入量の項を含めることが考えられる。
B	Grubbs 大	検量線の直線性が不適切であった。高濃度域と低濃度域の傾きの差が大きい。	検量線の直線性に左記の問題が認められた。標準試料濃度の精確度を上げるために、圧希釈法による標準試料調製手順の見直しと、検量線の許容基準を定めることを薦めたい。 報告された検量線には、各標準試料の面積比から空試験試料の面積比を引いた値が用いられている。このことが検量線の直線性に影響した可能性も疑われることから、キャニスターを変えた空試験を繰り返し行い、空試験試料の応答値が安定していることを確認した上で、減算する必要がある。
C	Grubbs 大	標準試料の調整ミス：標準試料作成時に、誤って容量の違う器具を使用したため、添加濃度の 1/2 の濃度で検量線を作成してしまった。そのため試料濃度は中央値の 2 倍となったと思われる。また、通常は前回測定時の標準試料読取値と感度確認を行っているが、本測定の前に装置の故障により部品を交換したため、装置感度の変動しており、前回値との整合性が取れず、調整ミスを見逃してしまったことも原因と思われる。	標準試料の調製を圧希釈法で行ったと回答しているが、同法において左記の“容量の違う器具”を用いる操作をイメージできないので、原因を推測することができなかった。

(c) 要因別の解析

1) 国際的な認証等の取得

ISO 9001～9003、ISO/IEC 17025(ガイド 25)、MLAP などの国際的な認証の有無は、精度及び偏り（平均値）のいずれにも影響を及ぼさなかった。

2) 分析者の経験度（経験年数、年間の分析試料数等）

環境水・地下水・排水試料の VOC 分析の経験では、経験の有無によって精度に有意差がみられ、「有り」の水準（室間精度 CV 10.8%）の方が「無し」の水準（室間精度 CV 15.8%）よりも

小さい値であった。

3) キャニスターブランクの確認

「実施しなかった」水準（室間精度 CV 9.73%）の方が「実施した」水準（室間精度 CV 14.7%）よりも小さい値であった。

4) 試料の濃縮導入装置のメーカー

「A」と「B」の水準の間で平均値に有意差が認められ、「A」の水準（1.49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）よりも「B」の水準（1.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の方が高い値であった。

5) GCのキャリアガス流量

「1 mL/min未満」の水準（室間精度 CV 0.739%）と「1 mL/min以上1.5 mL/min未満」（室間精度 CV 14.8%）又は「2 mL/min以上」（室間精度 CV 14.7%）の水準の間で、精度に有意な差異が認められた。「1 mL/min未満」の水準の回答数は少なく（3回答）、他と比較して極端に小さい室間精度 CV（0.739%）の原因をキャリアガス流量のみに帰すことは難しい。

（d）過去の結果との比較

今年度調査結果の室間精度 CV は小さくなっているため、分析精度はやや向上していると思われる。試料濃度が高いためか、室間精度 CV は他の VOC と比較して小さい傾向にある。

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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
H 14	模擬大気	100	69.2	20.4	29.5
H 15	模擬大気	106	1.56	0.267	17.1
H 17	模擬大気	93	1.04	0.243	23.4
H 18	模擬大気	91	1.34	0.257	19.1
H 21	模擬大気	67	2.20	0.285	13.0
H 22	模擬大気	61	1.42	0.214	15.1
H 26	模擬大気	61	1.78	0.279	15.7
H 30	模擬大気	70	1.83	0.233	12.8
R 06	模擬大気	64	1.53	0.209	13.6

（e）総括評価・今後の課題

ジクロロメタンは、共通試料 3 の詳細項目 5 項目、参照項目 3 項目、計 8 項目のうちで、クロロエチレンとともに室間精度 CV の値が最も小さかった分析項目（13.6%）であった。外れ値においては、計算ミスの他に直線性が不適切な検量線の事例が見られた。標準試料調製手順、空試験試料応答値の安定性、測定機器の条件の確認・見直しが重要であると思われる。

(3) テトラクロロエチレン

(a) 全体の傾向

回答数は 67 であった。「ND」は 0 回答であった。Grubbs の検定による外れ値は 3 回答（小さい値 1 回答、大きい値 2 回答）であった。棄却率は 4.5%であった。

外れ値等棄却後の 64 回答の平均値は $0.329 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 21.3%であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

外れ値の原因としては、試料注入量の入力ミス、不適切な検量線、検量線用標準液の調製ミス（希釈間違い）などが挙げられている。

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	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	分析結果（生データ）を当所の濃度計算用エクセルシートに貼り付ける際に、誤って、「試料注入量が 1/4（4 倍希釈）の分析結果」を貼り付けてしまった。	トルエン測定用試料導入量が 400 mL、本測定項目を含むそれ以外の項目の試料導入量が 100 mL と報告されており、左記のミスがあったと想像される。この種のヒューマンエラーを防ぐのに、試料濃度算出の式に、試料導入量の項を反映することを推奨する。例えば、それぞれの試料導入量/標準ガス導入量の項を含めることが考えられる。
B	Grubbs 大	検量線の直線性が不適切であった。高濃度域と低濃度域の傾きの差が大きい。	検量線の直線性に左記の問題が認められた。標準試料濃度の精確度を上げるために、圧希釈法による標準試料調製手順の見直しと、検量線の許容基準を定めることを薦めたい。 報告された検量線には、各標準試料の面積比から空試験試料の面積比を引いた値が用いられている。このことが検量線の直線性に影響した可能性も疑われることから、キャニスターを変えた空試験を繰り返し行い、空試験試料の応答値が安定していることを確認した上で、減算する必要がある。
C	Grubbs 大	標準試料の調整ミス：標準試料作成時に、誤って容量の違う器具を使用したため、添加濃度の 1/2 の濃度で検量線を作成してしまった。そのため試料濃度は中央値の 2 倍となったと思われる。また、通常は前回測定時の標準試料読取値と感度確認を行っているが、本測定の前に装置の故障により部品を交換したため、装置感度の変動しており、前回値との整合性が取れず、調整ミスを見逃してしまったことも原因と思われる。	標準試料の調製を圧希釈法で行ったと回答しているが、同法において左記の“容量の違う器具”を用いる操作をイメージできないので、原因を推測することができなかった。

(c) 要因別の解析

1) 国際的な認証等の取得

MLAP の取得機関で平均値に有意差が認められた。

2) 分析者の経験度（経験年数、年間の分析試料数）

分析担当者の経験では有意差は認められなかった。

3) 試料充填日、試料の保存温度、分析日数

これらの項目で有意差は認められなかったが、保存日数において 21 日以上 28 日未満及び 28 日以上で平均値が高い傾向があった。

4) 分析室の平均室温

19℃以上 25℃未満では平均値が有意に高く 0.342 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、25℃以上 28℃未満では 0.303 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

5) キャニスターの洗浄

洗浄装置メーカーは、A 社で室間精度 CV が有意に小さく 18.1%、B 社では 25.6%であった。洗浄回数では 5 回未満で平均値が有意に高く 0.355 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、10 回以上で有意に低く 0.268 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

11) GC 条件

GC のカラムの膜厚が厚いほど報告値が高くなる傾向が認められ、0.25 及び 0.5 μm で平均値が 0.294 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.8 μm で平均値が 0.436 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

12) 標準ガス

内標準原ガスの保存期間で 3 か月と 3 か月以上 6 か月未満、9 か月以上 12 か月未満、12 か月以上 24 か月未満で室間精度 CV に有意差が認められ、保存期間が長いほど室間精度 CV が大きくなる傾向が認められた。

内標準物質ではトルエン- d_8 で室間精度 CV が 21.8%とフルオロベンゼンに比べて大きい結果となった。

標準ガスと内標準ガスで別々のメーカーの組み合わせも認められたが、組みあわせにより平均値や標準偏差が大きく異なることはなかった。標準ガスや内標準ガスを 1 年以上保存している回答も見受けられたが、平均値や標準偏差に大きな差は認められなかった。

13) 定量方法

1 機関のため有意差は認められなかったが、検量線の作成点数で 4 点未満の機関で平均値が 0.524 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で高かった（4 点以上の検量線の作成点数は 0.326 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。

検量線の最高濃度の応答値に対する試料の応答値（試料応答値/検量線最高濃度応答値）で室間精度 CV に有意差が認められ、0.5 以上 1 未満（検量線の上半分）で大きく、35.1%であった。

（d）過去の結果との比較

平成 21 年度以降試料濃度がこれまでと同程度かつ室間精度 CV が同程度であったことから、分析精度の向上は見られなかった。

表 2-2-3-3(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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
H 14	模擬大気	96	185	39.6	21.4
H 15	模擬大気	110	1.88	0.304	16.2
H 21	模擬大気	64	0.361	0.0647	17.9
H 22	模擬大気	63	0.309	0.0689	22.3
H 26	模擬大気	57	0.217	0.0451	20.8
H 30	模擬大気	58	0.197	0.037	18.8
R 06	模擬大気	64	0.329	0.0700	21.3

（e）総括評価・今後の課題

本測定では室間精度 CV が大きく、平均値を 1 とした度数分布では概ね正規分布を示すものの幅広い分布を示していた。室間精度が大きくなった原因としては、試料充填後のキャニスター内部への僅かな吸着や、分析ラインからの漏れなどの影響の可能性が考えられる。容器採取-GC/MS では、機器分析の部分がほぼ自動化されていることから、標準ガス及び内標準ガスの管理、機器のメンテナンス、キャニスター等の管理が重要である。

(4) トルエン

(a) 全体の傾向

回答数は 67 であった。「ND」は 0 回答であった。Grubbs の検定による外れ値 1 回答（小さい値 0 回答、大きい値 1 回答）であった。棄却率は 1.49%であった。

外れ値等棄却後の 66 回答の平均値は $5.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 13.9%であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

外れ値の原因としては検量線用標準液の調製ミス（希釈間違い）を挙げている。

表 2-2-3-4(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	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	標準試料の調整ミス：標準試料作成時に、誤って容量の違う器具を使用したため、添加濃度の 1/2 の濃度で検量線を作成してしまった。そのため試料濃度は中央値の 2 倍となったと思われる。また、通常は前回測定時の標準試料読取値と感度確認を行っているが、本測定の前に装置の故障により部品を交換したため、装置感度変動しており、前回値との整合性が取れず、調整ミスを見逃してしまったことも原因と思われる。	標準試料の調製を圧希釈法で行ったと回答しているが、同法において左記の“容量の違う器具”を用いる操作をイメージできないので、原因を推測することができなかった。

(c) 要因別の解析

1) 国際的な認証等の取得

MLAP の取得機関で平均値に有意な差が認められた。

2) 分析者の経験度（経験年数、年間の分析試料数等）

分析担当者の経験では有意な差は認められなかった。

3) 試料充填日、試料の保存温度、分析日数

これらの項目で有意差は認められなかった。

4) 分析室の平均室温

分析室の平均室温で有意差は認められなかった。

5) キャニスターの内面処理

室間精度 CV に有意な差が認められ、採用している機関数はすくないものの SUMMA が 3.61% と他の処理に比べ小さい値であった。

6) キャニスターの洗浄

平均値に有意な差が認められ、A 社製洗浄装置で $4.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、B 社製洗浄装置で $5.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。洗浄回数については回数による有意差は認められないものの回数が多いほど平均値は低くなる傾向が認められた。

7) GC 条件

キャリアーガス流量で 1 以上 1.5 mL/min 未満と 1.5 以上 2 mL/min 未満で有意差が認められ、1.5 以上 2 mL/min 未満では平均濃度は 5.54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と全体の平均よりも高い結果となった。

8) 標準ガス

メーカー、標準ガスの調製方法、原ガスの保存期間、検量線用標準ガスの保存期間、内標準ガスのメーカー、保存期間、いずれについても有意差は認められなかった。

9) 定量方法

1 機関のため有意差は認められなかったが、検量線の作成点数で 4 点未満の機関で平均値が 6.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高かった（4 点以上の検量線の作成点数では 5.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。空試験/試料応答値では 0.05 以上 0.1 未満では 4.25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.1 以上では 5.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とこの間で平均値に有意差が認められ、試料応答値/検量線最高濃度では有意差は認められないものの、0.1 以上 0.2 未満で 5.59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と全平均よりも高い傾向が示された。

（d）過去の結果との比較

平成 22 年度以降試料濃度がこれまでと同程度かつ室間精度 CV が同程度であったことから、分析精度の向上は見られなかった。添加濃度が高いこともあり、室間精度 CV は他の VOC と比較して小さい傾向にある。

表 2-2-3-4(2) 過去の結果との比較（外れ値棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
H 21	模擬大気	37	15.0	1.71	11.4
H 22	模擬大気	36	5.64	0.641	11.4
H 26	模擬大気	72	5.87	0.967	16.5
H 30	模擬大気	68	5.76	0.806	14.0
R 06	模擬大気	66	5.03	0.700	13.9

（e）総括評価・今後の課題

本測定では室間精度 CV が大きく、平均値を 1 とした度数分布では正規分布が崩れていた。室間精度 CV が大きくなった原因としては、試料充填後のキャニスター内部への僅かな吸着や、分析ラインからの漏れなどの影響の可能性が考えられる。本測定ではほぼ自動化されていることから、標準ガス及び内標準ガスの管理、機器のメンテナンス、キャニスター等の管理が重要である。

(5) ベンゼン

(a) 全体の傾向

回答数は 68 であった。「ND」は 0 回答であった。Grubbs の検定による外れ値 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 64 回答の平均値は $0.651 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 16.4% であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbs 検定により外れ値となった回答の原因について解析した結果を表 2-2-3-5(1) にまとめて示す。

表 2-2-3-5(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	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	分析結果（生データ）を当所の濃度計算用エクセルシートに貼り付ける際に、誤って、「試料注入量が 1/4（4 倍希釈）の分析結果」を貼り付けてしまった。	トルエン測定用試料導入量が 400 mL、本測定項目を含むそれ以外の項目の試料導入量が 100 mL と報告されており、左記のミスがあったと想像される。この種のヒューマンエラーを防ぐのに、試料濃度算出の式に、試料導入量の項を反映することを推奨する。例えば、それぞれの試料導入量/標準ガス導入量の項を含めることが考えられる。
B	Grubbs 大	検量線の直線性が不適切であった。高濃度域と低濃度域の傾きの差が大きい。	検量線の直線性に左記の問題が認められた。標準試料濃度の精確度を上げるために、圧希釈法による標準試料調製手順の見直しと、検量線の直線性に関するラボ内の許容基準を定めることを薦めたい。 報告された検量線には、各標準試料の面積比から空試験試料の面積比を引いた値が用いられている。このことが検量線の直線性に影響した可能性も疑われることから、キャニスターを変えた空試験を繰り返し行い、空試験試料の応答値が安定していることを確認した上で、減算する必要がある。
C	Grubbs 大	標準試料の調整ミス：標準試料作成時に、誤って容量の違う器具を使用したため、添加濃度の 1/2 の濃度で検量線を作成してしまった。そのため試料濃度は中央値の 2 倍となったと思われる。また、通常は前回測定時の標準試料読取値と感度確認を行っているが、本測定の前に装置の故障により部品を交換したため、装置感度が変動しており、前回値との整合性が取れず、調整ミスを見逃してしまったことも原因と思われる。	標準試料の調製を圧希釈法で行ったと回答しているが、同法において左記の“容量の違う器具”を用いる操作をイメージできないので、原因を推測することができなかった。

機関	分析結果	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	キャニスターの添加充填前のバルブからのもれ。	ベンゼンの報告値は、外れ値を棄却した平均値の 1.7 倍、他 4 種の詳細項目の報告値は、それぞれの平均値の 1.2～1.3 倍だった。平均値との違いの大きさが測定物質間で異なること、プラス側に乖離していることから、キャニスターバルブからの試料リークが原因とは言い難い（リークは、全ての物質に対してマイナス側に同程度影響すると予想される）。 提出された測定データを見ると、空試験の応答値が配布試料の応答値の 25%と高いこと、配布試料の応答値が最小濃度標準試料の応答値より低いこと、最小濃度標準試料検量線の検量線からの乖離率（標準試料の面積比を検量線の式に代入して算出した濃度と標準試料濃度の差と標準試料濃度の比）が 180%で大きく、これらが原因と推察される。

（c）要因別の解析

参加機関から報告された分析に関わる条件を適宜分類し、それぞれの平均値及び室間精度 CV の有意差を検定した結果を分析上の知見に基づいて解析した。

1) 国際認証

ISO9001～9003 及び ISO/IEC 17025 (ガイド 25) の取得割合はそれぞれ全回答の約 2 割であり、取得している回答の室間精度 CV は、取得していない回答に比べて有意に小さかった。

2) 分析主担当者

分析担当者の経験年数の長さ、水質及び土壌中 VOC 分析経験の有無、年間の分析試料数の多少については、平均値と室間精度 CV に対して有意差が認められなかった。

分析者以外の分析結果の確認の有無については、8 割強が“有り”と回答していて、この水準の室間精度 CV が“無し”に比べて有意に小さかった。

3) 試料管理

試料を受け取ってから加圧処理するまで保管していた日数は最短で 1 日間、最長で 5 日間、加圧してから分析終了までに要した日数は最短で 0 日間、最長で 24 日間であった。これら期間の長さと分析精度との間に関連は認められなかった。配布試料（110 kPa）の 1 週間以内の保管、加圧した試料（110～330 kPa）の 3 週間程度の保管がベンゼンの測定結果に及ぼす影響はなかったと考えられる。

4) 分析室の平均気温

25℃未満と 25℃以上で設けた水準間の検定では、前者の平均値が後者に比べて有意に高かった。圧力を量の尺度に用いてガスを調製する場合、調製中の室温の変化は試料濃度に影響するが、標準ガスと試料を同室温で調製した場合は両方に同様に影響するため、定量結果に影響を及ぼさないと考えられる。機器分析室の室温については、標準及び配布試料を一定の室温で測定すれば定量結果に影響を及ぼさない。標準ガス測定時と配布試料測定時に室温が変化したとしても、内標準法で測定すれば、室温の影響は補正できる。外れ値を除外した定

量方法は、絶対検量線法 5、内部標準法 58、無回答 1 であり、室温の水準間で認められた平均値の有意差の要因を合理的に説明することはできなかった。

5) 使用されたキャニスターの種類

キャニスターの種類割合は、ニッケルクロム酸化被膜処理 SUMMA 缶が 8%、溶融シリカ処理の Silicosteel 缶が 56%及び Silonite 缶が 36%であり、SUUMA 缶を使用した回答の室間精度 CV は Silonite 缶より有意に小さかった。この結果は、これら 3 種類のキャニスター間でベンゼンの回収率及び保存性に差が認められないという文献上の知見と矛盾しており、その原因を推測することができなかった。

6) キャニスターの洗浄

キャニスター洗浄装置は、回答の 7 割が A 社製を、残りが B 社製を使用しており、これらの水準間で平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。

洗浄回数は、最少で 1 回 (3 回答)、最多で 20 回 (10 回以上 6 回答)、5 回以上 10 回未満が最も多い 38 回答であった。洗浄回数と空試験応答値/試料応答値の間に逆相関関係 (洗浄回数を増やすとブランクレベルが下がる傾向) は認められなかった。加圧時の到達圧力及び加圧時の到達圧力について設けた水準間で平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。

キャニスターブランク確認実施の有無では、“有り”の室間精度 CV が“無し”より有意に大きかった。キャニスターブランク確認実施の有無と空試験応答値/試料応答値の関係を調べると、“有り”に空試験応答値/試料応答値が高いデータがより多く含まれていた。空試験応答値が高いと測定値が変動しやすくなると推測されることから、大きい室間精度 CV 値につながった可能性が考えられる。

7) 配布試料の希釈

配布試料の希釈倍率及び希釈方法で設けた各水準間の平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。試料希釈に関して注目したい点は、希釈倍率“1”が 9 回答あり、その中で 1 回の測定当たりの試料導入手量 400 mL が 8 回答、200 mL が 1 回答で、400 mL 回答の測定回数の内訳は 1 回、2 回、3 回、5 回がそれぞれ 2 回答だった。

任意に設定した量をキャニスターから正確に低温濃縮装置へ導入するには、試料導入後のキャニスターの残圧が大気圧以上であることが必要とされている。希釈率 1 (キャニスターの内圧 110 kPa) の場合、この条件を満足させる最大導入手量は 515 mL であり、試料を 400 mL 導入する場合 1 回の分析しかできないことになっていた。機器分析のトラブル、例えば GC/MS の感度変化の発生に備えて複数回分析できるようにしておくことが望ましいので、試料の希釈条件を設定する際には、この点を考慮してほしい。

8) 機器分析条件

試料導入に関しては、装置メーカー、1 回の測定当たりの試料導入手量、装置条件 (除湿方式、クライオフォーカス冷却及び加熱脱着温度) で設けた各水準間で平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。

GC 条件に関しては、機器メーカー、カラムの種類、サイズ (長さ、内径、膜厚)、昇温プログラム及びキャリアガス流量でそれぞれ設けた各水準間で平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。

MS 条件に関しては、機器メーカー、MS 型式、イオン検出法及び定量イオンの m/z でそれぞ

れ設けた各水準間で平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。定量イオンの m/z に関して“78”が 59 回答、その他が 5 回答あった。後者の機関から提出されたイオンクロマトグラムと照合した結果、3 回答で記入ミスが認められた。1 回答は選定した定量イオンを確認することができなかった。残りの 1 回答はイオンクロマトでも報告通り m/z 79 で定量していた。当該機関は、1,3-ブタジエン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの定量イオン及び確認イオンについては一般的なイオンを選定していたが、クロロエチレンの確認イオン (m/z 61)、ジクロロメタンの定量イオン (m/z 88)、確認イオン (m/z 61)、トルエンの定量イオン (m/z 65)、確認イオン (m/z 63) でユニークだった。

9) 標準ガス

標準ガスの調製方法の回答は、多い順に圧希釈、容量比混合と圧希釈の組み合わせ、容量比混合、流量比混合と圧希釈の組み合わせ、流量比混合であった。

調製方法の違いによる平均値及び室間精度 CV の有意差は認められなかった。

標準原ガスの保存期間は、最短で 0 ヶ月、最長で 9.4 年で、1 年以上の回答が、約 2 割あった。原ガスメーカーの濃度保証期限は、6 ヶ月から 1 年とされている。保存期間で設けた水準の平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかったが、定量値の精度を担保するという観点からは問題があると言わざるを得ない。

検量線作成用標準ガスの保存期間、内標準ガスに関して原ガスメーカー、原ガス保存期間及び検量線作成用内標準ガスの保存期間でそれぞれ設けた各水準間の平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。

10) 定量方法

定量方法に関して、絶対検量線法が 5 回答、内標準法が 58 回答あった。前者のうち 2 回答は、内標準物質名も回答しており、それらのうちの 1 回答が提出した検量線データから内標準法で定量したことが判った。もう一方の回答は検量線データを報告しておらず定量方法を確認できなかった。報告された検量線データを照合して、絶対検量線法で定量したことを確認できた 3 回答の絶対検量線の直線性に問題はみられなかった。内標準物質の種類で設けた水準間で平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。

検量点数は 3 点が 1 回答、4 点が 6 回答、5 点以上が 57 回答だった。検量点数で設けた水準間で平均値及び室間精度 CV の有意差は認められなかった。

空試験応答値/試料応答値に関して、水準 0.01 以上 0.02 未満の平均値が水準 0.1 以上に比べて有意に高かった。水準 0.01 以上 0.02 未満の標本数が 7 で比較的少なかったことが影響した可能性が考えられるが、配布試料の定量結果から減算する空試験試料濃度が実際の配布試料に占めるブランク濃度より高かった可能性も考えられる。空試験応答値/試料応答値が 0.76 で最も高かった機関の定量値 0.35 を水準 0.1 以上から除くと平均値が $0.623 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (除外前 0.606) に高くなること、当該機関が報告したテトラクロロエチレンの空試験応答値/試料応答値が 0 で定量値が全体の平均値より高かったことから空試験値の減算の影響が疑われる。本調査では、空試験の繰り返し結果のばらつきに関する報告を求めているので、ブランク値の減算が適正に行われたかどうかを確認することはできなかった。ベンゼンの定量では、操作ブランク値が安定していることが精度管理上重要であることを強調しておきたい。

検出下限値及び定量下限値の大きさでそれぞれ設定した水準間で平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。ただし、分析法定量下限値が試料濃度の 1/10 以上だった回答が 9 有り、そのうちの一つは定量結果よりも高かった。これらの機関は、下限値算出のための分

析条件を変更して分析法定量下限値を下げる必要がある。また、分析法定量下限値の算出試験に用いた標準ガスの濃度を $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上と回答した機関が 5 あった。これらの中には単位間違いが含まれると推測される。

(d) 過去の結果との比較

模擬大気試料中ベンゼンの容器採取-GC/MS 法を用いる分析精度は、平成 14 年以降本調査を含めて 9 回実施されている。調査結果を表 2-2-3-5(2) に示す。配布試料の濃度は、初回が $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2 回目以降は $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後で実施されている。本調査の濃度は、令和 4 年度に実施された有害大気汚染物質モニタリング調査における一般環境の全国平均濃度に相当する。室間精度 CV は、配布試料の希釈操作が必要だった初回が 25% で最も大きく、2 回目から 8 回目までが 15% 前後であった。本調査は 6 年ぶりに実施されたが、室間精度 CV が 16.4% で、これまでと同程度の精度が保たれていた。

表 2-2-3-5(2) 過去の結果との比較（外れ値棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)
H 14	模擬大気	99	43	10.8	25.0
H 15	模擬大気	108	1.02	0.171	16.7
H 17	模擬大気	93	0.809	0.139	17.2
H 18	模擬大気	95	1.13	0.174	15.3
H 21	模擬大気	74	1.85	0.235	12.7
H 22	模擬大気	73	1.12	0.154	13.8
H 26	模擬大気	73	0.802	0.111	13.8
H 30	模擬大気	71	0.824	0.0988	12.0
R 06	模擬大気	64	0.651	0.107	16.4

(e) 総括評価・今後の課題

報告を求めた濃度単位の重量/体積 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) で濃度計算は、割合単位 (ppt) からの変換、配布試料の希釈率の割り戻しが必要で、比較的複雑だったと思われるが、単位表記の間違いがなかった。ただし、単純なヒューマンエラーとして濃度計算式への試料導入量の代入ミスがあった。このようなケースに加えて、検量線を標準試料の導入量を変えて作成する場合、濃度計算式に濃度の代わりに濃度×試料導入量を用いることで、この種のヒューマンエラーを回避することが可能と思われる。

残りの外れ値となった原因は、標準試料調製作業におけるミス、乖離率が大きな検量線の位置を使った定量の影響、ブランクの干渉が疑われたので、標準試料調製工程の見直し、検量線の中間濃度付近で定量できるような検量線作成用標準試料濃度範囲の見直し、キャニスターの管理を含めた操作ブランクレベルの低減が期待される。

本調査において、分析精度向上につながる分析条件の改善点として、分析担当者以外の分析結果の確認が有効であることが示された。

分析条件の報告で問題があると思われる事項は、複数回の測定が可能になるように試料希釈率を決めること、高い操作ブランク（経験的に言って試料濃度の 1 割以上）が検出された場合に操作ブランクレベルを低減させる作業（キャニスターの交換及びキャニスター洗浄方法の変更）を実施することである。

(6) 参照項目

(a) 全体的な傾向

参照項目には、(i) 優先取組物質、(ii) 優先取組物質以外（有害大気汚染物質）が有り、(i)～(ii)に区分して、以下に示す。

(i) 優先取組物質

優先取組物質の回答数はトリクロロエチレン、1,3-ブタジエン共に 64 回答であった。

Grubbs の検定による外れ値は、トリクロロエチレンで 3 回答（小さい値 1 回答、大きい値 2 回答）、1,3-ブタジエンで 4 回答（小さい値 1 回答、大きい値 3 回答）であった。

外れ値等棄却後のトリクロロエチレンの平均値は 0.279 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 21.5%、1,3-ブタジエンの平均値は 0.105 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 22.2%であった。

(ii) 優先取組物質以外（有害大気汚染物質）

優先取組物質以外の有害大気汚染物質である四塩化炭素を分析した回答数は 49 回答であった。外れ値は無く、平均値は 0.467 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 31.6%であった。

(b) 参照項目全体にみられる傾向

他の項目における外れ値アンケートの結果から、Grubbs 検定における小さい値の外れ値は計算ミスに起因し、大きい値の外れ値は不適切な検量線（直線性が悪い、濃度調製ミスなど）によるものであると考えられた。参照項目の室間精度 CV は 20～30%程度であり、詳細項目と比較すると大きな値を示した。

(c) 過去の結果との比較

本年度の調査結果と過去の調査結果との比較を表 2-2-3-6 に示す。これらの表で確認される事項は以下の通りである。

- ・ 回答数：平成 21 年度以降は多少の増減はあるが、大幅な変化は見られず、トリクロロエチレン及び 1,3-ブタジエンは 60～70 回答と、詳細項目と同程度であった。一方、四塩化炭素は 30～50 回答程度でやや少なく、優先取組物質以外であることから分析対象外とした回答が多かったと考えられる。
- ・ 室間精度 CV（トリクロロエチレン）：平成 15 年以降は室間精度 CV が 14.7～18.1%と同程度で推移している。令和 6 年度では室間精度 CV が比較的大きくなった。
- ・ 室間精度 CV（1,3-ブタジエン）：平成 22 年以降は試料濃度が 0.10～0.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度と比較的低濃度となっているためか、室間精度 CV は 17.0～22.2%とやや高く、分析精度に大きな変化は見られなかった。
- ・ 室間精度 CV（四塩化炭素）：平成 21 年度以降で令和 6 年度は最も高い室間精度 CV（31.6%）となった。四塩化炭素の室間精度 CV は他の項目よりも高い傾向があり、令和 6 年度は試料濃度がこれまでと同程度であったにも関わらず大きな室間精度 CV を示したことから、分析精度の向上は見られなかった。

表 2-2-3-6(1) 過去の結果との比較（トリクロロエチレン）（外れ値等棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)
H 14	模擬大気	99	119	27.8	23.5
H 15	模擬大気	109	1.13	0.196	17.4
H 21	模擬大気	67	1.79	0.323	18.1
H 22	模擬大気	67	1.22	0.198	16.3
H 26	模擬大気	59	0.434	0.0768	17.7
H 30	模擬大気	72	0.399	0.0587	14.7
R 06	模擬大気	61	0.279	0.0599	21.5

表 2-2-3-6(2) 過去の結果との比較（1,3-ブタジエン）（外れ値等棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)
H 17	模擬大気	86	0.257	0.032	12.4
H 18	模擬大気	90	0.213	0.0403	18.9
H 21	模擬大気	74	0.241	0.0338	14.0
H 22	模擬大気	61	0.111	0.0189	17.0
H 26	模擬大気	60	0.143	0.0296	20.6
H 30	模擬大気	61	0.14	0.0244	17.5
R 06	模擬大気	60	0.105	0.0234	22.2

表 2-2-3-6(3) 過去の結果との比較（四塩化炭素）（外れ値等棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)
H 21	模擬大気	36	0.697	0.166	23.8
H 22	模擬大気	49	0.321	0.0800	25.0
H 26	模擬大気	29	0.394	0.0614	15.6
H 30	模擬大気	42	0.570	0.112	19.6
R 06	模擬大気	49	0.467	0.147	31.6

(d) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、優先取組物質である 2 項目の測定値を報告した回答はともに 64 回答であった。この回答数は、詳細項目（優先取組物質）5 項目の回答数と同程度で、優先取組物質については定期的に分析機関で測定を実施していることがうかがえる。優先取組物質以外の有害大気汚染物質 1 項目の測定値を報告した回答は 49 回答でやや少なかった。この傾向は、これまでの調査とほとんど同様である。

今回の試料では、棄却後の室間精度 CV はトリクロロエチレン（21.5%）から四塩化炭素（31.6%）の範囲であった。平成 30 年度の調査では、棄却後の室間精度 CV がトリクロロエチレン（14.7%）～四塩化炭素（19.6%）の範囲であったため、比較すると、分析精度の改善は見られなかった。

また、外れ値の原因として計算間違いや不適切な検量線が指摘されており、分析機関においては、分析結果を過去の大気濃度データと比較し、想定外の値が出ていないかを確認し、計算ミスや標準ガス調製ミスのチェックをすることが望まれる。

各物質の分析精度に関わる注意事項を以下に示す。

1,3-ブタジエン：環境試料クロマトグラムにおいて 1-ブテンのピークが近接する場合、ピ

ークの重なりにより、誤認定や濃度の過大評価の可能性があるため、クロマトグラムの確認が必要である。

四塩化炭素：キャニスター内壁に吸着して回収されにくいという報告例があるので、キャニスターの性能（回収率）確認できたキャニスターを使用する必要がある。

(7) 共通試料3 (模擬大気試料) のまとめ

(a) 全体的な傾向

回答数は、四塩化炭素が 49、それ以外の物質で 63～68 であった。本調査では、使用した有害物質混合標準原ガスの名称を尋ねていないので推測ではあるが、四塩化炭素を含まない有害物質混合標準原ガスを使用した機関が、測定対象としなかったが可能性がある。

外れ値に関して、全ての測定対象物質で ND の回答はなく、Grubbs の検定により外れ値となった回答は、最少が四塩化炭素の 0、最多がクロロエチレンの 5 だった。詳細項目に共通して外れ値になった原因としては、濃度計算式へ代入する希釈率（低温濃縮装置への試料導入量）の誤記入、検量線作成用標準ガス調製ミス、高い操作ブランクレベル（試料応答値の 1 割以上）の影響の可能性が推測された。

Grubbs 検定棄却上限/下限は、四塩化炭素が 127 倍、それ以外の物質が 2.5～5.9 だった。外れ値を棄却した後の濃度の最大値/最小値は、四塩化炭素が 9.5、トリクロロエチレン 4.7、1,3-ブタジエン 4.6、それ以外の物質が 3 未満だった。地方公共団体と環境省が実施している有害大気汚染物質モニタリング調査項目に四塩化炭素は含まれないが、トリクロロエチレンと 1,3-ブタジエンは含まれており、それら濃度の測定地点間比較や地域間比較の解析には本調査で示された測定結果の幅があることを前提にした解析が望まれる。

(b) 過去の結果との比較

容器採取-GC/MS 法を対象とした調査は平成 14 年度以降本年度を含めて 9 回実施されている。参加機関数は、平成 14 年から平成 21 年度にかけて減少し、その後ほぼ同程度で推移している。物質間で比較すると四塩化炭素が毎回最も少ない。

初回調査（平成 14 年度）では、外れ値等を除外した平均濃度がベンゼンの $43.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ～テトラクロロエチレン $185 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、室間精度 CV が全ての測定対象物質で 20%を超過していた。大きい室間精度 CV の要因として、配布試料濃度が環境大気濃度に比べて数 10 倍から 100 倍程度高濃度で配布試料の希釈操作が必要になったためと解釈されている。翌年度以降は、濃度を下げて（外れ値を除外した平均濃度が $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後）実施されている。本調査を含めたこの間の室間精度 CV は、トルエンとベンゼンが 15%前後で推移、テトラクロロエチレンが 20%前後で推移、ジクロロメタンが平成 17 年度調査で 23.4%だったがその後低下し 15%前後で推移、クロロエチレンとトリクロロエチレンが 20%以下で推移し、共に前回（平成 30 年度）調査で最小の 14.7%だったが今回の調査で 20%を超過、1,3-ブタジエンが平成 17 年度に最低の 12.4%、その後変動し本調査で最高の 22.2%、四塩化炭素が平成 17 年度の 15.6%が最低で本調査の最高の 31.6%だった。詳細項目と参照項目の室間精度 CV データが揃う平成 21 年度以降の調査結果を使って、下表を作成し、相関係数検定 ($n=5$ 、有意水準 5%) をおこなったところ、有意な相関関係は認められず、測定対象物質特有の精度に及ぼす要因が存在すると考えられる。

表 2-2-3-7-(1) 室間精度 CV 相関マトリックス

測定対象物質	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
①クロロエチレン	-							
②ジクロロメタン	-0.355	-						
③テトラクロロエチレン	0.730	0.730	-					
④トルエン	-0.020	0.375	0.127	-				
⑤ベンゼン	-0.719	0.258	0.651	0.170	-			
⑥トリクロロエチレン	-0.863	0.011	0.246	0.098	0.877	-		
⑦1,3-ブタジエン	-0.314	0.372	0.597	0.722	0.758	0.533	-	
⑧四塩化炭素	-0.418	-0.339	0.277	-0.512	0.686	0.664	0.171	-

(c) 要因別の解析

年間の分析試料数に関して、クロロエチレンで 100～200 未満の平均値 500 以上に比べて有意に高かった（約 1.3 倍）。有意差は見られないものの同様の傾向がテトラクロロエチレンで見られたが、残りの 3 物質では見られなかった。回答の約 6 割が 100 検体未満、500 検体以上は 6%（4 回答）であり、有意差は標本数が少ないことが影響した可能性がある。

分析担当者以外が分析結果を確認している割合は、測定項目を通して 85%前後だった。テトラクロロエチレンとベンゼンにおいて、分析担当者以外が分析結果を確認した水準の室間精度 CV が確認しなかった水準に比べて有意に低かったが、これら以外の物質では有意差が認められなかった。分析担当者以外の分析結果の確認の有無と室間精度との関係が測定対象物質によって違ったことを合理的に説明することは難しく、本調査結果では分析担当者以外の分析結果の確認が分析精度向上に効果があることが支持されなかった。

キャニスターブランクの確認を行ったという割合は、測定項目を通して 65%前後。ジクロロメタンとベンゼンにおいて、確認を実施した水準の室間精度 CV が実施しなかった水準に比べて有意に大きかった。他の物質では、これらの水準間で有意差は見られなかった。キャニスターブランクのレベルが試料濃度に対して 1 割未満であれば、キャニスターブランク試験の効果を検出することは難しいと推測されるので、バックグラウンド濃度が異なる物質間で室間精度 CV の大小に違いが出ることは起こり得る。本調査では、参加機関にキャニスターブランク濃度の報告を求めなかったため、キャニスターブランク値の代わりに空試験応答値/試料応答値を用いると、空試験応答値/試料応答値が 0.1 以上の回答でキャニスターブランク試験を実施した回答数/実施しなかった回答数は、クロロエチレン：2/0、ジクロロメタン：2/0、テトラクロロエチレン：4/1、トルエン：2/1、ベンゼン：11/5 だった。この結果は、キャニスターブランク試験を行うことが、ブランクレベルを下げることに効果がなかったことを示唆している。キャニスターブランク試験結果に基づいてブランクレベルを低下させる措置（例えば、キャニスター洗浄方法の変更、キャニスターの更新）が徹底して実施される必要がある。

配布試料は、1～4 倍の希釈が行われていた。5 種の詳細項目において希釈倍率と定量結果との間、希釈方法（手動又は自動）と精度との間に関係は認められなかった。希釈しなかったという回答が測定項目を通じて全回答の 15%前後あったが、この場合に 1 回の濃縮量 400 mL を使用する分析は原則 1 回に制限されるので、必要に応じて再分析できるよう希釈することが望ましい。トルエン以外の物質の最高希釈倍率は 3 以下だったが、トルエンでは 4 倍希釈が 2

回答あった。この場合、加圧希釈後のキャニスターの内圧が最高耐圧性能を超えていたと予想される。

1 回の試料濃度濃縮量は、最少が 60 mL、最大が 800 mL だった。筆者の分析の経験上、60 mL 濃縮に問題はないが、800 mL 濃縮では水分の影響で低温濃縮装置内の試料が通過する経路の閉塞や MS の感度低下の可能性が考えられる。濃縮量を調整する場合は、低温濃縮装置の動作レポートに異常がないことを確認する必要がある。ちなみに 800 mL を濃縮した機関から提出された検量線とクロマトグラムに問題点は見られなかった。

低温濃縮装置のメーカーの違いに関しては、ジクロロメタンとトルエンで平均値に有意な差が認められた。室間精度 CV はテトラクロロエチレンで A 社製の水準が B 社製の水準に比べて有意に小さかったが、他の物質では同様の傾向は見られなかった。低温濃縮装置の動作条件（1 回の測定の試料導入力、除湿条件、クライオフォーカス冷却濃縮及び加熱脱着温度）に関しては、平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。

GC カラム内径は約 73% が 0.25 mm、27% が 0.32 mm、カラム長さは約 3% が 30 m、97% が 60 m、膜厚は 0.5 μm 以下が約 3%、1 μm が約 57%、1.4 μm が約 34%、1.8 μm 以上が約 5% だった。カラムサイズについての検定で有意差が認められたのは、テトラクロロエチレンの室間精度 CV でカラム内径 0.25 mm < 0.32 mm、テトラクロロエチレンの平均値でカラム膜厚 1 μm < 1.8 μm 、1.4 μm < 1.8 μm で、物質間で共通する傾向は認められなかった。

GC 条件の昇温プログラムの初期温度、最終到達温度、キャリアーガス流量について平均値及び室間精度 CV の検定を行った。これらの条件に関して有意差が認められたのは、キャリアーガス流量で、ジクロロメタンの室間精度 CV が 1 mL/min 未満 (標本数 $n=3$) < 1 mL/min 以上 1.5 mL/min 未満 ($n=37$)、1 mL/min 未満 ($n=3$) < 2 mL/min 以上 ($n=6$)、トルエンの平均値が 1 mL/min 以上 1.5 mL/min 未満 ($n=38$) < 1.5 mL/min 以上 2 mL/min 未満 ($n=12$) だった。ジクロロメタンの検定結果については、一方の水準の標本数が少なかった影響が疑われる。他の物質と異なったトルエンの検定結果については合理的に説明することができなかった。

MS 条件に関しては、機器メーカー、型式（質量分離方法）、イオン検出法、定量イオン m/z の違いと平均値及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。

標準ガス及び内標準ガスの調製に関しては、標準ガス調製（希釈）方法、標準原ガスメーカー、標準原ガス保存期間、検量線作成用標準ガス保存期間、内標準ガスメーカー、内標準原ガス保存期間、検量線作成用内標準ガス保存期間の違いと平均濃度及び室間精度 CV について検定した。標準ガス調製方法は、圧希釈が 50%、次いで容量比混合と圧希釈の組み合わせが約 30%、容量比混合が約 15%、流量比混合と圧希釈の組み合わせが約 5%、流量非混合のみが 1 回答（約 2%）であり、クロロエチレンにおいて圧希釈の平均値が流量比混合と圧希釈の組み合わせに比べて有意に低かった。有意差は認められなかったが、同様の傾向が他 4 種の詳細項目においても見られた。この検定結果は、流量比混合と圧希釈の組み合わせの回答数が 3 又は 4 と少なかったことの影響が疑われる。標準原ガス保存期間の違いによる平均値及び室間精度 CV の有意差は認められなかったが、1 年以上の回答が 2 割程度あった。標準原ガスメーカーの濃度保証期限を確認して、それを超過して使用しないよう心がけてほしい。テトラクロロエチレンで内標準ガスの保存期間の違いで室間精度 CV に有意差が認められたが、内標準ガスの保存期間が分析精度に影響する機作は想定できないので、この検定結果は偶然と考えられる。

内標準物質は、クロロエチレン、ジクロロメタン、ベンゼンでトルエン- d_8 を 70% 強、フルオロベンゼンを約 25%、ペンタン- d_{12} を 2~4% 使用、テトラクロロエチレンでトルエン- d_8 を 90% 弱、フルオロベンゼンを 10% 強使用していた。容器採取-GC/MS 法においては、測定対象物質と蒸気圧が近く低温濃縮装置内での物質挙動（トラップ管充填剤への吸着と脱着）が類似

し、GC 保持時間が近く MS の感度変動の影響を同様に受ける可能性が高い内標準物質が補正効果をより効果的に発揮すると考えられる。この意味で、クロロエチレン、ジクロロメタンは、ペンタン- d_{12} が、ベンゼンはフルオロベンゼンが、テトラクロロエチレンとトルエン- d_8 が内標準物質として最適と言えるが、室間精度 CV の有意差が認められたのは、テトラクロロエチレンのトルエン- d_8 > フルオロベンゼンのみで、この検定結果を合理的に説明することはできなかった。

空試験応答値/試料応答値で設けた水準と平均値及び室間精度 CV の検定では、トルエンの平均値が 0.05 以上 0.1 未満 < 0.1 以上、ベンゼンの平均値が 0.01 以上 0.02 未満 > 0.1 以上で有意差が見られた。本調査では、空試験応答値レベルが高いことが分析精度に及ぼす明瞭な悪影響を検出することはできなかったが、空試験応答値/試料応答値が 0.1 以上の回答数はクロロエチレンとジクロロメタンで 1 (全体の 2%弱)、テトラクロロエチレン 4 (全体の 6%)、トルエンで 3 (全体の 4.5%)、ベンゼンで 16 (全体の 25%) であり、測定対象物質間で違いがみられた。物質毎に許容する空試験応答値、それを超過して検出された場合の対応措置を SOPs において規定しておくことが必要だろう。

定量に用いた検量線の位置 (指標は検量線用標準ガス最高濃度と配布試料の応答値の比) で設けた水準の平均値と室間精度 CV に関して、テトラクロロエチレンにおいて 0.1 以上 0.2 未満の室間精度 CV が 9.09%、0.5 以上 1.0 未満の 35.1% で有意差が見られた。他の測定対象物質では、有意差は認められなかった。検量線の不確かさは検量線の間濃度付近で最小になる傾向があるので、テトラクロロエチレンで認められ、他の測定対象物質で認められなかった室間精度 CV の有意差について、合理的に説明することはできなかった。

(d) 総括評価・今後の課題

回答数が相対的に少なかった四塩化炭素は、オゾン層破壊特定物質として環境モニタリングが全国的に実施され、バックグラウンドレベルが安定していることから、容器採取-GC/MS 法の試料採取工程を含めた精度管理物質として有効である。四塩化炭素の測定は、購入する標準原ガスの種類を四塩化炭素が含まれるものに変え、GC/MS 条件を変更すれば可能になるので、四塩化炭素の分析が普及することを期待したい。

本調査を含めた調査結果を勘案すると、容器採取-GC/MS 法による有害大気汚染物質分析の室間精度 CV の目標をクロロエチレン、ジクロロメタン、ベンゼン、トルエンの 15%前後とするのが現実的と考える。本調査で 20%を超過したテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,3-ブタジエン及び四塩化炭素について分析精度悪化の要因を特定できなかったこともあり、Z スコアが比較的大きかった分析機関において要因解明の研究が実施され、その結果が分析機関間で共有されること (学会での発表等) を期待する。

筆者の分析経験からは、キャニスターからの回収率を確認し、有害大気汚染物質等測定方法マニュアル (令和 6 年 3 月改訂) で要求されている回収率 80%以上より厳しい 90%以上のキャニスターを用いる、定量に用いる検量線の位置が検量点の乖離率が±15%以内になるように検量線濃度範囲を見なおすが、室間精度を小さくするのに効果があると推測する。

本調査では室間精度 CV が 20%を超過した項目、過去の調査において 20%を超過していたクロロエチレン (平成 30 年調査 26.6%)、これまでの調査で 20%を超過していたアクリロニトリル (平成 26 年調査 22.5%) について継続して精度管理調査が必要と考える。