

# 令和6年度環境測定分析統一精度管理調査結果（概要版）

この調査結果（概要版）は、調査結果（本編）の概要をまとめたものです。

## <結果概要>

### （１）調査参加機関数等

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

\*: 令和元年度より機関名を伏せた上でZ-スコアを結果報告書（資料編）に併記することとしており、Z-スコア記載希望数は内数。

### （２）共通試料１（模擬排水試料：一般項目等）

#### 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 (%)					
全燐	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

#### 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	
全燐	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≠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

### 1) 全燐

外れ値等棄却後の 392 回答の平均値は 11.9 mg/L (添加濃度 12.2 mg/L)、室間精度 CV は 2.80%であり、ばらつきは非常に小さく、全体として良好な結果であった。

Grubbs 検定で棄却された回答については、希釈倍率に関する計算間違いがその原因と推定された。日常の業務で全燐濃度が比較的低い試料を扱っている機関においては、希釈操作に慣れておらず、計算間違いが生じてしまったものと考えられた。室内精度 CV が 10%をやや超えた回答については、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。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

外れ値等棄却後の 377 回答の平均値は 12.8 mg/L (添加濃度 12.9 mg/L)、室間精度 CV は 4.90%であり、ばらつきは小さく、全体として良好な結果であった。

外れ値となった主な原因として、ICP 発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等であった。一方、メチレンブルー吸光光度法は回答率が非常に低いが、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。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。ほう素の化学形態や共存物質等の試料に関する情報を整理したうえで、JIS 等を参考にして適切な前処理及び測定を行うように留意すべきである。

### 3) カドミウム、鉛、鉄

カドミウムの外れ値等棄却後の 403 回答の平均値は 0.0225 mg/L (添加濃度 0.0240 mg/L)、室間精度 CV は 7.35%と小さく、全体として良好な結果であった。

鉛の外れ値等棄却後の 390 回答の平均値は 0.0508 mg/L (添加濃度 0.0530 mg/L)、室間精度 CV は 7.51%と小さく、全体として良好な結果であった。

鉄の外れ値等棄却後の 394 回答の平均値は 1.16 mg/L (添加濃度 1.20 mg/L)、室間精度 CV は 6.97%と小さく、全体として良好な結果であった。

外れ値となった原因の多くが、測定結果の転記ミス、単位間違い、希釈率の計算間違い等、不適切なデータの取り扱いであった。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べきである。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。本年度の共通試料は、夾雑物質としてカルシウムが 1000 mg/L 含まれており、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、特に鉛においてその影響が顕著であった。いずれの物質においても、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である。

### （３）共通試料２（模擬水質試料：農薬）

#### 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 ( $\mu\text{g/L}$ )	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g/L}$ )	最大値 ( $\mu\text{g/L}$ )	中央値 ( $\mu\text{g/L}$ )	添加濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	基準値等 ( $\text{mg/L}$ )
			SD ( $\mu\text{g/L}$ )	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。

#### 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

シマジンの外れ値等棄却後の 270 回答の平均値は 1.46  $\mu\text{g/L}$ （添加濃度 1.50  $\mu\text{g/L}$ ）、室間精度 CV は 18.0% となった。室間精度 CV は直近の過去の調査と比較して若干大きい値となったが、原因は不明である。

チオベンカルブの外れ値等棄却後の 266 回答の平均値は 12.1  $\mu\text{g/L}$ （添加濃度 14.0  $\mu\text{g/L}$ ）、室間精度 CV は 17.6% となった。室間精度 CV は過去の調査と比較して小さい値となった。

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、この傾向は例年と同様であった。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。

液体クロマトグラフ質量分析法を選択して分析した回答も少数ではあるが存在した。回答数が少ないため調査結果からガスクロマトグラフ質量分析法との分析精度の違いを評価することは難しいが、前処理を行った場合は平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

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。こちらも回答数が少ないため、調査結果から分析精度の違いを評価することは難しいが、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。

#### (4) 共通試料 3 (模擬大気試料：揮発性有機化合物)

##### 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。

##### 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

クロロエチレンの外れ値等棄却後の 58 回答の平均値は  $0.122 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 13.6% となった。

ジクロロメタンの外れ値等棄却後の 64 回答の平均値は  $1.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 13.6% となった。

テトラクロロエチレンの外れ値等棄却後の 64 回答の平均値は  $0.329 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 21.3%となった。

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

ベンゼンの外れ値等棄却後の 64 回答の平均値は  $0.651 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 16.4%となった。5 つの詳細項目全てにおいて、室間精度 CV は過去の調査と同等程度であり、大きな変化はなかった。

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、内標準の応答値が共通試料で低いといった事例が見られた。

容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法において、キャニスターによっては特定の項目の回収率が低下する場合があるため、個々のキャニスターからの回収率を確認し、回収率が 90%以上のキャニスターのみを分析に用いることを推奨する。また定量においては、用いる検量線の位置が検量点の乖離率が  $\pm 15\%$ 以内になるように検量線濃度範囲を見なおすことを推奨する。

本調査で室間精度 CV が 20%を超過した項目、本調査では 15%前後だったが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 年調査室間精度 CV 26.6%）並びに今回対象としなかったがこれまでの調査で 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。

## <調査試料情報>

### (1) 基本精度管理調査

- ・共通試料 1 (模擬排水試料：一般項目等)

対象項目 (5 項目)：全磷、ほう素、カドミウム、鉛、鉄

### (2) 高等精度管理調査

- ・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) 共通試料の調製及び添加濃度

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)	6.00 mg/L 70.0 mg/L (12.2 mg/L)	
		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 80.0 mg/L (12.9 mg/L)	
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 0.1mol/L	共存物質
共通 試料 2	模擬水質試料 (1000 倍希釈後の 濃度を示す)	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