

令和7年度
環境測定分析統一精度管理調査結果
(本編)

令和8年3月

環境省水・大気環境局環境管理課

目次

第1章 調査の概要	1
1. 調査の目的等	1
2. 調査試料及び対象項目の概要	1
(1) 基本精度管理調査	1
(2) 調査の経過	2
(3) 手順	2
3. 分析の概要	2
(1) 試料及び分析対象項目	2
(2) 試料の調製方法等	3
(3) 分析方法	4
(4) 測定回数	5
(5) 分析結果等の回答方法	5
4. 参加機関数と回答機関数	5
5. 外れ値等に関する調査	6
6. その他	7
第2章 調査結果の概要	8
1. 統計結果	8
(1) はじめに	8
(2) 外れ値等の棄却	9
(3) 統計量	10
(4) ヒストグラム	12
(5) 解析結果	13
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)	20
(1) BOD	20
(2) COD	27
(3) TOC	33
2. 2 共通試料2 (模擬排ガス吸収液試料：塩化水素等)	36
(1) 塩化水素	36
(2) ふっ素化合物	41
2. 3 共通試料3 (ばいじん試料 (溶出試験)：金属元素等)	46
(1) 六価クロム	46
(2) 鉛	53
(3) セレン	60

(4) 全クロム	66
(5) 共通試料3 (ばいじん試料) のまとめ.....	71

第1章 調査の概要

1. 調査の目的等

本調査は、環境測定分析の精度の確認、向上及び信頼性の確保に資することを目的として、昭和50年度より長期にわたり継続的に実施している。近年では、500前後の分析機関が参加する我が国でも最大規模の調査となっている。

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、環境省ホームページ（精度管理調査紹介部分）（<https://www.env.go.jp/air/tech/control/index.html>）において、「調査結果報告書」等の環境測定分析の精度向上に資する情報などを提供している。

2. 調査試料及び対象項目の概要

調査試料については、環境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3試料とした。

- ・ 共通試料1（模擬排水試料：一般項目）
BOD、COD、TOCの3項目を調査対象とした。

- ・共通試料2（模擬排水ガス吸収液試料：塩化水素等）
塩化水素、ふっ素化合物の2項目を調査対象とした。
- ・共通試料3（ばいじん試料：金属元素等）
六価クロム、鉛、セレン、全クロムの4項目を調査対象とした。

（2）調査の経過

- | | |
|---------------------------|------------------|
| ・調査計画の立案 | 令和7年 4月 |
| ・実施方法の検討 | 令和7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7年 4～6月 |
| ・調査への参加機関募集 | 令和7年 5月9日～6月10日 |
| ・共通試料及び実施要領等の送付 | 令和7年 7月 1日 |
| ・分析結果報告の提出期限（括弧内は用紙による期限） | 令和7年 8月 6日 |
| ・調査結果の考察 | 令和7年 8月～12月 |
| ・外れ値に関するアンケート調査 | 令和7年 9月 2日～9月13日 |
| ・調査結果（中間報告）の公表 | 令和7年12月12日 |
| ・調査結果のとりまとめ | 令和7年10月～12月 |
| ・調査結果報告書の公表 | 令和8年 3月 |

（3）手順

- ・対象機関に調査への参加を募る。
- ・参加の連絡があった対象機関（参加機関）に対象試料及び関係文書・用紙（実施要領等）を送付する。この際、分析対象項目の濃度は参加機関に示さない。
- ・参加機関が対象試料について分析対象項目の測定を行う。
- ・参加機関が分析結果及び関連する情報を報告する。
- ・環境測定分析検討会において解析・検討を行う。
- ・調査結果を取りまとめ、参加機関に報告書を送付する。
- ・調査結果は、翌年度に調査結果説明会を実施しフィードバックを行い、地方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（一般項目分析用）

試料中のBOD、COD、TOCの3項目を測定対象とした。参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

b. 模擬排水ガス吸収液試料（塩化水素等分析用）

試料中の塩化水素、ふっ素化合物の2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。

c. ばいじん試料（金属元素等分析用）

試料中の六価クロム、の2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) 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)

D(+)-グルコース、グリシン、亜硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、塩化アンモニウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化し、1000 mL 褐色ガラス製瓶に約 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 (模擬排ガス吸収液試料：塩化水素等)

塩化ナトリウム、ふっ化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、水酸化ナト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。

3) 共通試料 3 (ばいじん試料：金属元素等)

廃棄物の処理施設において、ばいじんを採取し、30℃を超えない温度で風乾し夾雑物を除去した。その後、100 メッシュのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化して、ポリエチレン製瓶に約 160 g 入れ、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	模擬排水試料	D(+)-グルコース グリシン 亜硝酸ナトリウム 硝酸カリウム 塩化アンモニウム	300 mg/L 50.0 mg/L 4.90 mg/L 72.0 mg/L 45.8 mg/L	共存物質
共通試料 2	模擬排ガス吸収液試料	塩化ナトリウム (塩化水素として) ふっ化ナトリウム (ふっ化物イオンとして) 硫酸ナトリウム 硝酸カリウム 水酸化ナトリウム	7.70 mg/L 4.80 mg/L 2.70 mg/L 1.22 mg/L 100 mg/L 100 mg/L 4000 mg/L	共存物質
共通試料 3	ばいじん試料	六価クロム 鉛 セレン 全クロム	含まれている濃度	

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 BOD(1.64%)、COD(0.738%)、TOC(1.35%) 共通試料 2 では塩化水素(0.506%)、ふっ素化合物(1.76%)であった。共通試料 3 では六価クロム(1.15%)、鉛(3.38%)、セレン(6.45%)、全クロム(2.42%)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）については、環境庁告示第64号（最終改定令和6年）に定める方法とした。TOCについては、JIS K 0102-1（工業用水・工場排水試験方法―第1部：一般理化学試験方法）に定める方法とした。

共通試料2（模擬排ガス吸収液試料中の塩化水素等）については、大気汚染防止法施行規則に定める方法とした。

共通試料3（ばいじん中の金属元素等）については、環境庁告示第13号（最終改定令和7年）に定める方法とした。ただし、六価クロムについては、JIS K 0102 65.2.7または、JIS K 0102-3 24.3.7に規定する方法も可とした。

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）に関する分析方法の概要

分析方法	BOD	COD	TOC
滴定法		○	
よう素滴定法	○		
ミラー変法	○		
隔膜電極法	○		
光学式センサ法	○		
燃焼酸化-赤外線式TOC分析法			○1
燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法			○1

○：環境庁告示第64号に定める方法
○1：JIS K 0102-1に定める方法

表1-3-3(2) 共通試料2（模擬排ガス吸収液試料：塩化水素等）に関する分析方法の概要

分析方法	塩化水素	ふっ素化合物
イオンクロマトグラフ法	○	○
硝酸銀滴定法	○	
ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法		○
イオン電極法		○

○：大気汚染防止法施行規則に定める方法

表1-3-3(3) 共通試料3（ばいじん試料（溶出試験）：金属元素等）に関する分析方法の概要

分析方法	六価クロム	鉛	セレン	全クロム
ジフェニルカルバジド吸光光度法	○*			○
フレイム原子吸光法	○**	○		○
電気加熱原子吸光法	○**	○		○
ICP発光分光分析法	○**	○		○
ICP質量分析法	○**	○	○	○
LC-ICP質量分析法	○1			
3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法			○	
水素化物発生原子吸光法			○	
水素化物発生ICP発光分光分析法			○	

○：環境庁告示第13号に定める方法

*：別表第一に掲げる方法

**：JIS K 0102に定める方法。添加回収試験において回収率が80パーセント以上120パーセント以下

であるときに限る。
 ○1: JIS K 0102 65.2.7または、JIS K 0102-3 24.3.7に規定する方法

表1-3-3(4) 各項目の基準値等

項目	基準値等	分析方法
共通試料1 (模擬排水試料) BOD COD	160 mg/L(日間平均 120 mg/L) (一般排水基準) 160 mg/L(日間平均 120 mg/L) (一般排水基準)	環境庁告示第 64 号に定める方法
TOC	3 mg/L (水道水質基準)	JIS K 0102-1 に定める方法
共通試料2 (模擬排ガス吸収液試料) 塩化水素 ふっ素化合物	80~700 mg/Nm ³ (排出基準) 1.0~20 mg/Nm ³ (排出基準)	大気汚染防止法施行規則に定める方法
共通試料3 (ばいじん試料) 六価クロム 鉛 セレン 全クロム	1.5 mg/L (産廃埋立判定基準) 0.3 mg/L (産廃埋立判定基準) 0.3 mg/L (産廃埋立判定基準) —	環境庁告示第 13 号に定める方法

(4) 測定回数

基本精度管理調査(共通試料1、共通試料2及び共通試料3)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。

(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、指定の Web サイト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(都道府県及び市)、民間機関、大学、独立行政法人等である。あらかじめ本調査への参加の意志を対象機関に確認し、共通試料を送付した機関(参加機関)は513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509、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	66	(65)	65	98.5
	市	61	(61)	61	100
民間機関		386	(368)	383	99.2
合計		513	(494)	509	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)		共通試料 2 (模擬排ガス 吸収液試料：塩化水素等)		共通試料 3 (ばいじん 試料：金属元素等)	
区分		参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数
公的 機関	都道府県	64	63	22	22	19	19
	市	61	61	5	4	15	15
民間機関		357	353	206	196	245	236
合計		482	477	233	222	279	270

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みばらつきの程度を示す。

室内精度 CV (%) = 個々の機関の 3 回の併行測定の結果の標準偏差 (SD) ÷ 3 回の併行測定の結果の平均値 × 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 (%) = 全機関の結果の標準偏差 (SD) ÷ 全機関の結果の平均値 × 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)	BOD	6	5(83)
	COD	8	8(100)
	TOC	8	7(88)
	計	22	20(91)
共通試料 2 (模擬排ガス吸収液試料)	塩化水素	17	16(94)
	ふっ素化合物	8	7(88)
	計	25	23(92)
共通試料 3 (ばいじん試料)	六価クロム	28	26(93)
	鉛	7	7(100)
	セレン	10	10(100)
	全クロム	9	9(100)
	計	54	52(96)

*: 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

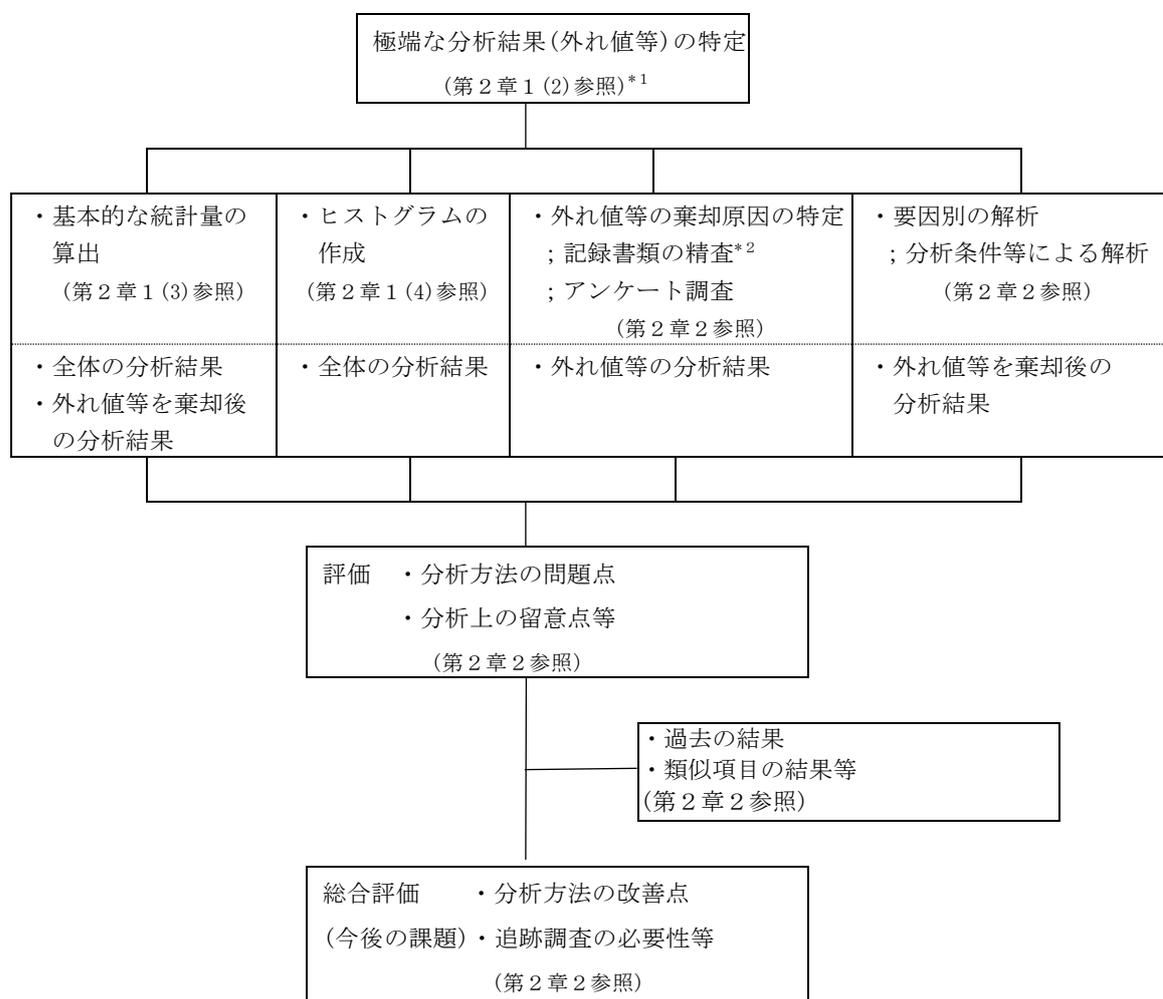
(1) はじめに

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、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、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≠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、 $\text{棄却率}(\%) = (\text{棄却数} \div \text{回答数}) \times 100$ で表す。

(注1)「ND」は、「検出されない」を示す。

(注2)「Grubbs の検定」は、分析結果に関する数値的な外れ値の検定方法である。JIS Z 8402 及び ISO 5725 に規定されている一般的な方法である。

(注3)室内精度に関する外れ値の検定については、JIS Z 8402 では室内の精度(分散)を Cochran 検定する方法となっているが、これまでの検討では本調査への適用には問題があり、室間精度を利用する方法としている。なお、検討の経緯やその結果等については、平成 21 年度報告書(本編)第2章 3. 参考 に示している。

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

分析項目	回答数 *1	棄却数*1					計	棄却率 (%)
		N≠3	ND	Grubbs 小	Grubbs 大	室内精度*2		
BOD	397	1	0	1	3	2(0)	7	1.8
COD	455	0	0	1	4	4(1)	8	1.8
TOC	263	1	0	4	3	1(0)	9	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

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)
BOD	95.7	357	15.2	226
COD	158	214	3.90	186
TOC	116	155	3.88	135

表 2-1-2(3) 外れ値等により棄却した回答数（共通試料 2：模擬排ガス吸収液試料）

分析項目	回答数*1	棄却数						棄却率 (%)
		N≠3	ND	Grubbs 小	Grubbs 大	室内精度*1	計	
塩化水素	210	0	0	9	7	1(0)	17	8.1
ふっ素化合物	185	0	0	2	4	2(0)	8	4.3

*2: () 内は Grubbs の検定においても棄却された数を示す

表 2-1-2(4) 棄却限界値（共通試料 2：模擬排ガス吸収液試料）

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)
塩化水素	4.06	5.44	4.05	4.75
ふっ素化合物	0.761	1.49	8.90	1.13

表 2-1-2(5) 外れ値等により棄却した回答数（共通試料 3：ばいじん試料）

分析項目	回答数*1	棄却数						棄却率 (%)
		N≠3	ND	Grubbs 小	Grubbs 大	室内精度*1	計	
六価クロム	242	0	0	19	3	6(0)	28	12
鉛	246	0	0	3	3	1(0)	7	2.9
セレン	242	0	0	3	6	2(1)	10	4.1
全クロム	247	0	0	4	1	4(0)	9	3.6

*1: () 内は Grubbs の検定においても棄却された数を示す

表 2-1-2(6) 棄却限界値（共通試料 3：ばいじん試料）

分析項目	Grubbs の検定		室内精度	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 CV (%)	外れ値等棄却後の平均値 (mg/L)
六価クロム	1.51	2.64	7.43	2.08
鉛	0.675	5.88	21.5	3.28
セレン	0.0132	0.0383	13.4	0.0258
全クロム	1.48	2.78	8.30	2.13

(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、及び添加値 (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。

また、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。

統計量は棄却後のものであり、棄却は、Grubbs の検定の棄却によるものとし、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、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）

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(%)					
BOD	390	226	34.4	15.2	128	354	229	—	160 (日間平均 120) (一般排水基準)
COD	447	186	7.26	3.90	163	213	185	—	160 (日間平均 120) (一般排水基準)
TOC	254	135	5.26	3.88	118	153	135	136	3 (水道水質基準)

(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
BOD	3	390	0	13.1	1.82	2.64
COD	3	447	0	3.91	0.571	0.771
TOC	3	254	0	3.67	0.444	0.762

表 2-1-3(2) 平均値及び精度等（共通試料 2：模擬排ガス吸収液試料）

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	添加濃度 (mg/L)	基準値等 (mg/Nm ³)
			SD(mg/L)	CV(%)					
塩化水素	193	4.75	0.192	4.05	4.18	5.31	4.76	4.80	80~700 (排出基準)
ふっ素化合物	177	1.13	0.100	8.90	0.769	1.37	1.14	1.22	1.0~20 (排出基準)

(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
塩化水素	3	193	0	3.32	0.369	0.614
ふっ素化合物	3	177	0	7.92	0.981	1.48

表 2-1-3(3) 平均値及び精度等（共通試料 3：ばいじん試料）

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	添加濃度 (mg/L)	基準値等 (mg/L)
			SD(mg/L)	CV(%)					
六価クロム	214	2.08	0.155	7.43	1.58	2.61	2.10	—	1.5(産廃埋立判定基準)
鉛	239	3.28	0.707	21.5	0.920	5.65	3.32	—	0.3(産廃埋立判定基準)
セレン	232	0.0258	0.00344	13.3	0.0134	0.0377	0.0256	—	0.3(産廃埋立判定基準)
全クロム	238	2.13	0.177	8.30	1.58	2.59	2.15	—	—

(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
六価クロム	3	214	0	6.64	1.08	1.46
鉛	3	239	0	21.5	2.40	3.33
セレン	3	232	0	12.1	1.71	2.33
全クロム	3	238	0	6.39	1.14	1.51

(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）及び「n≠3」のもの（前記（2）参照）を除いた。

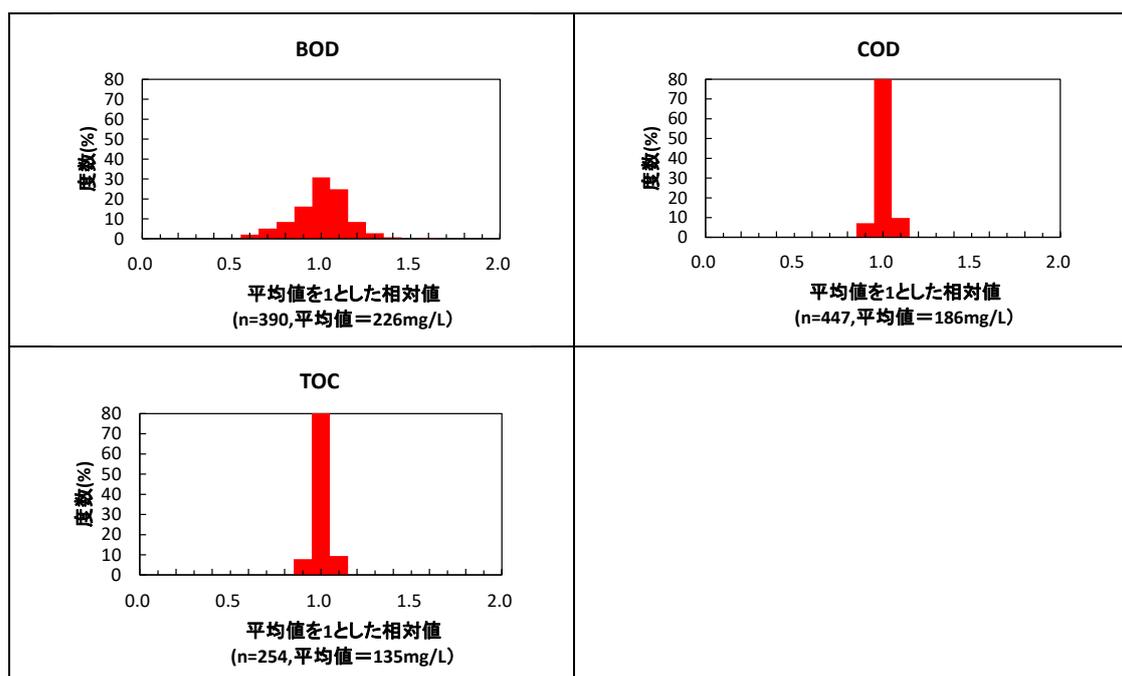


図 2-1-4(1) 共通試料1（模擬排水試料：一般項等）に関するヒストグラム

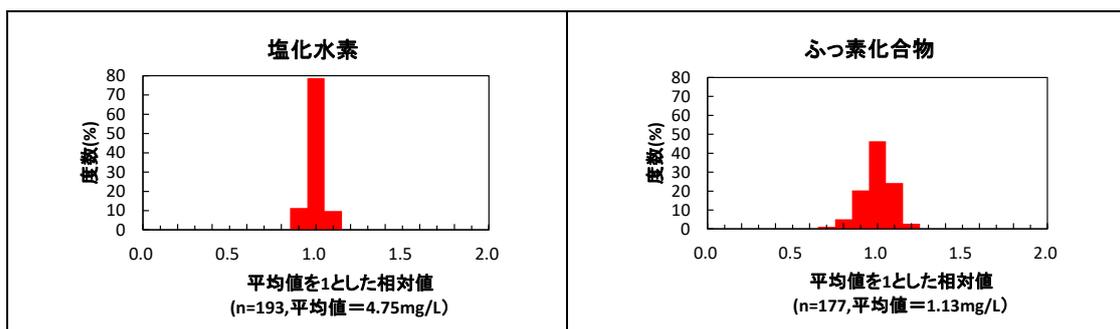


図 2-1-4(2) 共通試料 2 (模擬排ガス吸収液試料：塩化水素等) に関するヒストグラム

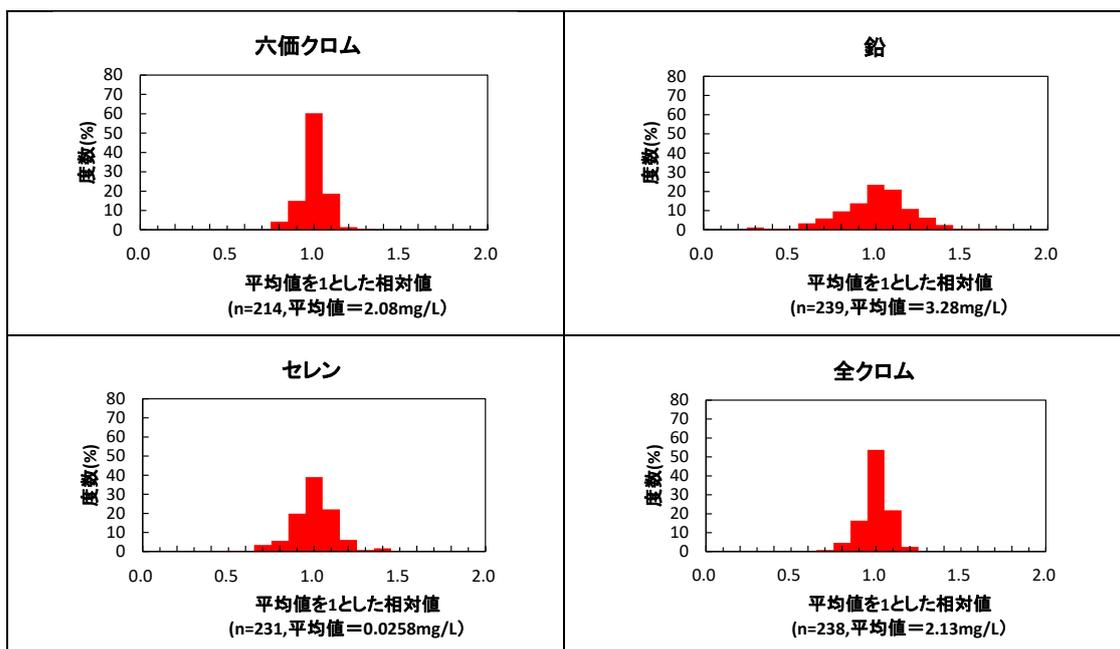


図 2-1-4(3) 共通試料 3 (ばいじん試料：金属元素等) に関するヒストグラム

(5) 解析結果

試料・分析項目ごとに、分析方法別の回答数及び分析方法に関する解析結果を示した。

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

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. JIS K 0102 の 21 の方法 (手分析)	260	1	0	0	2	1(0)	4
2. JIS K 0102 の 21 の方法 (自動分析)	137	0	0	1	1	1(0)	3

*: () 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) : BOD)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV (%)
1. JIS K 0102 の 21 の方法 (手分析)	256	224	34.9	15.6
2. JIS K 0102 の 21 の方法 (自動分析)	134	231	33.0	14.3

(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

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

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. 下水 (家庭下水、下水排水 (処理水) 又はその上澄み液等)	0	0	0	0	0(0)	0	59
2. 排水処理でのばつき槽水又はその上澄み液等	0	0	0	0	0(0)	0	11
3. 河川水	1	0	0	1	0(0)	2	96
4. 湖沼水	0	0	0	0	0(0)	0	3
5. 土壌抽出液 (土壌と水)	0	0	0	0	0(0)	0	2
6. 市販品の植種菌剤を用いて調製	0	0	0	2	2(0)	4	203
7. その他	0	0	1	0	0(0)	1	19

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

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

植種希釈水の調製-植種希釈水の調製に 用いた植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV(%)
1. 下水（家庭下水、下水排水（処理水）又はその上澄み液等）	58	233	26.4	11.3
2. 排水処理でのばっき槽水又はその上澄み液等	11	201	27.5	13.7
3. 河川水	94	242	32.8	13.6
4. 湖沼水	3	205	17.0	8.30
5. 土壌抽出液（土壌と水）	2	258	-	-
6. 市販品の植種菌剤を用いて調製	199	219	35.3	16.1
7. その他	18	223	30.7	13.8

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

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

溶存酸素 (DO) の測定-測定方法	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. よう素滴定法（ウインクラー・アジ化ナトリウム変法）	40	0	0	0	0	0(0)	0
2. 隔膜電極法	294	0	0	1	1	2(0)	4
3. 光学式センサ法	61	1	0	0	2	0(0)	3

*: () 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）：BOD）

溶存酸素 (DO) の測定-測定方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV(%)
1. よう素滴定法（ウインクラー・アジ化ナトリウム変法）	40	212	38.6	18.2
2. 隔膜電極法	290	229	32.7	14.3
3. 光学式センサ法	58	225	36.8	16.3

(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、

2-1-5(4-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬排水）：COD）

分析方法	回答数	n≠3	ND	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい 値	大きい 値		
1. 滴定法（手動）	417	0	0	1	4	3(1)	7
2. 滴定法（自動）	37	0	0	0	0	1(0)	1

*: () 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) : COD)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV(%)
1. 滴定法 (手動)	410	186	7.43	3.99
2. 滴定法 (自動)	36	185	4.93	2.67

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

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

分析方法	回答数	n≠3	ND	Grubbs		室内精度大きい値*	計
				小さい値	大きい値		
1. 燃焼酸化-赤外線式 TOC 分析法	112	1	0	2	0	0(0)	3
2. 燃焼酸化-赤外線式 TOC 自動計測法	146	0	0	2	3	1(0)	6
3. その他	5	0	0	0	0	0(0)	0

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

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

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV(%)
1. 燃焼酸化-赤外線式 TOC 分析法	109	135	5.59	4.14
2. 燃焼酸化-赤外線式 TOC 自動計測法	140	136	4.88	3.60
3. その他	5	140	7.37	5.28

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

(b) 共通試料 2 (模擬排ガス吸収液試料 : 塩化水素等)

表 2-1-5(6-1) 分析方法別回答数 (共通試料 2 (模擬排ガス吸収液) : 塩化水素)

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. イオンクロマトグラフ法	208	0	0	9	6	1(0)	16
2. 硝酸銀滴定法	1	0	0	0	1	0(0)	1

表 2-1-5(6-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 2 (模擬排ガス吸収液) : 塩化水素)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV(%)
1. イオンクロマトグラフ法	192	4.75	0.191	4.02

表 2-1-5(7-1) 分析方法別回答数 (共通試料 2 (模擬排ガス吸収液) : ふっ素化合物)

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. ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	80	0	0	1	4	0(0)	5
2. イオン電極法	1	0	0	0	0	0(0)	0
3. イオンクロマトグラフ法	101	0	0	1	0	2(0)	3
4. その他	3	0	0	0	0	0(0)	0

表 2-1-5(7-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 2 (模擬排ガス吸収液) : ふっ素化合物)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV(%)
1. ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	75	1.10	0.0931	8.49
2. イオン電極法	1	1.01	-	-
3. イオンクロマトグラフ法	98	1.15	0.100	8.68
4. その他	3	1.19	0.0541	4.55

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

(c) 共通試料 3 (ばいじん試料 : 金属元素等)

表 2-1-5(8-1) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (ばいじん) : 六価クロム)

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. ジフェニルカルバジド吸光光度法	204	0	0	14	2	5(0)	21
2. フレーム原子吸光法	1	0	0	1	0	0(0)	1
3. 電気加熱原子吸光法	1	0	0	0	0	0(0)	0
4. ICP 発光分光分析法	17	0	0	2	0	0(0)	2
5. ICP 質量分析法	18	0	0	2	1	1(0)	4
6. LC-ICP 質量分析法	1	0	0	0	0	0(0)	0

表 2-1-5(8-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 3 (ばいじん) : 六価クロム)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV(%)
1. ジフェニルカルバジド吸光光度法	183	2.11	0.134	6.37
2. フレーム原子吸光法	0	-	-	-
3. 電気加熱原子吸光法	1	2.00	-	-
4. ICP 発光分光分析法	15	1.86	0.117	6.30
5. ICP 質量分析法	14	1.92	0.147	7.68
6. LC-ICP 質量分析法	1	2.22	-	-

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

表 2-1-5(9-1) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (ばいじん) : 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	18	0	0	0	0	0(0)	0
2. 電気加熱原子吸光法	4	0	0	0	0	0(0)	0
3. ICP 発光分光分析法	68	0	0	1	1	1(0)	3
4. ICP 質量分析法	155	0	0	2	2	0(0)	4

表 2-1-5(9-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 3 (ばいじん) : 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	18	3.30	0.858	26.0
2. 電気加熱原子吸光法	4	3.49	1.52	43.5
3. ICP 発光分光分析法	65	3.28	0.623	19.0
4. ICP 質量分析法	151	3.28	0.705	21.5

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

表 2-1-5(8-1) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (ばいじん) : セレン)

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. 3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法	0	0	0	0	0	0(0)	0
2. 水素化物発生原子吸光法	47	0	0	1	1	0(0)	2
3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法	37	0	0	1	0	1(0)	2
4. ICP 質量分析法	158	0	0	1	5	1(1)	6

表 2-1-5(8-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 3 (ばいじん) : セレン)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV(%)
1. 3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法	0	-	-	-
2. 水素化物発生原子吸光法	45	0.0243	0.00416	17.1
3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法	35	0.0240	0.00250	10.4
4. ICP 質量分析法	152	0.0266	0.00309	11.6

(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に見られる (危険率 5%)。
平均値の差 : 2 と 4、3 と 4 精度の違い : 2 と 3、2 と 4

表 2-1-5(9-1) 分析方法別回答数 (共通試料 3 (ばいじん) : 全クロム)

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. ジフェニルカルバジド吸光光度法	5	0	0	0	0	0(0)	0
2. フレーム原子吸光法	4	0	0	0	0	0(0)	0
3. 電気加熱原子吸光法	3	0	0	0	0	0(0)	0
4. ICP 発光分光分析法	80	0	0	3	0	0(0)	3
5. ICP 質量分析法	155	0	0	1	1	4(0)	6

表 2-1-5(9-2) 分析方法に関する解析結果 (共通試料 3 (ばいじん) : 全クロム)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV (%)
1. ジフェニルカルバジド吸光光度法	5	2.22	0.209	9.44
2. フレーム原子吸光法	4	2.03	0.413	20.3
3. 電気加熱原子吸光法	3	2.03	0.322	15.9
4. ICP 発光分光分析法	77	2.11	0.186	8.81
5. ICP 質量分析法	149	2.15	0.159	7.41

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

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)

(1) BOD

(a) 全体的な傾向

回答数は 397 であった。分析回数 3 回未満は 1 回答、ND は 0 回答、Grubbs の検定による外れ値は 4 回答 (小さい値 1 回答、大きい値 3 回答) であった。3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 2 回答であった。外れ値等棄却後の 390 回答の平均値は 226 mg/L、室内精度 CV は 15.2% であった。

外れ値棄却後の分析法は、よう素滴定法が 40 回答、隔膜電極法が 290 回答、光学式センサ法が 58 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 4 回答 (小さい値の 1 回答、大きい値の 3 回答)、室内精度 CV が大きかったものが 2 回答の計 6 回答へのアンケート結果の概要等を表 2-2-1-1(1) に示す。なお、アンケートの回答数は 5 (83%) であった。

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 1 回答については、計算間違いや試料分取量が不適切であったことによるものと考えられた。

Grubbs の検定で大きい値として棄却された 3 回答のうち、2 回答は希釈倍率が不適切であった。また、1 回答は希釈倍率の計算間違いであった。

室内精度 CV が大きいいため棄却された 2 回答は、原因ははっきりしなかった。

表 2-2-1-1(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析法*	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	・P1 の計算間違い ・経験不足によるもの (植種を行う試験は初めてであり、不慣れな部分もあった。また、算出式の理解不足)。	計算間違いや試料分取量が不適切であったことによるものと考えられる。
B	Grubbs 大	3	原因は適切な希釈倍率を選定しなかったためと推測される。本試験では希釈倍率として 2 倍、10 倍、100 倍を選定したが、5 日後の DO 消費率としては 2 倍が 100%、10 倍がほぼ 100%、100 倍が 42% となり、100 倍希釈を回答値とした。一般的に適切な DO 消費率としては 40%~70% とされており、100 倍希釈では 42% とさうじて適切な範囲に入っているが、良好な数値とは言えず、この希釈倍率の選定ミスが分析結果に影響し、外れ値として出てしまったと推測される。	適切な希釈倍率を選択しなかったこと、植種希釈水の調製にあたり、適切な BOD の範囲内で作成できていないことと推察される。混合標準液を用いて、適切な活性度であることを確認することも重要である。
C	Grubbs 大	3	希釈倍数を間違えていた。	希釈倍率の計算間違いであると考えられる。
D	Grubbs 大	2	日常業務では植種や高次希釈段階で分析をすることが少ないため、不慣れな操作でミスをした可能性が考えられる。ただし、グルコース・グルタミン酸混合標準液の測定値は適正な範囲内であり、明確な要因は不明である。	植種希釈水の調製にあたり、適切な BOD の範囲内で作製できていないことと推察される。
E	室内精度大	2	不明	分析条件等から原因ははっきりしなかった。
F	室内精度大	2	(回答無し)	分析条件等から原因ははっきりしなかった。

*:1. よう素滴定法、2. 隔膜電極法、3. 光学式センサ法

(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）

偏り及び室間精度 CV に関する検定は行っていないが、棄却後の平均値は公的機関 222 mg/L、民間機関 228 mg/L とほとんど差はなく、室間精度 CV についても公的機関 17.7%、民間機関 14.3%とほとんど差はなかった。

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

ISO9001～9003・ISO/IEC17025 の認証がある機関とない機関で、平均値及び室間精度 CV に違いはなかった。MLAP の認証がある機関とない機関で、平均値の差がみられた。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの機関で（88.2%以上）行われていた。確認の有無と分析結果との関係を確認したところ、平均値及び室間精度 CV とともに確認の有無で値に違いはなかった。

4) 分析者の経験度（経験年数、年間の分析試料数）

分析者の経験年数、年間の分析試料数については、いずれも 5 水準として検定を行ったところ、経験年数については平均値及び室間精度 CV とともに水準間に一定の傾向は見られなかったが、一方、分析者の年間の分析試料数については、平均値と室間精度 CV に有意な差がみられた。

5) 室内精度

室内測定回数は 3 回であり、室内精度 CV が大きい 2 回答は外れ値として棄却した。外れ値を棄却後での室内精度 CV の最大値は 13.1%になり、室内精度 CV の中央値は 1.82%であった。

6) 試料の受取日及び分析に要した日数

試料の受取日については、7 月 1～4 日がほとんどであり（97.6%）、その後（2%）は少なかった。平均値及び室間精度 CV とともに受取日との間に一定の傾向はみられなかった。

分析日数については、BOD 測定は培養期間が 5 日間となっていることから、5～6 日が最も多かった。平均値及び室間精度 CV とともに分析日数間に違いはみられなかった。

7) 使用した水

蒸留水が最も多く使用され、次に超純水、イオン交換水、逆浸透膜＋イオン交換水の順であった。

8) 分析方法

分析方法は、排水基準に係る検定方法（昭和 49 年環境庁告示第 64 号）に定める方法であり、その方法は JIS K 0102 の 21 に規定されている。BOD は水中好気性微生物によって消費される溶存酸素量であり、その方法では試料を水で希釈して 20℃、5 日間で消費された溶存酸素を測定する。分析結果はこの消費された酸素量（mg/L）で表す。

この分析の一連操作は手分析で 65.6%が行われており、自動分析（試料の希釈、5 日間の培養、溶存酸素の測定等を自動）が 34.3%であった。室間精度 CV では両者に違いが見られなかったが、平均値の差が見られた。さらに、自動測定装置のメーカーを 7 水準に分けたとき、平均値の差及び室内精度 CV の違いが一部の水準に見られた。

9) 植種液

①植種液の種類

今回の試料は試薬を用いて調製した模擬試料であるため、植種を行うことが基本であり、大部分は植種液を使用していた（植種をしていないものは4回答であった）。植種液としては、市販の植種菌製剤から調製したもの（市販品）199回答及び市販品以外（下水、河川水等）185回答が多く、両者を組み合わせたもの（混合物）は1回答と少なかった。

・植種有（市販品）：平均値は219 mg/Lであり、市販品以外や混合物の平均値よりも小さい値であった。市販品には三つあり、その種類はBOD Seed（回答数167）とPOLYSEED-US（回答数30）、EnviroZyme BOD（回答数5）であった。平均値については、両者に違いは見られなかった。

・植種有（市販品以外）：平均値は235 mg/Lであり、市販品の平均値219 mg/Lよりも15 mg/L大きい値であった。市販品以外に、植種液の種類は各種あり、河川水、下水（家庭下水、下水排水等）の適用が多く、他に排水処理でのぼっ気槽水又はその上澄み液、湖沼水、土壌抽出液等の適用があった。それらの種類別の平均値として、河川水、下水、排水処理でのぼっ気槽水又はその上澄み液、湖沼水は201～258 mg/Lであり、市販品の平均値はその範囲内であった。また湖沼水及び土壌抽出水とした回答は少なく、平均値は205及び258 mg/Lであった。

・植種有（混合物、市販品以外と市販品の組み合わせ）：市販品以外と市販品の組み合わせは1回答で平均値は258 mg/Lであり、市販品よりも大きな値であった。

・植種無：平均値は208 mg/Lであり、植種有（市販品、市販品以外、混合品）よりも小さかった。また、室間精度CVは7.87%であり、植種有の室間精度CV（15.2%）よりも小さかった。

②市販品を用いた植種液の調製

植種液については、市販品以外は採取した河川水や下水等を植種液として使用するが、市販品を用いた植種液は市販の植種菌製剤と水を混合して調製する。この市販品を用いた植種液の調製方法に関する解析結果を以下に示す。

植種液の調製に使用された水は、希釈水（pH緩衝液等が添加された水）が183回答と大部分であり、水が少なかった。両者間に分析結果への影響は見られなかった。植種菌製剤と水の混合割合は、1カプセルに対して多くは500～1000 mL（500 mLが多い）の希釈水で行われていた。混合割合と分析結果に一定の傾向は見られなかった。混合液のぼっ気・攪拌は、6回答を除き多くで行われており、1～2時間とした回答が多かった。このぼっ気・攪拌の時間による分析結果への影響は見られなかった。ぼっ気・攪拌後の植種希釈水調製までの時間は、1時間以内が多かった。この時間と分析結果に一定の傾向は見られなかった。

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

③植種液のBOD

植種液のBODの測定は378回答と大部分で行われていた。全体的には植種液のBOD値が大きくなるにつれて平均値が小さくなる傾向であった。

植種液のBOD「1～20」（平均値241 mg/mL）の平均値と、「20～80」（平均値219 mg/L）及

び「80～100」（平均値 220 mg/L）及び「100 以上」（平均値 225 mg/L）との間で平均値の差がみられた。植種液の BOD「20 未満」では市販品以外の回答が多く（市販品 30 回答、市販品以外 122 回答）、BOD「20～80」では同程度の回答（市販品 74 回答、市販品以外 34 回答）、BOD「80 以上」では市販品の回答が多く（市販品 93 回答、市販品以外 24 回答）、このように植種液の BOD 値が大きくなると市販品の比率が多くなり、平均値が小さくなったと考えられる。

④植種希釈水の活性度及び試験操作の確認

植種液を水（希釈液）へ添加して植種希釈水を調製する。微生物が正常な活動をするために植種希釈水の BOD が 0.6～1 mg/L になるように加える。

また JIS に規定されているグルコース - グルタミン酸混合標準液（BOD 220±10 mg/L）の測定を試験操作の確認として推奨されており、この測定を 263 回答で行っており、117 回答で行っていなかった。またこの測定の有無で平均値の差がみられた。

グルコース - グルタミン酸混合標準液は「210～230 mg/L 以下」の回答が最も多く 156 回答（56.3%）であり、「210 mg/L 未満」の回答は 102 回答（36.8%）であり、「230 mg/L を超える」の回答は 19 回答（6.9%）と少なかった。

市販品については、混合標準液の BOD「210～230 mg/L」の範囲にあるものは 73 回答であり、「210 mg/L 未満」の平均値はそれと比べて小さかったが、有意な差となっていなかった。なお、「230 mg/L を超える」回答は 7 回答と少なかった。

市販品以外については、混合標準液の BOD「210～230 mg/L」の範囲にあるもの（83 回答）に比べて、BOD が「210 mg/L 未満」（29 回答）では平均値は小さく有意な差が見られた。なお、「230 mg/L を超える」回答は 12 回答と少なかったが、平均値及び室間精度 CV とも水準「210～230 mg/L」と同程度であった。

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

⑤まとめ（全体をとおして）

植種液には、市販の植種菌製剤から調製したもの（市販品）と市販品以外（河川水、下水等）があり、その平均値は市販品 219 mg/L、市販品以外 235 mg/L であり、両者の差は 15 mg/L（市販品が低値）となっていた。分析結果に影響する事項としては、前記④に示したように「植種希釈水の BOD を 0.6～1 mg/L とする（低濃度は特によくない）」、「試験操作を確認する（混合標準液の BOD は 210～230 mg/L）」が挙げられ、植種希釈水は重要と考えられた。

活性度を確認するための混合標準液には糖類のグルコース及び窒素化合物のグルタミン酸を含んでおり、この確認は糖類と窒素化合物の両方に対応しているため、市販品・市販品以外に関わらず活性度が良好であれば、どちらの植種でも試料における平均値は同一となる。しかし、活性度（混合標準液の BOD が 210～230 mg/L）が良好な回答を取り出してみると、市販品（平均値 237 mg/L）、市販品以外（平均値 244 mg/L）の結果であり、平均値は植種で異なり、その差は有意（市販品が低値）である。このことは、混合標準液と今回の試料中の有機物が異なり、また試料中には無機物も含むことによるとも考えられる。

今回の試料中には BOD に関連する成分として糖類（グルコース）、有機窒素化合物（グリシン）、無機窒素化合物（亜硝酸ナトリウム、硝酸カリウム及び塩化アンモニウム）の 5 物質を含んでいる。各物質の BOD への寄与率（酸化率）は明確ではなく、今回の限られた結果からはいずれの物質により市販品が低値になったかはつきりわからない。複数の物質が関係している可能性も考えられる。

10) 前処理・硝化抑制

前処理としては、JIS では中和処理、残留塩素等の酸化性物質の確認・処理、ばっ気・攪拌の3つが示されている。今回報告された前処理は、多い順にばっ気・攪拌（197 回答）、残留塩素等の酸化性物質の確認・処理（38 回答）、中和処理（37 回答）であった（複数の前処理を行った回答もあった）。分析結果との関係については、何らかの前処理を行った場合と前処理を行わない場合との違いはみられなかった。

硝化抑制はほとんど行っておらず、わずか1回答で行われていた。

11) 希釈段階、溶存酸素消費率、希釈方法

希釈段階については、3、4 段階が 205 回答と多く、1、2 段階が 96 回答、5、6 段階が 67 回答であり、7 段階以上は 19 回答と少なかった。今回 COD が調査項目に入っていたことから、この結果を参考に希釈倍率を決定しており、3、4 段階で行ったところが多かったものと思われる。希釈段数の違いによる分析結果への影響はみられなかった。しかしながら、BOD は適切な溶存酸素消費率の範囲で測定する必要があり、そのためには数段階の希釈を行うことは必須である。なお、適切な溶存酸素消費率は 40~70%であり、ほとんどの回答はこの範囲で BOD 濃度を算出していた。

希釈方法は、有栓形メスシリンダーを使用したところが 208 回答と多く、培養瓶で直接希釈が 52 回答、自動希釈装置が 57 回答、メスフラスコが 43 回答であった。希釈方法の違いにより、平均値では培養瓶で直接希釈と自動希釈との間で、室間精度 CV では有栓形メスシリンダーを使用したところと、自動希釈との間で差がみられた。

12) 培養の方法

培養瓶の容量は大部分が 100 mL 程度であり、150 mL 程度以上は 17 回答と少なかった。培養瓶容量による分析結果への影響はみられなかった。

恒温（20±1℃）とする方法としては、恒温器（室）が多く（367 回答）、恒温水槽は 21 回答と少なかった。この恒温の方法による分析結果への影響はみられなかった。

13) 溶存酸素（DO）の測定方法

・DO 測定方法

DO 測定方法としては、よう素滴定法（ウインクラー・アジ化ナトリウム変法）、隔膜電極法、光学式センサ法の3法が適用されており、ミラー変法の回答はなかった。そのうち隔膜電極法の適用は全体の約 75%と多かった。

・溶存酸素測定時の補正・校正（隔膜電極法、光学式センサー法）

水中の飽和溶存酸素の表の修正及び気圧の導入に係る補正は 124 回答（約 33%）で行われ、塩分補正は 54 回答（14%以下）で行われていた。表の修正及び気圧の導入による平均値への影響はなかったが、塩分補正による分析結果への影響はみられた。

試料測定前の機器校正は、ほとんどの回答で行われていた。校正方法は空気飽和水による校正（162 回答、平均値 230 mg/L）が最も多く、空気飽和水と亜硫酸ナトリウム溶液による校正（117 回答、平均値 227 mg/L）であり、両者に違いによる分析結果への影響はみられなかった。他に空気による校正、亜硫酸ナトリウム溶液のみによる校正もあったが、校正方法の分析結果への影響はみられなかった。

14) 試料の保存状況

試料の保存時間については、7 日未満から 28 日以上まで広く分布していた。分析結果との

関係については、平均値について「7以上14未満」と「14以上21未満」との間に差がみられた。室間精度 CV への違いはみられなかった。

試料の保存温度については、0~10℃の冷所であり、4~5℃の回答が多かった。分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とも一定の傾向はみられなかった。

(d) 過去の結果との比較

BODを対象とした調査は、平成23、29年度、令和2、3年度に今回と同様の模擬排水について行われており、それらを比較した結果を表2-2-1-1(2)、表2-2-1-1(3)に示す。試料中の主なBOD源(有機物質)としては、23、29年度と今回はグルコース、令和2、3年度はラクトースと異なっている。

しかし、いずれの年度とも排水を想定した試料(外れ値を除くと平均値165~260 mg/Lと同オーダー)であり、室間精度 CV は15.1~21.2%と大きな差のない結果であった。前記「(b)9) 植種液」で示したように、分析結果は植種液の種類の影響が大きく、平成23、29年度、令和2、3年度の報告書にも同様のことが示されていた。いずれの年度とも、市販の植種菌製剤から調製したもの(市販品)と市販品以外(河川水、下水等)では平均値が異なり、市販品は小さい平均値となった。今回では市販品が15 mg/L 低値であった。今回の試料中にはBODに関連する成分として糖類(グルコース)、有機窒素化合物(グリシン)、無機窒素化合物(亜硝酸ナトリウム及び塩化アンモニウム)の4物質を含み、令和2、3年度と今回はグルコースとラクトースと過去と成分は異なるが、調査結果からはいずれの物質により市販品が低値となったかははっきりわからなかった。

(参考1) 過去の23、29年度では、グルコースを主としてグリシンを添加した同成分の試料であった。市販品と市販品以外の平均値の差は24 mg/L(23年度)から18 mg/L(29年度)と小さくなっていた。このことは、グルコース濃度が360 mg/L(23年度)から320 mg/L(29年度)に減ったことによると考えられる。

(参考2) グルコースとラクトースのBOD値への寄与(酸化)が同程度と仮定すると、今回の調査における市販品と市販品以外の平均値の差は15 mg/Lであり、令和2、3年度と比べて約50%程度小さいことから、グルコースとラクトースの炭素源が酸化に関与している可能性が考えられる。

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		備考
				SD(mg/L)	CV(%)	
H23	模擬排水	408	260	44.0	17.0	
H29	模擬排水	382	239	36.1	15.1	
R02	模擬排水	351	169	35.1	20.7	
R03	模擬排水	343	165	34.9	21.2	硝化抑制あり
		81	171	32.2	18.8	硝化抑制なし
R07	模擬排水	390	226	34.4	15.2	

表2-2-1-1(3) これまでのBOD調査の結果(主な成分と植種の種類別の結果)

実施年度	試料中の成分と濃度			平均値(mg/L)(注)			濃度差 B-C (mg/L)	備考
	主な有機物等		濃度(mg/L)	全体A	市販品以外B	市販品C		
H23	糖類(炭素質)	グルコース	360	260	272	248	24	
	有機N化合物	グリシン	54					
H29	糖類(炭素質)	グルコース	320	239	248	230	18	
	有機N化合物	グリシン	54					
R02	糖類(炭素質)	ラクトース	250	169	187	152	35	
	有機N化合物	グリシン	50					
	無機N化合物	亜硝酸ナトリウム	4.9					
	無機N化合物	塩化アンモニウム	45.8					

R03	前年度 (R2年度) と同じ			165	180	151	29	硝化抑制あり
				171	184	157	27	硝化抑制なし
R07	糖類(炭素質)	グルコース	300	226	234	219	15	
	有機N化合物	グリシン	50					
	無機N化合物	亜硝酸ナトリウム	4.9					
	無機N化合物	塩化アンモニウム	45.8					
(参考) JIS K 0102混 合標準 液	糖類(炭素質)	グルコース	150	220±10			—	
	有機N化合物	グルタミン酸	150					

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

(e) 総括評価・今後の課題

回答数は397であった。分析結果については、分析回数3回未満は1回答、NDは0回答、Grubbsの検定による外れ値は4回答、3回の室内測定精度CVが大きいことによる外れ値は2回答)であった。これらの7回答を棄却後の回答数390、平均値226 mg/L、室間精度CVは15.2%であり、同じ試料中の他項目に比べてばらつきは大きくなっていった。

分析方法はJIS K 0102の21のとおりにより操作する手分析が回答の66%、自動分析(試料の希釈、5日間の培養、溶存酸素の測定等を自動)は34%であり、前回と比べて自動分析が増えていたが、両者に分析結果の違いはみられなかった。また、溶存酸素の測定方法としては、よう素滴定法、隔膜電極法、光学式センサ法の3法が適用されており(多くは隔膜電極法であったが)、よう素滴定法と隔膜電極法で平均値に差がみられた。

今回の試料は模擬排水試料(試薬を用いて調製した試料)であるため、植種液を添加することが基本であり、大部分は植種液を使用していた。植種液を添加しなかった回答はわずかであった。植種液としては、市販の植種菌製剤から調製したもの(市販品)と市販品以外(河川水、下水等)に大別され、市販品の回答の方が若干多かった。市販品と市販品以外の結果を比べると市販品は低値であり、過去(平成23、29年度、令和2、3年度)と同様の傾向であった。

解析結果からでは、植種液から植種希釈水の調製にあたって「適切なBOD(0.6~1 mg/L)とする」、「適切な活性度であることを確認する(混合標準液のBODが210~230 mg/L)」ことが重要であると考えられる。また市販品の植種液を用いる場合、BODは低値になることから、市販品を使用するにあたっては事前の検討(植種希釈水の調製方法、試料への適否等)を行い、適切と判断した場合に使用することが重要である。なお、JISでは植種液として市販品以外(河川水や下水等)の使用については植種希釈水の調製方法等を含めて例示されているが、市販品についての言及はない。

従来の調査では糖類(炭素質のグルコース又はラクトース)と窒素化合物(グリシン等)を含んだ試料が用いられた。今後の調査においては、①植種液(市販品)の適用の検討として、糖類(炭素質)のみの単純な試料(又は標準液)を用いること、②各種の試料におけるBOD測定の精度・真度確認の調査として、実際の環境試料等に含まれる各種の糖類やアルコール・有機酸等の有機物や各種の窒素化合物等を添加した試料を用いることが考えられる。

(2) COD

(a) 全体的な傾向

回答数は455であった。分析回数3回未満は0回答、「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447回答の平均値は186mg/L、室間精度CVは3.90%であった。

外れ値棄却後の分析法は、滴定法(手動)が410回答、滴定法(自動)が36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5回答(小さい値の1回答、大きい値の4回答)、室内精度CVが大きかったものが3回答の計8へのアンケート結果の概要等を表2-2-1-2(1)に示す。なお、アンケートの回答数は8(100%)であった。

Grubbsの検定で小さい値として棄却された1回答については、棄却原因を試料量が多かったとしており、採用された試料量は10mL(試料量の適量は5~6mL程度)で、分析結果は平均値より小さい値として外れ値となっていた。

一方、Grubbsの検定で大きい値として棄却された4回答のうち、2回答は試料量が少なかったとしており、また1回答は別の原因を挙げていたが、採用された試料量は2~3mLで、分析結果は平均値より大きい値として外れ値となっていた。残り1回答は分析条件等をみる限りでは、原因ははっきりしなかった。

次に、室内精度CVが大きいため棄却された3回答のうち1回答については、測定日が1-2回目と3回目で測定が異なっており、滴定時の液温が異なる可能性が高いこと、1回答については全自動COD測定装置を利用しており、他の試料による電極の汚れが原因と考えられた。なお、残り1回答の室内精度CVが大きい結果については、分析条件等から原因ははっきりしなかった。

表2-2-1-2(1)棄却されたデータの個別の原因・理由(COD)

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	1	COD186ppmの試料で、滴定終点のピンク色変化を早めに判断したため、COD値が148ppmと低く出た可能性がある。5倍希釈は測定不可、10倍で7.9mL、20倍で4.2mL、50倍で1.95mL。高濃度側から測定を始めたことで、10倍の終点を基準にしてしまい、後続も少なめに見積もった。全希釈に硝酸銀を過剰添加したため、Ag ₂ OやAg ₂ CrO ₄ の微細沈殿による曇りが生じ、終点色の視認性が低下した可能性がある。硝酸銀は必要量にとどめるべきだった。10倍希釈でN増し確認を行わなかった点も要因。	室内精度CVは1.1%と非常に小さいため、系統的原因があると推察される。 5mmol/L過マンガン酸カリウムの滴定量が4.5~6.5mLの範囲に入るように試料量及び希釈倍率を決定する。 硝酸銀の過剰添加は塩素イオンが多い試料においては有効であるとJIS法に定められているが、通常は予備試験を行い、段階的に添加量を決定する。
B	Grubbs大	1	COD測定時の希釈倍率の選定ミス。検体の滴定値が適正な値(3.5~5.5mL)よりも少なかったことが、外れ値になってしまった原因だと考えられた。	室内精度CVは1.2%と非常に小さいため、系統的原因があると推察される。 5mmol/L過マンガン酸カリウムの滴定量が4.5~6.5mLの範囲に入るように試料量及び希釈倍率を決定する。
C	Grubbs大	1	希釈倍率が適当でなかったことが原因と考えられる。過マンガン酸カリウムの滴定量が3.5~5.5mLになるように希釈すべきところを、滴定量2mL程度まで希釈してしまった。	希釈倍率を決定するために、予備試験を行う。 5mmol/L過マンガン酸カリウムの滴定量が4.5~6.5mLの範囲に入るように試料量及び希釈倍率を決定する。

機関	分析結果	分析方法*	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
D	Grubbs 大	1	<ul style="list-style-type: none"> 硝酸銀の添加後の攪拌が不十分。 滴定量が最適な範囲でない。 	室内精度 CV は 1.6%と小さいため、系統的な原因があると推察される。 硝酸銀の添加後の攪拌が不十分である場合、ばらつきが大きくなるものの、系統的に値が高くなる原因とは考えにくい。滴定量や終点の見極め方、器具類の汚れ、硝酸銀の濃度が正しいか等、まだ見つけられていない原因がある可能性がある。
E	Grubbs 大	1	終点の判定が甘かった可能性がある。	室内精度 CV は 4.2%であり、室内精度 CV (%) の最大値と比べると大きいいため、滴定終点判定の甘さがあった可能性はある。 一方で、滴定法(手動)の平均値 (186 mg/L) と比べると大きく高く外れており、系統的な原因があると考えべきであり、過マンガン酸カリウムの滴定量が 3.5~5.5 mL から外れていることから、希釈倍率が高すぎることで COD 値が高くなった原因と考えられる。
F	室内精度 大	1	<ul style="list-style-type: none"> 複数試料で試験を行ったことによる、滴定の際の液温の違い。 器具の洗浄が不十分であった可能性がある。 	室内精度 CV は 4.6%であり、室内精度 CV の最大値と比べると大きいため、回答に挙げられた液温の違い、器具の洗浄が不十分以外にも、滴定の終点の見極め等、様々な原因が考えられる。
G	室内精度 大	1	1 回目と 2、3 回目では測定した日が違う事、またあまり慣れていない測定方法だった為。そのため 1 回目と 2、3 回目の COD の値が大きく異なり、精度が悪くなった。	滴定時の液温を一定に保つために、室内精度を計算する測定においては同じ日に 3 回の測定を行うこと。
H	室内精度 大	2	全自動 COD 測定装置により測定しているが、滴定の終点は電位差により検出している。今回の測定と同時期に汚濁の強い試料を測定しており、電極が汚れバラツキが大きくなった。	前の測定試料の汚れが電極に残っていたこと。 電極の清掃等のメンテナンスは十分に行った上で、試験検体の分析を行うこと。

*: 1. 滴定法 (手動)、2. 滴定法 (自動)

(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 186 mg/L、室内精度 CV は 3.98%、民間機関ではそれぞれ 186 mg/L、3.88%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、認証のある場合とない場合で平均値の違いはなく、室内精度 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。

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、平均値及び室内精度 CV とともに水準間に一定の傾向は見られなかった。

4) 室内精度 CV

室内測定回数は 3 回であり、室内精度 CV が大きかった 3 回答は棄却した。室内精度 CV の多くは 0.6%未満であった。

分析結果との関係性としては、室内精度 CV が「1%未満」から「3~5%」へ悪くなると、室内精度 CV も悪くなる傾向が見られた。

5) 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1～4日が437回答、7月7日～11日が6回答であり、7月14日以降は3回答であった。平均値について、7月1～4日と7月7日～11日で受取日の違いによる差がみられた。

分析に要した日数は、1日未満が312回答、1日以上は134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。

6) 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。

7) 分析方法

分析方法は JIS K 0102 の 17 の滴定法であり、試料を硫酸酸性とした後に過マンガン酸カリウムを加えて、沸騰水浴中で 30 分間反応させ、この反応で消費された過マンガン酸カリウムの量を滴定法で求めて、分析結果を相当する酸素量 (mg/L) で表すものである。

分析操作としては、多くの回答 (91.9%) は手分析であったが、一部 (8%) は自動分析 (試料採取から滴定まで自動、また滴定量が不適であれば自動的に試料量を変えて自動的に測定) が行われていた。平均値は両者に違いが無かったが、室間精度 CV は両者で違いがみられた。

8) 試料量 (共通試料の分取量)

JIS K 0102 の滴定法では、COD 値が 11 mg/L 以上であれば過マンガン酸カリウムの残留量が 4.5～6.5 mL になるように試料量を調整して分取する必要がある、通常は予備試験を行って試料の COD 値を確認する (この値が 11 mg/L 以上の場合は、試料量は最大 100 mL とする必要がある)。予備試験を行えば COD 値は平均値の 186 mg/L 程度であることが明らかとなり、試料量は 5～6 mL 程度を分取して、使用することとなる (5 mmol/L 過マンガン酸カリウムを 10 mL 使用した場合の反応予想量を 4.5 mL (反応量 3.5～5.5 mL の中央値) として、試料量を試算すると、 $4.5 \times 1000 \times 0.2 \div 186 = 4.8$ mL となる)。

大部分の回答 (75.6%) は試料量「5 mL 以上 7 mL 未満」となっていた。その前後の「3 mL 以上 5 mL 未満」が 20.8%及び「7 mL 以上」が 2.91%であり、「3 mL 未満」の回答は 0.67%と少なかった。

今回では適切な試料量は 5～7 mL 程度であり、その付近では平均値は 184 mg/L であったが、それよりも少ない「5 mL 未満」では 192 mg/L と大きな値であり、それよりも多い「7 mL 以上」では平均値は 186 mg/L であり、全体の平均値と同等であった。このように COD 分析では、適切な試料量を予備試験等で確認することが必要である。

9) 予備試験 (試料分取量、銀塩の添加量の確認)

予備試験としては、COD の概略値 (試料分取量)、塩化物イオンの定性的な又は塩化物イオンの定量的な測定があり、これらの予備試験のうち、いずれかを実施した回答は 94.0%と多かった。実施の有無による平均値及び室間精度 CV に違いがみられた。

COD の概要値 (試料分析量) に関する予備試験は、定量では 94.6%の実施であった。その実施の有無による平均値及び室間精度 CV に違いは見られた。

10) 銀塩の使用

・使用した銀塩の種類

COD 分析では、塩化物イオンのマスキングが必要であり、そのために銀塩を使用する。その種類としては、多くの回答 (79.2%) では硝酸銀溶液 (200 g/L) の使用であった。他に、硝酸銀の粉末 (4.7%の回答) や硫酸銀の粉末 (3.8%)、濃度の異なった硝酸銀溶液 (500 g/L) (10.7%) 等が使用されていた。

分析結果との関係としては、硫酸銀粉末を添加した場合、硝酸銀溶液や硝酸銀粉末に比べて平均値が大きくなった (平均値は硫酸銀粉末 192 mg/L に対して、硝酸銀溶液及び硝酸銀粉末では 186 及び 185 mg/L であった)。具体的には、硝酸銀溶液 (200 g/L) 186 mg/L、硝酸銀の粉末 185 mg/L、硝酸銀溶液 (500 g/L) 188 mg/L であり、硝酸銀の種類 (溶液と粉末、溶液濃度) による COD 値の違いは見られなかった。また、過去の結果 (例えば、平成 29、26、23、21 年度) も同様であり、硫酸銀粉末の使用も平均値が大きかった (ただし、室間精度 CV についても違いが見られなかった)。

・銀塩の使用量 (添加量)

試料中の塩化物イオンは 29.8 mg/L (塩化アンモニウムとして 45.8 mg/L) であり、試料を適量 (例えば 5 mL とすると) 分取した場合、塩化物イオン約 149 mg 含むこととなる (この試験における試料の最大量 100 mL としても、塩化物イオン約 2980 mg となる)。塩化物イオン 1 g に対する硝酸銀の当量は 4.78 g (硫酸銀は 4.39 g) であり、この試料の COD 分析では通常に使用する硝酸銀溶液 (200 g/L) では 5 mL (硝酸銀粉末の 1 g 相当量)、または硫酸銀の粉末では 1 g で十分であり、それを越えた量の添加は必要ない。しかし、硝酸銀溶液 (200 g/L) を 5 mL を超える添加、硝酸銀の粉末で 1 g を超える添加を行っている例も見られた。しかし銀塩の添加量と分析結果との関係については、硝酸銀 (硝酸銀又は硝酸銀粉末) では、平均値、室間精度 CV とも違いが見られなかった。

・銀塩を添加後の攪拌

銀塩添加後の攪拌方法としては、手動が多く (71.7%)、次がマグネチックスターラー (26.5%) であり、その他 (振とう機等) は少なかった。攪拌方法と分析結果との関係については、平均値及び室間精度 CV に違いは見られなかった。また攪拌回数についても、分析結果との関係は見られなかった。

11) 水浴中の温度 (最初、15 分後、30 分後)

水浴中の温度は分析結果を左右することが多く、温度管理は重要である。温度は終始 95~100°C を維持している回答が 93.0% と最も多かった。一方で、95°C 未満の回答は 7.0% と少なかった。水浴中の温度と分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とも、一定の傾向は見られなかった。

12) 過マンガン酸カリウム溶液 (標準原液又は標準液) の種類

市販品を購入したと回答したのは全体の 82.2% であり、自作とした回答よりも多かった。分析結果との関連は、両者ともに平均値、室間精度 CV ともに違いはなかった。

13) 過マンガン酸カリウム溶液の滴定量

COD の分析では、過マンガン酸カリウム溶液の残留量が 4.5~6.5 mL になるように、試料量を決定して分析する。したがって、過マンガン酸カリウム溶液の滴定量は「8) 共通試料の分取量」と密接に関係している。

多くの回答は滴定値「4~5 mL」 (63.7%の回答) 及び滴定量「5 mL 以上」 (32.2%) となっ

ており、他の回答は少なかった。分析結果としては「3～4 mL」（平均値 191 mg/L、室間精度 CV4.86%）、「4～5 mL」（186 mg/L、3.68%）、「5 mL 以上」（186 mg/L、4.01%）であり、滴定量が多くなるにつれて平均値が小さくなる傾向がみられた。また、室間精度 CV は水準間で有意差はなかった。

一般に COD は上記 8)にも示したように、試料量が多い（滴定値が多くなる）と分析結果は小さな値となり、試料量が少ない（滴定量が少なくなる）と分析結果は大きな値となる傾向がある。COD の分析では予備試験を行って試料量は適量とし、適切な滴定値とすることが望まれる。

14) 空試験の滴定量

空試験の滴定値は 0～0.8 mL の範囲であり、一番多い回数の多い水準は「0.2～0.4 mL」（41.0%）であった。「0.2 mL 未満」、「0.2～0.4 mL」、「0.4～0.6 mL」、「0.6～0.8 mL」、「0.8 mL 以上」の 5 水準として、分析結果を解析したところ、空試験の値と分析結果との関係については、平均値及び室間精度 CV とともに一定傾向は見られなかった。

15) 試料の保存状況

試料の保存日数については、「7日未満」「7～14日未満」が多かった（86.1%）。分析結果との関係については、平均値及び室間精度 CV とともに違いは見られなかった。試料の保存温度については、0～10℃の冷所であり、4～5℃が多かった。保存温度と分析結果との間について、平均値及び室間精度 CV に違いは見られなかった。

(d) 過去の結果との比較

今回の調査と過去8回の結果との比較を表2-2-1-1 (2)に示す。

今回は模擬排水試料を用いて調査が実施されており、模擬水質試料を用いた過去2回に比べて10～30倍程度、設定濃度が高かった。また、試料中の主なCOD源（有機物質）としては、年度によってラクトース又はグルコースと異なっている。このように各年度で、想定している試料のCOD濃度やCOD源とする有機物質は異なっているが、外れ値を除くと、室間精度CVは3.6～6.1%であり、いずれも良好な結果となっている。また年度によって塩化物イオンが共存するが、その濃度の影響もみられていないと考えられる。

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		試料中の主 なCOD源
				SD(mg/L)	CV(%)	
H21	模擬排水	454	133	7.83	5.5	ラクトース
H23	模擬排水	421	225	13.6	6.1	グルコース
H26	模擬水質	453	8.27	0.344	4.2	ラクトース
H29	模擬排水	437	200	10.6	5.31	グルコース
R02	模擬排水	435	166	6.33	3.82	ラクトース
R03	模擬排水	429	165	5.85	3.55	ラクトース
R05	模擬水質	436	6.84	0.257	3.75	ラクトース
R07	模擬排水	447	186	7.26	3.90	グルコース

(e) 総括評価・今後の課題

回答数は 455 であり、外れ値は分析回数 3 回未満の 0 回答、及び統計的な外れ値として棄却された 8 回答であった。これら外れ値を除いた、外れ値等棄却後の 447 回答の平均値は 187 mg/L、室間精度 CV は 3.90%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。

外れ値として棄却された分析結果について、試料量が不適切（適量より多いために小さい値となった）、滴定時の液温のばらつき（室間変動が大きくなる）が、それぞれ見られた。これらはCOD分析の基本的な事項であり、報告前の確認を含めて内部精度管理体制の整備が必要であると考えられる。

分析条件としては、試料量（試料の分取量）、銀塩の使用（塩化物イオンのマスキング方法）、試料の滴定量等を取り上げ、分析結果との関係を解析したところ、試料量、塩化物イオンのマスキング方法、試料の滴定量については、分析結果への影響が見られた。試料量と試料の滴定量は密接な関係にあり、試料量が多いと（滴定値が多くなる）と分析結果は小さな値になり、試料量が少ない（滴定値が少なくなる）と分析結果は大きな値となる傾向であった（試料量の不適は、上記のように外れ値になる例もみられる）。したがって、適切な試料量を取り、適切な滴定値とすることが必要であり、予備試験を実施して適切な試料量とすることが重要である。

塩化物イオンのマスキング方法（添加する銀塩の種類、添加量）については、添加する銀塩の種類による影響はこれまでの結果と同様であり、硝酸銀と硫酸銀で平均値に違いがみられ、硫酸銀の添加でCODが高値となる傾向がみられた。硫酸銀を添加した分析結果をみると、規定された添加量よりも多量添加した場合に大きな値となっていた。硫酸銀を使用する場合には、添加量に留意することが必要である。

なお、これまでの調査では、試料中の主なCOD源である有機化合物は糖類の2種類であり、共存させている塩化物イオンもCOD値に対して多量ではなかったことから、良好な結果が得られた。今後、他の種類の有機化合物とした試料や、海水程度の塩化物イオンを添加した試料を用いた調査を実施して、精度管理を実施することが望まれる。

(3) TOC

(a) 全体的な傾向

回答数は 263 であった。外れ値などで棄却した回答数は 9 回答で棄却率 3.4%であった。棄却した回答の内訳は、「分析回数 3 回未満は 1 回答、Grubbs の検定による外れ値は 7 回答（小さい値 4 回答、大きい値 3 回答）、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 1 回答であった。また、回答のヒストグラムもほとんどの回答(度数 82.7%)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 254 回答の平均値は 135 mg/L で、添加濃度 136 mg/L に極めて近く、室内精度 CV は 3.88%と小さいものであった。

外れ値棄却後の分析法は、TOC 自動計測法が 140 回答と最も多く、次いで TOC 分析法が 109 回答、その他が 5 回答であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

棄却されたデータの原因・理由を表 2-2-1-3(1)に示す。Grubbs の小さい値で棄却された 4 回答の主な原因は希釈倍率の計算の誤りであった。Grubbs の大きい値で棄却された 3 回答、室内精度大による棄却の 1 回答の主な原因は、分析装置や器具の汚染と思われる。この他に希釈水の汚染による測定影響を受けやすい 100 倍を超える高倍率希釈の報告もあった。

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	試料の濃度が高く、濃度範囲の広い検量線を作成したため、実際の値より低く検出された。	コメントにある希釈による改善は、希釈水の汚染が無い事前確認してもらいたい。なお、汚染がある場合は、他機関では、同様な分析装置条件で無希釈で良好な結果が得られていることもあったため、無希釈や低倍率希釈も比較検討することを推奨する。この他の原因として、検量線溶液調製の濃度、水、容器の汚染が無いかを確認することも有効である。
B	Grubbs 小	2	希釈倍率の誤り（100 倍希釈を 10 倍希釈と思い込み計算を実施した）。	コメントにあるように希釈計算を確認してもらいたい。また、希釈率が高いので、希釈水の汚染の影響を確認し、影響がある場合は希釈率を下げて良い。
C	Grubbs 小	1	希釈倍率の計算漏れ。	コメントにあるように希釈計算を確認してもらいたい。
D	Grubbs 小	1	希釈操作をして測定を行ったが希釈係数を掛けるのを忘れた。	コメントにあるように希釈計算を確認してもらいたい。
E	Grubbs 大	2	検量線試料の作製間違い。	生データが添付されていなかったため確認できないが、コメントの検量線試料の作製や SOP に従うなど注意して行うこと。
F	Grubbs 大	2	(回答無し)	コメントが無く、また報告事項が少ないので、原因の特定は困難であるが、空試験値が高いので容器、希釈している場合は希釈水の汚染が無いか確認してもらいたい。
G	Grubbs 大	2	装置の調整、メンテナンス不足による影響の可能性がある。	コメントにある装置の調整・保守を行ってもらいたい。その他の原因として、希釈率が高いので、希釈水の汚染の影響を確認し、影響がある場合は希釈率を下げて良い。
H	室内精度大	2	一部器具の洗浄が不十分。	コメントにある器具の洗浄を十分行ってもらいたい。また、希釈率が高いので、希釈水の汚染の影響を確認し、影響がある場合は希釈率を下げて良い。

*:1. 燃焼酸化-赤外線式 TOC 分析法、2. 燃焼酸化-赤外線式 TOC 自動計測法

(c) 要因別の解析

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

棄却後の偏り(平均値の差)および室間精度 CV は、ISO 9001~9003、ISO/IEC 17025(ガイド 25) 又は MLAP の有無で違いは見られなかった。

2) 分析主担当者

経験年数の平均値は水準間で違いは見られなかったが、室間精度 CV は 10 年以上の水準が有意に小さい傾向にあった。一方、年間分析試料数の平均値及び室間精度 CV は水準間で違いは見られなかった。

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)

試料保存日数の平均値は水準間で違いは見られなかったが、室間精度 CV は 21 日以上水準ではやや大きくなる傾向になった。一方、試料の保存方法、保存温度、試料受取日、分析日数(日)の平均値及び室間精度 CV は水準間で大きな差は見られなかった。有機炭素物が分解しやすい試料もあるため可能な限り早期に分析を行うべきである。

4) 分析方法

TOC 分析法および TOC 自動計測法の各回答率は 43%と 55%で、計 98%と回答数のほとんどを占めた。平均値は、TOC 分析法と TOC 自動計測法は違いが無く、また、添加濃度とほぼ同じであった。分析原理については、全炭素(TC)および全無機体炭素(TIC)の各測定値の差分により全有機炭素(TOC)濃度を決定する差分法($TOC=TC-TIC$)と、無機体炭素(IC)除去処理後に TOC を測定する IC 除去処理法と比較すると、室間精度 CV は差分法が 5.24%、IC 除去処理法 3.56%と差分法の方がわずかに大きかった。これは差分法では TC および TIC の各測定値の誤差が加算されるためと思われる。この他にも各分析原理法は TOC/IC 濃度比や試料の有機炭素物質の揮発性など試料の状態によって影響を受けやすい場合もあるため留意すべきである。また、有機炭素の酸化分解原理については、高温湿式酸化法の平均値は燃焼酸化法よりもやや小さかった(131 mg/L)。高温湿式酸化法に限らないが、十分な酸化能力を得られる酸化条件や装置状態に留意する必要がある。

5) 分析に使用した水、試料の注入量

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) 試料の希釈倍率

有機体炭素の測定の希釈倍率について、100 倍以上の水準では平均値および室間精度 CV はやや大きかった(138 mg/L, 4.14%)。高精度測定の場合は、空試験値に近い低濃度域への希釈など過度な希釈操作は避けるべきである。

7) 定量条件

有機体炭素の定量条件では、ほとんどの機関は空試験応答値/試料応答値が 0.1 未満の条件で定量していたが、0.01 から増加するに従い、室間精度 CV は大きくなる傾向にあった(3.31%から 6.57%)。結果として、今回の TOC の報告値の全体の室間精度が 3.88%と小さいため、空試験応答値/試料応答値の 0.01 レベルのわずかな増加であっても、室間精度への影響が見られたと思われる。一方、試料応答値/検量線最高濃度応答値は、0.1 未満の場合は 1 機関でその報告値 132 mg/L とやや小さくなったが、それ以外の機関では 0.1~1 の範囲で測定しており、各水準の平均値は添加濃度とほぼ同じであった。無機体炭素の定量条件については、空試験応

答値/試料応答値および試料応答値/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かった。全炭素の定量条件では、試料応答値/検量線最高濃度応答値が 0.1 未満かつ空試験応答値/試料応答値が 0.1 以上の 1 機関の報告値は 147 mg/L とかなり大きな値であった。有機体炭素、無機体炭素、全炭素のどの炭素種の測定でもいえるが、濃度域が検量線下限域での測定や空試験値の影響も生じる低濃度域での測定は回避すべきである。

(d) 過去の結果との比較

TOC の分析は、模擬排水試料は平成 23、29、令和 3、今年 7 年度、模擬水質試料は、平成 26 年度に試験を実施している。平均値は模擬排水・模擬水質試料ともに添加濃度に極めて近い結果となっている。室間精度 CV については、模擬排水の濃度は模擬水質よりも高いことと、測定原理が差分法の場合に影響が生じる IC/TOC 濃度比も低いこともありわずかに小さくなっているが、5%未満である。これらの良好な結果は、添加している有機炭素化合物はグリシンおよびグルコースまたはラクトースと種類が少なく、また、難分解性有機化合物や高濃度の塩化物イオンなど測定影響が大きい夾雑物が含まれていないためと思われる。

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(%)	
H23	模擬排水	259	159	5.86	3.7	161
H26	模擬水質	283	5.22	0.223	4.3	5.3
H29	模擬排水	261	144	5.42	3.76	144
R03	模擬排水	262	116	4.61	3.99	116
R07	模擬排水	254	135	5.26	3.88	135

(e) 総括評価・今後の課題

今回の試料は模擬排水試料で、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 も約 4%と良好な結果が得られた。主な要因としては、有機体炭素の濃度が高く、その炭素源もグリシンとグルコースと単純な構成であり、測定妨害となる無機体炭素濃度も相対的に低く、測定妨害となる塩化物イオンも低濃度(10 mg/L レベル)であったためと思われる。また、分析方法の種類も、酸化分解方式のほとんどが燃焼酸化式、検出方法も赤外分析と限られているため、分析方法の種類の違いが生じにくいと思われる。一方、希釈倍率の計算の誤り、不適切な定量条件(検量線下限付近や空試験値が高いなど)、分析装置や器具の汚染、汚染が生じやすい過剰な高倍率希釈の選択といった、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。今後は、試料水条件を難分解性の有機体炭素化合物、高濃度の無機体炭素や塩化物イオンなどの測定影響が生じやすい夾雑物を添加するなど、より実試料に近い試験条件を検討すべきと考える。

2. 2 共通試料 2 (模擬排ガス吸収液試料：塩化水素等)

(1) 塩化水素

(a) 全体的な傾向

塩化水素の回答数は 210 であった。分析回数 3 回未満、「ND」は 0 回答であった。Grubbs の検定による外れ値はイオンクロマトグラフ法で 15 回答 (小さい値 9 回答、大きい値 6 回答)、硝酸銀滴定法で 1 回答 (大きい値)、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値はイオンクロマトグラフ法で 1 回答であった。他の項目に比べると棄却率は 8.1 % と高かった。

外れ値等棄却後の分析方法はイオンクロマトグラフ法の 193 回答となり、平均値は 4.75 mg/L、標準偏差は 0.192 mg/L、室間精度 CV は 4.05% であった。

本調査では、吸収液として 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム溶液をベースに試料が調製されており、イオンクロマトグラフ法或いは硝酸銀滴定法にて分析することとなっている。

全体的には、ヒストグラムから非常に良くまとまったデータが得られている (外れ値の棄却後)。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

測定結果が棄却された機関のほとんどで、確認者がいたにもかかわらず計算ミスが散見された。また、簡単な前処理のため、装置の感度に合わせた希釈率と注入量、移動相の流量のバランスが重要であり、測定条件を決めるための予備測定が推奨される。

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	1	塩化水素のみを分析対象をしていたため、配布された模擬試料が水又は過酸化水素水と思込み、強酸性樹脂による処理を行っていなかった。	回答にもあるように、模擬試料の吸収液には水酸化ナトリウムが含有されていることから、2倍希釈ではその影響が出たと考えられる。測定条件からは希釈は2倍希釈であり注入量が100 μLから200 μLと、本試料に対しては試料負荷が大きいように感じる。これらの条件のためか、標準溶液では塩素はウォーターデップに掛かっていないが、試料溶液では掛かっており、始点が明確ではなくなっている。
B	Grubbs 小	1	無希釈の試料の保持時間が標準の保持時間とずれを生じていた。	回答していただいた応答値はクロマトグラムの結果からは検証できなかった。検量線の資料から、低い濃度域で測定値と検量線の乖離が認められる。回答にもあるように希釈しないと、あるいは希釈率が低いと標準溶液との液性に差が生じてしまい保持時間などに影響が出ると考えられる。実際の測定では希釈は2倍以上20倍未満、注入量は100 μL以上200 μL未満であり、試料負荷量が大きいように感じられる。検量線の最高応答値が約26、試料の応答値は0.5から0.6程度であり、空試験の応答値はもっと小さいことから、試料に合わせた検量線を作成すべきである。
C	Grubbs 小	1	クロマトグラムのピークのベースラインの取り方により面積値が小さくなり測定結果が低くなったものと考えられる。	クロマトグラム上では回答にあるように塩素イオンのピークの後の夾雑細分の影響を受け面積が小さくなっていると考えられる。検量線のほぼ中心で試料を定量している点は良いが、希釈率が低いことで、塩分濃度が高いままであり、注入量が多いことで、溶解液中で十分な攪拌が行われず、pHや塩分濃度など標準溶液の測定時と試料測定時で液性が異なることが考えられる。

機関	分析結果	分析方法*	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
D	Grubbs 小	1	通常の担当者が休職してしまい、報告日ギリギリまで分析作業が放置されてしまった。報告日直前に気づいたため急速分析を行い何とか結果を報告したが、標準液の測定を行うことができず、過去の検量線データによる定量となった（SOPからの逸脱）。また、分析着手までに日を要してしまったことによる減衰も考えられる（当機関報告値は添加濃度の81%、フッ素化合物の方も同80%）。その他の要因についても、今後検証したい。	希釈率や注入量、移動相など測定条件としては適切であると考えられる。しかし、回答にあったように試料と同一日に標準溶液の測定が行われていない。測定日によって検量線の傾きや切片、BLが変動することが考えられることから、標準溶液の測定も必須である。混合標準液を用いていることから、検出器の応答に差が出たと考えられる。
E	Grubbs 小	1	不明	保管日数は3週間以上と通常の分析では長すぎると考えられる。測定については、希釈が少なく注入量が大いと考えられる。標準溶液(チェックST-3.0 µg/mL)のクロマトグラムを見ると、リーディングしており、負荷量が大きすぎると考えられる。また、試料溶液のクロマトグラムでは分離が悪く、特に塩素イオンの前のピークの影響があり、ベースラインでピーク面積を取れず、過小評価していると考えられる。
F	Grubbs 小	1	等倍の濃度にて測定を行っており、妨害物質の影響を除去しきれていなかった。	希釈が小さいため、妨害成分の影響を受けやすく、検量線の直線性の範囲を超えている可能性も考えられる。加えて注入量が若干大きく、移動相の流量は若干小さいことも、影響した可能性がある。
G	Grubbs 小	1	不明	試料の保管日数が3週間以上と長すぎると考えられるが、測定については希釈や注入量、そのほかイオンクロマトグラフの条件など適切であると考えられる。検量線の直線性もよく、標準溶液の最高濃度に比べて、1/10程度で検量線の直線性の範囲内で定量している点も問題はないと考えられる。一方、試料のクロマトグラムでは明らかに単独のピークではなく二峰性が認められるとともに、ベースラインが上昇しており、乱れもあると考えられる。検量線の範囲と試料の希釈率を見直す必要があると考えられる。
H	Grubbs 小	1	(回答無し)	保存方法は適切であるが、保存日数が28日以上と長期に渡っている点と、クロマトグラムが標準やBLと試料で大きく異なっている(ウォーターデップの溶出時間)点が気になる。特にクロマトグラムの違いについては希釈に用いた溶液や希釈倍率が適切でなかった可能性が大きい。
I	Grubbs 小	1	塩化物イオン1 mgに相当する塩化水素の体積(mL)を求める係数を用いて、結果を算出してしまった。	回答にあるように塩素から塩化水素に換算する係数に誤りが認められる。塩化水素に換算しても平均値に比べ若干低い値であった。試料の保管、ICの測定条件など基本的には問題はなし。検量線の中に位置する希釈試料の測定値を採用したとのことだが、クロマトグラム上ではウォーターデップのシフトが認められることから、希釈倍率などが適切でなかったことも考えられる。

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
J	Grubbs 大	1	イオンクロマトグラフィーのポンプ チェックバルブの汚染が原因と推定 され、流量と圧力が不安定だったこ とで、測定値に影響が出たものと考 えられる。	チェックバルブの汚染と流量や圧力が不安定との報告 があるものの、検量線やクロマトグラムからは概ね十 分な感度で安定した測定が実施されていると考えられ る。気になった点としては、試料の保存日数は21~28日 を3週間以上の保存日数である点と希釈倍率が50~100倍 と大きく試料注入量が100~200 μ Lと多い点である。100 倍希釈の方法によっては誤差が大きくなることも考え られる。また、注入量はループの容量にもよるが溶離 液と十分混合する量が望ましいと考えられることから、 注入量と溶離液の種類と流量など見直すことが望 まれる。
K	Grubbs 大	1	前処理	保存日数はやや長いと考えられるが、試料は概ね適切 な条件で保存されている。ICの測定条件については、概 ね適切と思われる。強いてあげれば、ピーク強度から もっと希釈した方が夾雑成分の影響を排除できると考 えられる。その他、標準についても適切な管理がなさ れているが、濃度等の確認のため既知濃度試料の測定 も精度管理試料として測定することを推奨する。
L	Grubbs 大	1	CL-の分析値をHCLに換算する計算を 間違えた。HCL/CL-=1.03を掛ける ところ1.3を掛けた。	回答の通り、塩素イオンから塩化水素への換算係数を 誤りである。
M	Grubbs 大	1	不明	保管方法や希釈(20倍希釈)、注入量などイオンクロマト グラフ法については適切な条件を設定していると考え られるものの、検量線については作成点数が3点以下と 不十分であり、応答値と検量線の縦軸の値が一致せ ず、検証ができなかった。試料の応答値についてもク ロマトグラムからは検証できなかった。最も気になっ た点は試料お応答値が検量線の最高濃度応答値の2倍以 上の応答値がある点である。検量線の希釈段階を4点以 上として、検量線の範囲になるように適切に希釈する 必要がある。
N	Grubbs 大	1	濃度の算出や記載間違いなどはな く、測定方法(検量線の範囲・点 数)においても適切であったため、 原因は前処理等と推測されるが、現 時点では不明。目的ピークの前の妨 害ピークによるものか?あるいは、 送付の試料はアルカリ性であった が、弊社での排ガス分析は過酸化水 素水に吸着させているので、水素イ オン濃度の違いによるものか?と検 討中である (pHの違いでリテンショ ンタイムにもずれがみられた)。	回答にもあるように保持時間が標準と大きく異なっ ており、試料の液性(pH)の違いによる影響が考えられる。 また、注入量が100~200 μ Lと若干多すぎる可能性がある。 注入量が多すぎると移動層内での攪拌が不十分にな り、試料液の液性の違いが大きく影響する可能性が ある。定量には標準添加法なども検討してもらいた い。
O	Grubbs 大	1	希釈倍率を誤って二回かけてしまっ た。	回答の通り、希釈倍率が二重にかけられていると考 えられる。加えて、保持時間が若干異なることとピーク 形状が試料では少し広がりがあることを考えると、液 性が異なっている可能性がある。又は、注入液量を減 じて移動相との攪拌効率を上げるなどの対応が必要か もしれない。
P	Grubbs 大	2	硝酸銀滴定法の定量範囲 (0.23~ 4.6 mg/L) 外のため。	空試験と試料での滴定量の差が小さく、回答にもある ように定量範囲外であると考えられる。

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
Q	室内精度大	1	オートサンプラーでの測定を行ったが、バイアルへの詰込み時の確認（共洗いなど）が適切でなかった可能性がある。	提出された回答では、面積や濃度など桁数が不十分であり、明確な確認はできなかった。希釈倍率や注入量など不適切なものはないことから、回答にあるように、バイアルに試料を入れる時や希釈時の不備或いは注入時のエラーが考えられる。

*:1. イオンクロマトグラフ法、2. 硝酸銀滴定法

(c) 要因別の解析

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

「国際的な認証の取得-1 (ISO9001~9003)」の有無で、取得ありで 4.97 mg/L (n=97) に対し取得なしで 4.90 mg/L (n=90) で平均値に差が見られたものの、2%程度の違いであった。

2) 分析者の経験度（経験年数、年間の分析試料数）

分析者の経験年数、年間の分析試料数については、いずれも有意差は見られなかった。

3) 試料の保存方法

冷暗所に保存（室間精度 CV 3.93%）に対し保存しない（直ちに分析）（室間精度 CV 7.22%）では室間精度 CV が大きな値であった。

4) イオンクロマトグラフ法

- ・試料注入量：20 μ L 未満（室間精度 CV 2.73%）に対し 200 μ L 以上（室間精度 CV 7.97%）では室間精度 CV が大きな値であった。
- ・装置メーカー：1 社が半数以上を占めていた。
- ・移動相：炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合溶液が約 70%、サプレッサー法が 96% と圧倒的に多く、検出機については電気伝導度検出器が 99% であった。
- ・いずれの測定条件でも有意な差は見られず、イオンクロマトグラフ法では多くの試験所で精度管理や定期的なメンテナンスが実施されていると考えられる。

(d) 過去の結果との比較

平成 19 年度に模擬排ガス試料として試験を実施している。平成 19 年度では平均値が 120 mg/L と今回に比べ非常に高濃度であったが、室間精度 CV は 5.6% と僅かではありが今回よりも大きく、今回（令和 7 年度）の方では測定精度が向上していると考えられる。一方で、濃度が高い試料では、イオンクロマトグラフ法では希釈により測定精度が落ちることも考えられることから、継続的な調査が必要である。加えて、高濃度試料では硝酸銀滴定法が適用される可能性も大きく、測定方法の違いによる精度の低下も考えられる。

表 2-2-2-1(2) 過去の結果との比較（外れ値等棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD (mg/L)	CV (%)	
H19	模擬排ガス吸収液	353	120	6.72	5.6	124
R07	模擬排ガス吸収液	193	4.75	0.192	4.05	4.80

(e) 総括評価・今後の課題

試験所により溶離液の種類や濃度、希釈率、注入量、サプレッサーの条件など異なるものの、全体としては、ヒストグラムからもわかるように試験所間でのばらつきも少なく、適切

な測定が実施されていたと考えられる。しかし、精度管理のための試料測定では新規試料と
考えて、試料中の塩濃度や夾雑成分の濃度などを検討するための予備測定が必要である。

今後の課題としては、本調査では「模擬排ガス吸収液試料」となっているものの、実際にはイオンクロマトグラフ法による液体試料中のイオン測定となっている点である。今回の試料では、吸収液の主成分が夾雑成分であったが、実試料に合わせた夾雑成分と濃度設定など、今後に期待したい。

(2) ふっ素化合物

(a) 全体の傾向

回答数は185であった。外れ値などで棄却した回答数は8回答で棄却率4.3%であった。棄却した回答の内訳は、Grubbsの検定による外れ値は6回答(小さい値2回答、大きい値4回答)、3回の室内精度CVが大きいことによる外れ値は2回答であった。また、回答のヒストグラムはわずかに広がり、回答率が46%の1.0(平均値の相対値)を中心に相対値0.7~1.2の範囲におおむね対等に分布していた。

外れ値等棄却後の177回答の平均値は1.13 mg/Lで、添加濃度1.22 mg/Lよりわずかに低く、室内精度CVは8.90%であった。

外れ値棄却後の分析法は、イオンクロマトグラフ法が98回答と最も多く、次いでランタネーアリザリンコンプレキソン吸光光度法が75回答、その他が3回答、イオン電極法が1回答であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

棄却されたデータの原因・理由を表2-2-2-2(1)に示す。Grubbsの小さい値で棄却された2回答の主な原因は検量線の調製濃度の誤り、蒸発操作による損失であった。Grubbsの大きい値で棄却された3回答は、試料のpH調整不備や器具の汚染の他、試料の過剰な希釈などにより吸光度値が小さくなり誤差が生じやすくなるものもあった。室内精度大による棄却の2回答の原因は、イオンクロマトグラフ法のふっ素と他種類のイオンとの分離が不十分なものなどがあつた。この他、共通する原因として測定値のふっ素量から濃度への換算計算の誤りと思われるものも見られた。

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	3	検量線作成時に標準液濃度を誤って2倍濃く調整してしまったことにより、測定値が1/2薄く低く算出されたため。	コメントにある通り検量線の調製濃度は留意してもらいたい。また、ご提案の過去の良好なデータとの比較検証は有効と思われるので実施してもらいたい。
B	Grubbs 小	1	分析結果に対する影響は軽微なものと判断し前処理における濃縮工程を省略したが、結果的に蒸留操作時にふっ素化合物を流出した事が推測される。未だ十分な検証は行っていないため、今後さらに検証を重ねていきたい。	コメントの蒸留操作における損失以外として、濃度計算も確認してもらいたい(重量から濃度への変換、試料分取量、測定時の分取量など)。
C	Grubbs 大	1	発色操作前のpH調整を行わなかったため。試料の組成から、試料溶液はpH約13と考えられ、塩酸による中和を行わない場合、発色操作時の錯形成反応に影響を及ぼし、吸光度を増大させる可能性がある。	コメントにある試料のpH調整以外として、吸光度値が0.01台と低く誤差の原因となる可能性がある。試料希釈によるものと思われるが希釈率を下げて検討してもらいたい。
D	Grubbs 大	3	再測定でも値は近い数値になったため。	コメントにあるように濃度計算式を確認してもらいたい(重量から濃度への変換など)。
E	Grubbs 大	1	蒸留操作によるブランク値のばらつきを考慮しなかったことが原因の一つと考えられる。	コメントにあるブランクの低減対策以外では、吸光度値が0.01台と低く誤差の原因となる可能性があるため、低濃度試料の場合は濃縮操作の追加も検討しても良いと思われる。
F	Grubbs 大	1	(回答無し)	コメントが無く、またご報告事項が少ないので、原因の特定は困難である。

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
G	室内精度大	1	蒸留操作のため蒸発皿で濃縮から蒸留フラスコへの移し替え時のロスが考えられる（検液のアルカリ性が高すぎて濃縮時の析出量が多かった）。	コメントにある蒸留操作中の損失以外としては、イオンクロマトグラフ上のふっ素がリン酸イオンと近接し、分離検出が不十分な可能性もあるので分離条件を確認してもらいたい。
H	室内精度大	3	3回の併行測定ということで前処理の水蒸気蒸留も3回行ったが、その作業担当者を入れ替わり複数の者で行った。SOP以外の部分は当人の裁量となっているため、蒸留した際の回収率という部分に差が出てしまう作業の差が担当者間にあったと思われる。	本調査の併行測定は、複数の分析者は想定しておらず、結果の検証が難しくなるため避けてもらいたい。また今回の試験で、もし各分析者が各々1回しか試験していないのであれば、各分析者に関する繰り返し分析の再現性データは取得できなかったようなので、分析者の精度評価も難しいと思われる。

*:1. ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法、2. イオン電極法、3. イオンクロマトグラフ法、4. その他

(c) 要因別の解析

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

品質マネジメントシステム(QMS)の構築の室間精度は有りの方が無しよりも小さかった。ISO 9001~9003、ISO/IEC 17025(ガイド 25)又はMLAPの有無で、棄却後の偏り(平均値の差)および室間精度 CV に大きな違いは見られなかった。

2) 分析主担当者

経験年数、年間分析試料数、分析主担当者以外の確認について、平均値及び室間精度 CV は水準間で違いは見られなかった。

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)

保存温度の室間精度は、4℃未満の水準が最も小さかったが、温度上昇に従い大きくなり 6以上 10℃未満は 10.9%であった。JIS K 0102 のイオンクロマトグラフ法では 0~10℃の暗所に保存であるが、今回のような高精度な分析条件では、より低温の方が良いように思われる。なお、保存方法、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 は水準間で違いは見られなかった。

4) 分析方法

イオンクロマトグラフ法が最も多く回答率は 55%、次いでランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法は 42%で回答のほとんどを占め(約 97%)、イオン電極法は 0.6%、その他の方法は 2%であった。平均値は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法(1.10 mg/L)が、イオンクロマトグラフ法(1.15 mg/L)よりもわずかだが有意に小さかった。後述するように、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法は、分析値が小さくなる傾向にあった蒸留操作かつ濃縮操作が実施された回答率が多かったためと思われる。

5) 分析に使用した水

平均値は、蒸留水(1.07 mg/L)が超純水(1.15 mg/L)よりもわずかだが有意に小さかった。蒸留水の場合、分析値が小さい蒸留操作かつ濃縮操作が実施された割合(48%)が超純水の場合(15%)よりも高いことも原因の一つと思われる。

6) 蒸発操作

蒸留操作有りの回答率は 37%で平均値(1.09 mg/L)は無し(1.15 mg/L)よりもわずか(約 5%)であ

るが小さかった。

分析方法別でみると、ランタン-アリザンコンプレキソン吸光光度法は、蒸留操作有りの平均値(1.08 mg/L)は無し(1.13 mg/L)より小さくなったのに対して、イオンクロマトグラフ法は蒸留操作の有無によって差がほとんど見られなかった(有りが 1.14 mg/L, 無しが 1.15 mg/L)。

さらに、この蒸留操作における濃縮操作の有無の影響を見ると、ランタン-アリザンコンプレキソン吸光光度法とイオンクロマトグラフ法ともに、濃縮操作を行うと平均値は低下する傾向にあった(吸光光度法、有り 1.06 mg/L、無し 1.15 mg/L、イオンクロマトグラフ法、有り 1.05 mg/L、無し 1.24 mg/L)。

この他に、留出液の中和操作の有無の影響については、わずかに平均値を押し下げる傾向にあった(有りは 1.08 mg/L、無し 1.18 mg/L)が、そのほとんどが前段の前処理である蒸留・濃縮操作を行っているため、留出液の中和操作だけが平均値の低下の要因となるかは不明である。

表 2-2-2-2 (2) 蒸留操作における分析値への影響

蒸留操作	濃縮操作	留出液の中和操作	分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV (%)		
無し	/	/	全方法	109	1.15	7.89		
			吸光光度法	21	1.13	3.74		
			イオンクロマトグラフ法	88	1.15	8.54		
			有り	/	全方法	66	1.09	9.87
			吸光光度法		54	1.08	9.58	
			イオンクロマトグラフ法		10	1.14	10.3	
有り	無し	/	全方法	21	1.18	7.48		
			吸光光度法	15	1.15	7.80		
			イオンクロマトグラフ法	5	1.24	4.23		
	有り		全方法	44	1.06	8.75		
			吸光光度法	38	1.06	9.06		
			イオンクロマトグラフ法	5	1.05	7.29		
有り	/	無し	全方法	10	1.18	7.99		
			吸光光度法	5	1.13	7.91		
			イオンクロマトグラフ法	4	1.21	8.16		
		有り	全方法	55	1.08	9.73		
			吸光光度法	48	1.08	9.76		
			イオンクロマトグラフ法	6	1.1	10.50		

以上の結果、今回の試料条件では、蒸発操作、特に濃縮および留出液の中和の操作が実施された場合、操作によるふっ素の損失によりわずか数%だが平均値を押し下げる原因となったと思われる。しかし、蒸留操作は夾雑物による測定妨害を軽減するために有効な手段で、JIS K 0102-2 においてもランタン-アリザンコンプレキソン吸光光度法では必須操作であり、イオンクロマトグラフ法も測定妨害がある場合は実施することになっている。この他として、蒸留操作の試料分取量については、増加に従い平均値は小さくなる傾向であった。また、近年の JIS K 0102 の改正で追加された小型蒸留装置の使用については、今回試料条件では従来の装置使用と差が見られなかった。

7) ランタン-アリザンコンプレキソン吸光光度

蒸留操作有りが回答の大部分(約 70%)で行われており、前述の通り平均値をわずかに下げており(有り 1.08 mg/L、無し 1.13 mg/L)、また、室間精度も操作有りの場合は大きくなった。

8) イオンクロマトグラフ法

前述の通り蒸留操作の有無により平均値はほとんど差が無かった。これは平均値が低い蒸

留操作かつ濃縮操作の回答率が低い(5%)と思われる。希釈率は2以上20未満の水準の平均値は添加濃度に最も近く室間精度も小さかった。これは希釈による夾雑物による測定妨害をある程度抑制しつつも定量精度が確保できる濃度までに留めたためと思われる。また、移動相の流速については、0.5 mL/min未満の水準は室間精度が大きく(16.8%)、マイクロ・セミマイクロカラムを用いる場合の分離・検出条件の安定化などに留意すべきである。

9) 定量条件

空試験応答値/試料応答値および試料応答値/検量線最高濃度応答値は、平均値の偏りや精度の違いは水準間では見られなかった。分析法検出下限値については、0.1以上の水準で平均値はわずかに小さくなる傾向が見られた。

(d) 過去の結果との比較

ふっ素の分析は、平成19年度および今年度の2回のみで、かつ試料条件も模擬排ガス吸収液のみであった。今年度の添加濃度は前回の濃度とほとんど変わらない条件であったが、ともに平均値はわずかに数%に小さいが添加濃度に近い結果で、また、室間精度CVについても10%未満とほぼ同等であった。ふっ素源が一種類のふっ化物のみであり、また、測定妨害となりうる他種類のハロゲンである塩化物イオンは、ふっ素濃度に対する濃度比は、平成19年度は65倍、今年度は約4倍であったが測定妨害が小さかったと思われる。蒸留操作はわずかに数%に小さいがふっ素の損失につながっていると思われる。

分析方法は、平成19年度はランタン-アリザンコンプレキソン吸光光度法の回答率(65%)が最も高く、次いでイオンクロマトグラフ法(31%)で、イオン電極法も10%あったが、今年度の調査では、イオンクロマトグラフ法の普及が進み(55%)、ランタン-アリザンコンプレキソン吸光光度法の回答率は減少し(42%)、イオン電極法も大幅に減少した(0.6%)。イオンクロマトグラフは操作が簡便で、告示法の検定対象である他の陰イオンも含めて複数種の陰イオンを一斉分析できるため普及が進んだと思われる。

表 2-2-2-2(3) 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		添加濃度 (mg/L)
				SD (mg/L)	CV (%)	
H19	模擬排ガス吸収液	270	1.68	0.166	9.8	1.8
R07	模擬排ガス吸収液	177	1.13	0.100	8.90	1.22

(e) 総括評価・今後の課題

今回の棄却後の平均値は添加濃度にわずかに数%小さいが近い値であり、室間精度CVも10%未満とおおむね良好な結果が得られた。主な要因としては、ふっ素源が一種類のフッ化物のみであり、夾雑物の測定妨害もほとんどないためと思われる。

一方で、蒸留操作、特に濃縮または留出液の中和の操作は、今回の試料条件では、ふっ素の数%のわずかな損失につながったと思われる。蒸留操作は夾雑物による測定妨害の低減に有効であるため、妨害があれば実施すべきである。実際、蒸留操作はJIS K 0102でもランタン-アリザンコンプレキソン吸光光度法は必須であり、イオンクロマトグラフ法でも測定妨害の場合は実施するように記されている。また、このようなふっ素の損失や測定妨害が疑われる場合は、回収率試験は有効であるので実施してもらいたい。

今回の棄却されたデータの主な原因・理由は、手分析部分となる蒸留操作の不備、分析装置の不整備、および試料の過剰希釈などによる吸光度値の低下に伴う誤差の拡大、濃度計算の誤りなどがあった。イオンクロマトグラフ法に代表されるように分析方法の簡便化・自動

化が進んでいるが、上記のように分析者側の対応不備により分析値に影響を与えることもあるため留意してもらいたい。

今後は、ふっ素化合物の種類を増やす、金属や塩化物イオンなどの測定影響が生じやすい夾雑物を添加するなど、より実試料に近い試験条件での実施も検討すべきと考える。

2. 3 共通試料3 (ばいじん試料 (溶出試験) : 金属元素等)

(1) 六価クロム

(a) 全体の傾向

回答数は242であった。分析回数3回未満、「ND」は0回答であった。Grubbsの検定による外れ値は22回答(小さい値19回答、大きい値3回答)、3回の室内精度CVが大きいことによる外れ値は6回答であった。

外れ値等棄却後の214回答の平均値は2.08 mg/L、室間精度CVは7.43%であった。

外れ値棄却後の分析法は、ジフェニルカルバジド吸光光度法が183回答、電気加熱原子吸光法が1回答、ICP発光分光分析法が15回答、ICP質量分析法が14回答、LC-ICP質量分析法が1回答であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

棄却された回答へのアンケート結果の概要を表2-2-3-1(1)に示した。242回答のうち、分析回数3回未満や「ND」は無く、棄却された回答は28回答であった。そのうち、試料液の調製に起因するものが4回答、ジフェニルカルバジド吸光光度法における発色操作に起因すると思われるものが2回答、鉄共沈分離に起因すると思われるものは5回答ともっとも多かった。そのほか計算ミスや報告書の記入ミスが疑われるものが16回答、吸光光度法における測定条件によるとと思われるものが1回答であった。また、1回答は原因不明であった。

表 2-2-3-1(1) 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法*	アンケート調査での該当機関の回答	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	単純な計算ミス。チェック不足。	同一機関の全クロムと比較して平均値が0.7倍程度であるため、アンケートの回答の通り計算ミスの可能性もあるが、ジフェニルカルバジド吸光光度法における発色操作等に問題があった可能性も考えられる。
B	Grubbs 小	1	不明	同一機関の鉛とセレンの回答に問題はないため、試料液の作製には問題はなかったと考えられる。全クロムとほぼ同じで平均値の約1/2の値であることから、希釈時の溶液の分取ミスや計算ミスが疑われるが、詳細は不明である。
C	Grubbs 小	1	秤量後、純水を入れ速やかに振とうを行わなかった。	同一機関の鉛とセレンの回答に問題はないため、試料液の作製には問題はなかったと考えられる。全クロムとほぼ同じで平均値の約3/4の値であることから、希釈時の溶液の分取ミスや計算ミスが疑われるが、詳細は不明である。
D	Grubbs 小	4	沈殿の熟成(2時間程)に時間をかけすぎたことによるCr6+のロスが発生した。	同一機関の全クロムの値は平均値と近いことから、鉄共沈操作における六価クロムの損失が疑われる。アンケートの回答から沈殿の熟成に長時間をかけていることから、アンモニアの揮発によるpHの低下により六価クロムの水酸化鉄沈殿への吸着が起こった可能性があるが、詳細は不明である。
E	Grubbs 小	1	検液作製におけるフィルター孔径、溶媒の液性、ろ過器への吸着などの操作過程に原因があったのではないかと推測。	同一機関の鉛とセレンの回答に問題はないため、試料液の作製には問題はなかったと考えられる。全クロムとほぼ同じで平均値の約3/4の値であることから、希釈時の溶液の分取ミスや計算ミスが疑われるが、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
F	Grubbs 小	2	・65.2.2 (C) 備考11の前処理方法に原因があると推察。・フレイム原子吸光のホロカソードランプ劣化による感度低下と推察。	同一機関の全クロムの値は平均値に近いことから、鉄共沈操作における六価クロムの損失が疑われるが、室内精度が良好なことから希釈ミスや計算ミスの可能性もある。詳細は不明である。
G	Grubbs 小	5	(回答無し)	同一機関の全クロムの値は平均値に近いことから、鉄共沈操作における六価クロムの損失が疑われるが、室内精度が良好なことから希釈ミスや計算ミスの可能性もある。詳細は不明である。
H	Grubbs 小	1	環境庁告示第13号 別表第一で分析するつもりが、誤ってJIS K 0102-3 24.3.1のエタノール処理したものを対象液としていた。	対照液の着色等はなかったと思われるため、アンケートの回答が原因であるかは不明である。
I	Grubbs 小	1	ばいじんを溶出する際の振とう速度が遅く、溶出が不十分であった。	同一機関の鉛や全クロムの値も低値であることから、試験液の調製に問題があった可能性がある。報告書では「ばいじん試料に水を加えてから溶出操作（振とう）までの放置時間」が10時間以上～30時間未満との回答があり、溶出不足となった可能性があるが、詳細は不明である。
J	Grubbs 小	1	不明	同一機関の鉛の値に問題はないことから、試験液の調製には問題がなかったと思われる。報告値は平均値の約1/20であり、溶液の調製ミスや計算ミスが疑われる。ジフェニルカルバジド吸光光度法における試料液の分取量が45 mLと記載されていたが、ほとんどの機関が5 mL以下であったため、試料の分取量が実際と違った可能性があるが、詳細は不明である。
K	Grubbs 小	5	共沈法での温硝酸アンモニウムによる、ろ紙の洗浄不足によって六価クロムが損失した。	同一機関の全クロムの値は平均値に近いことから、鉄共沈操作における六価クロムの損失が疑われる。アンケートの回答にある、ろ紙の洗浄不足は主な要因であるとは考えられないため、沈殿生成時のアンモニア揮発によるpH低下が疑われるが、詳細は不明である。
L	Grubbs 小	4	マトリックスの影響により測定値が低値となったと思われる。またクロム(Ⅲ)が含まれる場合を想定して、鉄共沈除去法を実施したために、低値となったと思われる。	同一機関の全クロムの値は平均値に近いことから、鉄共沈操作における六価クロムの損失が疑われる。沈殿生成時のアンモニア揮発によるpH低下が疑われるが、詳細は不明である。
M	Grubbs 小	1	分取量が2 mLのところ、40 mLで計算していたため、1/20の数値で結果を報告していた。	アンケートの回答の通り、計算ミスが原因であると考えられる。
N	Grubbs 小	1	二段階希釈を実施したが、一段階目の希釈倍率を計算シートに反映していなかった。	アンケートの回答の通り、計算ミスが原因であると考えられる。
O	Grubbs 小	1	妨害物質の前処理操作で何らかのミスがあったと考えられる。	同一機関のセレンの値に問題はないことから、試験液の調製には問題がなかったと思われる。報告値は平均値の約1/20であり、溶液の調製ミスや計算ミスが疑われる。ジフェニルカルバジド吸光光度法における試料液の分取量が40 mLと記載されていたが、ほとんどの機関が5 mL以下であったため、試料の分取量が実際と違った可能性があるが、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
P	Grubbs 小	1	計算式 $6Cr=11.967 \times \text{吸光度} / \text{試料量}$ で試料量を1 mLとするとところを40 mLとして計算した為(40 mLは弊社の最大試料採取量)。	アンケートの回答の通り、計算ミスが原因であると考えられる。
Q	Grubbs 小	1	希釈した際の計算間違い。	アンケートの回答の通り、計算ミスが原因であると考えられる。
R	Grubbs 小	1	希釈倍率が10倍であるところ、20倍にして計算した。	アンケートの回答の通り、計算ミスが原因であると考えられる。
S	Grubbs 小	1	不明	同一機関の鉛の値に問題はないことから、試験液の調製には問題がなかったと思われる。報告値は平均値および全クロムの約1/5であり、溶液の調製ミスや計算ミスが疑われる。ジフェニルカルバジド吸光度法における試料液の分取量が45 mLと記載されていたが、ほとんどの機関が5 mL以下であったため、試料の分取量が実際と違った可能性があるが、詳細は不明である。
T	Grubbs 大	5	3試料作製し、同様に外れていることから、重量体積比(1+10)を重量比(1+9)で調製したためであると考えられる。	報告書では50 gを500 mLで溶出していることから、試料液の調製に問題はないと思われる。同一機関のすべての項目が高く、六価クロムと全クロムの値は平均値の約2倍であることから、希釈ミスや計算ミスが疑われるが詳細は不明である。
U	Grubbs 大	1	検量線から求められた結果(μg)を試料分取量(2 mL)で割らず、そのまま報告してしまった。	同一機関の全クロムの値に問題はないことから、アンケートの回答の通り計算ミスが原因であると考えられる。
V	Grubbs 大	1	採取量の間違い(勘違い)でした。溶出試験を試料50 gで実施するところ、試料15 gで実施したために、溶出試験の固液比の違いで溶出量が変わったのではないかと(分析値は、試料50 gで換算した)。	アンケートの回答の通り、試料分取量の間違いが主な原因であると考えられる。
W	室内精 度大	1	以降の操作では原因が見当たらなかったため、前処理の操作が原因であると思われる。試料分取や振とうの不均一性や、ろ過時間の違いなどが挙げられる。	アンケートの回答の通り、試料液作製が原因であると思われる。
X	室内精 度大	1	ばいじん試料の飛散を防ぐために均一に混合せずに上部から順に50.0 gずつ分取したことにより、クロムの含有量にばらつきが生じた可能性がある。ただし、同時分析した他の元素についてはばらつきが無かった為、あくまで推測である。	同一機関の全クロムの値も同様にばらついていたことから、試料液の調製においてばらつきが生じたと考えられる。ただし、試料の不均一性に起因するかどうかは不明である。
Y	室内精 度大	1	不明	同一機関の他項目の値に問題がなかったことから、六価クロムの測定において試料の応答値が検量線最高濃度値の約1/10であることが、ばらつきの要因であると考えられる。
Z	室内精 度大	1	pH調整等	同一機関の全クロムの値には問題がないため、ジフェニルカルバジド吸光度法における発色操作等に問題があったと思われる。
AA	室内精 度大	5	振とう・溶出操作が不均一であった可能性、試料溶液分取操作に差があった可能性。	同一機関の全クロムの値も同様にばらついているため、アンケートの回答の通り、試料液の調製に問題があったと思われる。

機関	分析結果	分析方法*	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
AB	室内精度大	1	前処理時に行うpH調整において、規定通りのpHが中性になっていなかった可能性がある。	同一機関の全クロムの値には問題がないため、ジフェニルカルバジド吸光光度法における発色操作等に問題があったと思われる。アンケートの回答にあるpH調整の可能性もあるが、10 mmセルを使用しているために全体的に吸光度が小さいことも一因であると思われる。

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

(c) 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（21 回答：2.07 mg/L）と民間機関（193 回答：2.08 mg/L）でほぼ一致しており、室間精度 CV（10.8 %及び7.00 %）も同程度であった。

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ありの水準で室間精度 CV が良好な傾向があり、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。平均値には認証等の取得の有無で差は認められない。

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が、分析値に与える影響は認められなかった。

4) 試料の調製

試料受取日、試料液作成日数、分析日数、ばいじん試料の保存状況、試料液の保存状況のうち、試料液作成日数の要因において平均値や室間精度 CV が水準間に有意な差が認められた。

4) 分析方法等－分析法

ジフェニルカルバジド吸光光度法（183 回答）の平均値（2.11 mg/L）と比較して、ICP 発光分光分析法（15 回答）及び ICP 質量分析法（14 回答）の平均値（1.86 mg/L、及び 1.92 mg/L）が有意に低い値となったが、室間精度 CV は同程度であった。電気加熱原子吸光法と LC-ICP 質量分析法はそれぞれ 1 回答で、その値は 2.00 mg/L と 2.22 mg/L であった。

5) 試料液の調製（溶出操作）

試料液の調製については基本的には告示法で規定された方法水準の回答がほとんどであり、その他の水準の回答の割合が小さいため、分析値に与える影響は明確には認められなかった。

6) 六価クロムの分離操作（鉄共沈分離）

試料液分取量の要因において、「20 mL 以上」の水準の平均値（1.87 mg/L）が他の水準の平均値（「2 mL 未満」：2.15 mg/L、「5 mL 以上 10 mL 未満」：1.93 mg/L、「10 mL 以上 20 mL 未満」：2.04 mg/L）と比較して低値である傾向が認められた。それ以外の要因が分析値に与える影響は認められなかった。

7) LC-ICP 質量分析法

LC-ICP 質量分析法は 1 回答のみであったため、要因別の解析はできなかった。

8) ジフェニルカルバジド吸光光度法

ジフェニルカルバジド吸光光度法における操作手順が分析値に与える影響は認められなかった。

9) 電気加熱原子吸光法

電気加熱原子吸光法は1回答のみであったため、要因別の解析はできなかった。

10) ICP 発光分光分析法

光観測方式の要因において、「横方向 (6回答)」と「軸方向 (8回答)」の水準間で室間精度 CV (9.32%と 3.87%) に有意な差が認められた。その他の要因については明確な影響は認められなかった。

11) ICP 質量分析法

ICP 質量分析法における操作手順が分析値に与える影響は認められなかった。

12) 定量方法等

定量方法に関するいくつかの要因で水準間に差が認められたが、分析法の違い (ジフェニルカルバジド吸光光度法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法) に起因するものであった。

(d) 過去の結果との比較

六価クロムの調査は過去にも模擬水質やばいじん (廃棄物) の溶出試験で実施されているが、ばいじん試料を対象とした平成 28 年度と令和 7 年度 (本年度) の結果について主に比較を行った。

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 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD (mg/L)	CV (%)	
H09	模擬水質	310	0.0623	0.00762	12.2	0.070 (Cr として)
H28	ばいじん (溶出試験)	172	0.183	0.0927	50.5	—
R04	模擬水質	354	0.0196	0.00139	7.11	0.0200
R07	ばいじん (溶出試験)	214	2.08	0.155	7.43	—

平成 28 年度は室間精度 CV が 50.5%と非常に大きく、ジフェニルカルバジド吸光光度法における発色妨害と、ICP 発光分光分析法等の準備操作で用いられる鉄共沈法の操作手順に問題があったと考えられる。実際に、ばいじん試料を対象としたジフェニルカルバジド吸光光度法における発色操作において、硫酸(1+9)の添加後にジフェニルカルバジド溶液を添加する方法 (正添加法) では、発色が強く妨害されて測定が困難となることが指摘されている。(門木ら、分析化学, 66(9), 693 (2017)) また、鉄共沈法においては、沈殿熟成時の過加熱によりアンモニアが揮発することで溶液の pH が低下し、六価クロムの回収率が低下することが知られている。(門木ら、分析化学, 71(12), 679 (2022)) これは、アルカリ性では水酸化鉄の表面電荷が負電荷であるために三価クロムの除去が可能であるが、アンモニアの揮発により溶液の pH が等電点 pH の 8.5 を下回ると、水酸化鉄の表面電荷が正電荷に変化することで陰イオン形態である六価クロムが吸着・除去されるためである。

表 2-2-3-1(3) 分析法による平均値および室間精度 CV の比較

分析法	平均値 (室間精度 CV) 回答数 (割合)	
	平成 28 年度	令和 7 年度
ジフェニルカルバジド 吸光光度法	0.189 mg/L (46.7%) 42 回答 (24.4%)	2.11 mg/L (6.37%) 183 回答 (85.5%)
フレーム原子吸光法	0.136 mg/L (45.8%) 7 回答 (4.1%)	— 0 回答
電気加熱原子吸光法	0.170 mg/L (68.6%) 10 回答 (5.8%)	2.00 mg/L (—) 1 回答 (0.5%)
ICP 発光分光分析法	0.183 mg/L (48.6%) 63 回答 (36.6%)	1.86 mg/L (6.30%) 15 回答 (7.0%)
ICP 質量分析法	0.189 mg/L (53.2%) 50 回答 (29.1%)	1.92 mg/L (7.68%) 14 回答 (6.5%)
LC-ICP 質量分析法	— —	2.22 mg/L (—) 1 回答 (0.5%)

ジフェニルカルバジド吸光光度法については、平成 28 年の調査結果を受けて、門木らの検討結果を参考にしてジフェニルカルバジド溶液を添加後に硫酸(1+9)を添加する改良法（逆添加法）が、告示第 13 号法の改訂において別表第 1 の方法として採用された。本年度の調査は、告示法改正後にばいじん試料を対象とした初めての調査であり、室間精度 CV が平成 28 年度の 46.7%から本年度（令和 7 年度）の 6.37%と大幅な改善が認められた。ただし、本年度の調査結果では、逆添加法（平均値 2.12 mg/L、室間精度 CV 5.84%）と正添加法（平均値 2.08 mg/L、室間精度 CV 7.19%）で、試薬の添加順が分析値に与える影響はほとんど認められなかった。

鉄共沈についても、令和 7 年度調査において室間精度の大幅な改善が認められた。ただし、鉄共沈分離法を用いる分析法の回答割合が、平成 28 年度調査の 75.6%から令和 7 年の調査では 14.0%と大幅な減少がみられた。これは、ジフェニルカルバジド吸光光度法の改善により、より簡便な手法である吸光光度法の使用が可能になったためであると考えられ、他の金属類の測定手法が高感度で多元素分析が可能な ICP 質量分析法に移行していく中で興味深い傾向である。

(e) 総括評価・今後の課題

過去の調査と同様に、本年度調査においても試料液の調製において、告示法（環境庁告示第 13 号法）で定められた方法を順守していない回答がいくつか見られた。六価クロムはオキソ酸陰イオンとして溶出されるため、溶出条件にあまり影響を受けないが、水溶出は溶出条件の影響を強く受ける試験法であるため、厳密に順守していただきたい。

ジフェニルカルバジド吸光光度法については、告示改正後に初めて実施する調査であり、本年度の調査試料においては良好な結果が得られた。ただし、過去の調査試料で問題となった発色妨害があまり顕著でなかった可能性もあることから、継続的な調査が必要であると考えられる。ジフェニルカルバジド吸光光度法で特徴的であったのは、発色操作における試料の分取量について、SOP では希釈率を最小にするために 45 mL や 40 mL としている機関が、実際の分取量が 1 mL や 2 mL であるにも関わらず、45 mL や 40 mL で濃度を算出したことで外れ値となった回答が散見されたことである。精度管理調査と違って、実試料の分析ではこのようなミスは気づきにくいいため、実際の操作を確実に記録し、転記ミスや計算ミスが起こらないようなチェック体制を構築することが重要である。

ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法については、全クロムの報告値と比較して六価クロ

ムが大幅に低濃度であるために Grubbs 小として外れ値となった回答が 4 回答みられた。これは鉄共沈分離操作における六価クロムの損失が原因であると考えられる。これに関連して、分析方法別の六価クロムの添加回収率を比較（表 2-2-3-1(4)）すると、ジフェニルカルバジド吸光度法と比較して ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法の回収率が低くなりやすく、また平均値も低めになる傾向がみられた。回答数が限られるが、鉄共沈分離操作において六価クロムが若干損失する傾向があると思われるため、公定法における操作手順の改善が求められる。

表 2-2-3-1(4) 分析法による六価クロムの添加回収率別の平均値の比較

六価クロムの 添加回収率 (%)	ジフェニルカルバジ ド吸光度法	ICP 発光分光分析法	ICP 質量分析法
1. 80 以上 90 未満	2.08 (1 回答)	1.83 (3 回答)	1.92 (2 回答)
2. 90 以上 100 未満	2.10 (42 回答)	1.81 (2 回答)	1.98 (4 回答)
3. 100 以上	2.12 (32 回答)	1.98 (1 回答)	1.88 (1 回答)

JIS K 0102 に記載の LC-ICP 質量分析法を用いた回答が 1 回答あり、分析結果は全体の平均値とほぼ一致していた。廃棄物試料等の複雑な夾雑物を含む試料への適用性については検証が不十分であるが、分析条件の最適化や装置の改良・低価格化により装置が普及することで、公定法への採用が期待される。

(2) 鉛

(a) 全体の傾向

回答数は 246 であった。分析回数 3 回未満、「ND」は 0 回答であった。Grubbs の検定による外れ値は 6 回答（小さい値 3 回答、大きい値 3 回答）、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 1 回答であった。

外れ値等棄却後の 239 回答の平均値は 3.28 mg/L、室間精度 CV は 21.5%であった。回答のヒストグラムは、平均値の 1 つ上の級が平均値の 1 つ下の級より高き度数を示したが、それ以外の級についてはほぼ左右対称の形状であった。

外れ値棄却後の分析法は、フレーム原子吸光法が 18 回答、電気加熱原子吸光法が 4 回答、ICP 発光分光分析法が 65 回答、ICP 質量分析法が 151 回答であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbs の検定による外れ値 6 回答のうち、3 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。その中でも 1 回答は、抽出液中の鉛濃度を報告すべきところ、ばいじんの重量当たりの鉛濃度を報告していた。残る 3 回答、および室内精度 CV が大きいため外れ値扱いとなった 1 回答は、生データを見る限り、機器分析による鉛の定量には問題が見当たらないため、抽出操作の問題または記録のミスが疑われたが、原因特定には至らなかった。

表 2-2-3-2(1) 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法*	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 小	4	採取量の間違い（勘違い）でした。溶出試験を試料 50 g で実施するところ、試料 15 g で実施したために、溶出試験の固液比の違いで溶出量が変わったのではないかと（分析値は、試料 50 g で換算した）。	15 g/500 mL で抽出後に 50 g 相当に換算したとのことなので、抽出方法が誤っていたことは確かである。しかし、チャートや生データが提出されていないため、詳細は確認できなかった。
B	Grubbs 小	4	原子吸光による測定では 0.1 mg/L 以下、弊社他拠点の ICP-MS による測定では今回報告と同程度の値 (0.001 mg/L) であったため前処理部分に原因があったと思われる。ばいじん試料を容器内ではあるが 2, 3 日常温で静置したことが原因と推測するが、鉛のみ溶出率が低くなった原因については不明である。	ICP 質量分析の記録を見たところ、検量線は良好で計算にも問題はなかった。ばいじん試料を容器内で 2, 3 日常温で静置したことが原因とは考えづらい。約 1000 倍すれば外れ値でなくなるため、検液の希釈倍率が記録とは異なっていた可能性が疑われる。
C	Grubbs 小	3	溶出液を 5 倍希釈した検液を測定したが、報告書には測定値そのままを記載していた。同時測定を行った全クロムは、希釈倍率が掛けられており適正範囲内の値であったため、チェック時の確認漏れが原因であったと考えられる。	ICP 発光分光分析の記録には、鉛と全クロムは 5 倍希釈後の濃度が記録されていた。全クロムはその値を 5 倍して報告していたが、鉛は 5 倍しないで報告していた。計算を修正すると外れ値ではなかった。
D	Grubbs 大	4	3 試料作製し、同様に外れていることから、重量体積比 (1+10) を重量比 (1+9) で調整したためであると考えられる。	提出された記録によると、50 g を 500 mL で抽出したとのことなので、抽出方法に問題はなかった。記録に記載の希釈倍率、応答値、検量線最高濃度を用いて計算すると 0.98 mg/L となり、外れ値ではなかった。報告値は 9.8 mg/L であったので計算ミスと考えられる。

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
E	Grubbs 大	3	溶出に使用した容器からの汚染。	ICP発光分光分析の記録を見たところ、検量線は良好で計算にも問題はなかった。原因は特定できなかったが、使用した容器で過去に高濃度のPbを使用した後に洗浄が不十分であれば、汚染の原因となった可能性はある。
F	Grubbs 大	4	煤塵の前処理は普段行わないため、排水前処理と同じく硝酸のみで行った。	ICP質量分析記録に記載の希釈倍率と測定値を用いて計算すると1.9 mg/Lとなり、外れ値ではなかった。報告された値は、ばいじん1 kg当たりのPb濃度に相当するため、計算ミスと考えられる。
G	室内精 度大	3	<ul style="list-style-type: none"> ・ 溶出液作製途中の放置中の吸着：溶出試料作製操作において、ばいじん試料と水を混合後、振とう開始までの時間が、8時間強と長く、振とう容器への吸着のおそれが考えられる（夕方に試料と水を混合しタイマーをセット、2:00～8:00振とう、8:00～ろ過）。 ・ 振とう容器の劣化による吸着：振とう容器の使用回数と結果を比較すると、使用回数の多い容器で振とうした検液の結果は低く、使用回数の少ない容器で振とうした検液の結果が高い傾向にあったので、容器の劣化による吸着と推測する。 	提出された標準添加法のデータは、相関係数が0.9996から0.9999とうまく分析できており、溶出液の分析に問題は見当たらない。アンケート回答のように、抽出過程において、3検体の値が大きくばらつくような原因があったと考えられるが、その特定には至らなかった。

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

(c) 要因別の解析

1) 国際的な認証

ISO/IEC 17025 の取得ありの回答の方が、平均値が高く、室間精度 CV が小さかった。統計的に有意な違いが認められたのは、ISO/IEC 17025 の場合だけであったが、ISO 9001-9003 や MLAP の場合でも、認証の取得ありの方が、平均値がやや高く、室間精度 CV が小さい傾向であった。品質マネジメントシステム構築有りの回答は無しと比較して統計的に有意差はなかった。

2) 分析担当者の経験

経験年数が5年以上10年未満の回答が、1年未満の回答および10年以上の回答と比べて室間精度 CV が小さかった。分析試料数実績や主担当者以外の確認の有無は統計的な有意差が認められなかった。

3) 試料受取日と分析日数

試料受取日が7月1日から4日間の227回答よりも、受取日が7月7日から11日の4回答で、平均値が低かった。受取日が7月7日から11日の回答は4回答と少ないこと、7月14日以降受取の1回答では平均値が高いことから、受取日が直接平均値に影響したかどうかは疑わしいと考えられた。

試料液作成日数や分析日数は、平均値や室間精度 CV に与える影響は認められなかったが、大半の機関で1日から2日間で試料液作成と分析を終えていた。

ばいじん試料の保存日数が7日未満の回答で、7日以上14日未満の回答よりも平均値が有意に低かったが、その合理的な説明は困難であった。ばいじん試料の保存方法、保存温度、試料液の保存日数、保存方法、保存温度は、平均値や室間精度 CV に与える影響は認められな

かった。

4) 抽出操作

抽出に用いた試料量、使用した水の種類、水の使用量、試料と水の重量体積比、抽出容器の材質と容量、抽出液と容器の体積比、ばいじん試料に水を加えてから溶出操作（振とう）までの放置時間、振とう方向、振とう開始時の気温、1分当たりの振とう回数、振とう幅は、平均値と室間精度 CV に与える影響は認められなかった。振とう時間は全回答で6時間であった。振とう終了からろ過までの放置時間(min)により平均値に有意差はなかったが、室間精度 CV は60 min 以上の回答で10 min 未満および10 min 以上30 min 未満の回答より大きかった。

ろ過前の遠心分離の有無による平均値や室間精度 CV の有意差はなかった。遠心分離の重力加速度が3000の回答はその他の回答より室間精度 CV が有意に小さかった。遠心分離の時間は平均値や室間精度 CV に与える影響は認められなかった。ろ過は全回答で実施していた。メンブランフィルターのメーカーは、その他で室間精度 CV が大きかった。メンブランフィルターの孔径、直径、材質、ろ過方法、ろ過に用いたフィルターの枚数、ろ過に要した時間、試料液の pH、酸化還元電位は、平均値や室間精度 CV に与える影響は認められなかった。ろ過に使用したフィルター1枚あたりのろ過に要した時間は、10 min 未満の回答の方が10 min 以上20 min 未満の回答より室間精度 CV が有意に小さかった。

なお、環境庁告示第13号に定めるばいじんの抽出操作は次のとおりである。重量体積比10%、混合液が500 mL 以上、容器の容積は混合液のおおむね2倍、混合後できるだけ速やかに溶出の操作を実施、溶出は常温（おおむね摂氏20度）常圧で振とう機（あらかじめ振とう回数を毎分200回に、振とう幅を4 cm 以上5 cm 以下に調整したもの）を用いて、6時間連続して水平に振とうする。以上の指定のいずれかについて公定法に従っていない回答が全239回答中10回答前後存在した。

5) 抽出後の分析準備操作

試料液分取量、酸処理の種類、酸処理後のろ過の有無、溶媒抽出の有無、溶媒の種類、キレートの種類、抽出回数、抽出に用いた溶媒量は、平均値や室間精度 CV に与える影響は認められなかった。溶媒抽出後の液性は塩酸酸性の4回答で硝酸酸性の121回答より平均値が有意に低かった。

6) 分析方法

4つの分析方法の間で、平均値の有意な違いは認められず、室間精度 CV は ICP 発光分光分析法よりも ICP 質量分析法で有意に大きかった。

原子吸光法では、試験液の希釈倍率、バックグラウンド補正方法、測定波長が平均値と室間精度 CV に与える影響は認められなかった。

ICP 発光分光分析法では、試料の希釈倍率、装置のメーカー、光観測の方向、分光部の型が、平均値や室間精度 CV に与える影響は認められなかった。検出部が光電子増倍管の16回答の方が半導体検出器の46回答より室間精度 CV が有意に小さかった。スプレーチャンバーの材質、超音波ネブライザー使用の有無、バックグラウンド補正の有無、装置メモリー低減対策の方法、内標準物質の種類、測定時間、測定波長が平均値や室間精度 CV に与える影響は認められなかった。

ICP 質量分析法では、希釈倍率50以上の104回答の方が希釈倍率10以上20未満の20回答よりも平均値が有意に高かった。装置メーカーは3回答のメーカーの方が124回答のメーカーよりも室間精度 CV が大きかったが、回答数が少なかつた影響と考えられる。すべての回答で四重極の質量分析計であり、タンデム四重極 (MS/MS) を使用した回答はなかった。スプレ

ーチャンバーの材質、超音波ネブライザー使用の有無、装置メモリー低減対策の方法が平均値や室間精度 CV に与える影響は認められなかった。コリジョンリアクションセルを使用した140 回答の方が使用しなかった12 回答より室間精度 CV が小さかった。コリジョンリアクションセルのガスの種類、ガスの流量、補正式による補正、内標準元素の種類、積分時間が平均値や室間精度 CV に与える影響は認められなかった。

7) 標準溶液と検量線

標準液のメーカーは、F のメーカー（3 回答）が、他の3 社（72～78 回答）よりも室間精度 CV が有意に大きかったが、使用した回答数が少ないことの影響をうけていると考えられる。標準液の保存期間、定量方法、検量線作成点数、空試験応答値と試料応答値の比、試料応答値と検量線最高濃度応答値の比、装置検出下限値算出方法、分析法定量下限値算出方法は、平均値と室間精度 CV に与える影響は認められなかった。装置検出下限値が 0.005 以上 0.01 未満の 8 回答で 0.02 以上の 19 回答よりも室間精度 CV が有意に大きかった。また、分析法定量下限値が 0.005 未満の 131 回答のほうが 0.005 以上 0.01 未満の 17 回答よりも平均値が有意に低かった。いずれも解釈困難な結果である。

8) ICP 発光分光分析法の定量方法別の比較

ICP 発光分光分析法の 65 回答を、定量方法別に比較したところ、平均値と室間精度 CV に有意な違いは認められなかった。一般に、標準添加法が干渉の影響を最もよく補正できると考えられ、絶対検量線法では共存塩による干渉により鉛濃度を過小評価するが多い。しかし、本調査では絶対検量線法と標準添加法の間統計的に有意な差は認められないものの、平均値は絶対検量線法が標準添加法よりわずかに高かった。全 239 回答の平均値を基準としたヒストグラムを定量方法別に作成すると、回答数が少なく形状がわかりにくい場合もあるが、イットリウム内標準法の 28 回答では平均値より 1 つ下の級の度数が最も高かった。もし、イットリウムが試料に含まれていた場合、イットリウムを内標準元素として使用すると鉛濃度を過小評価することになる。「分析実施にあたっての留意した点及び問題と感じた点」の回答に ICP 発光分光分析法を使用して「イットリウムを内標準とし分析を行ったが、感度低下がみられたため、標準添加を採用した。」と記載した回答があった。

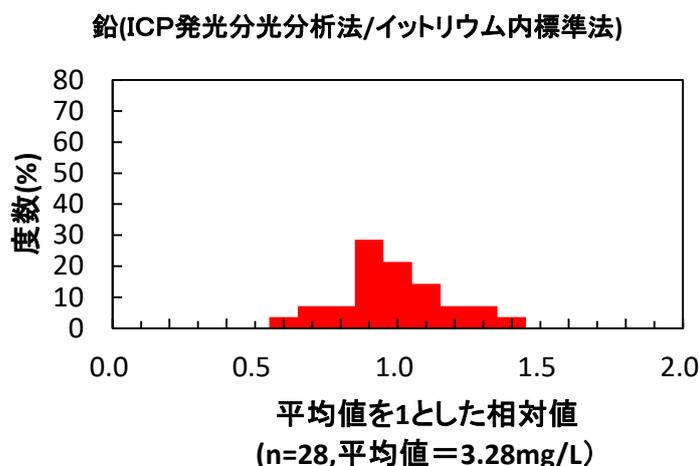


図 2-2-3-2(1) ICP 発光分光分析法のうちイットリウム内標準法のヒストグラム

9) ICP 質量分析法の定量方法別の比較

ICP 質量分析法の 151 回答を、定量方法別に比較したところ、平均値と室間精度 CV に有意な違いは認められなかった。全 239 回答の平均値を基準としたヒストグラムを定量方法別に作成すると、標準添加法とビスマス内標準法では平均値より上の級の度数が最も高かった。そして、インジウム内標準法およびイットリウム内標準法では平均値より下の級の度数が最も高かった。「分析実施にあたっての留意した点及び問題と感じた点」の回答に ICP 質量分析法を使用して「通常、内標に使用しているガリウム、インジウム、イットリウム等の積分値が高かったので、内標を使用しなかった」と記載した回答があった。

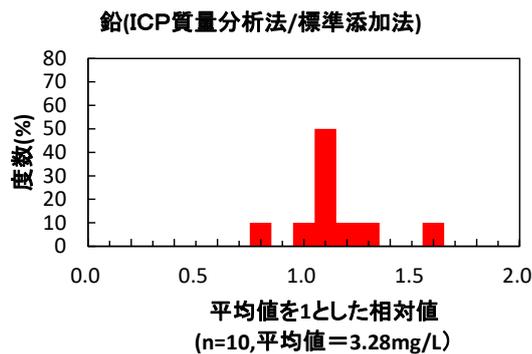


図 2-2-3-2(2) ICP 質量分析法のうち標準添加法のヒストグラム

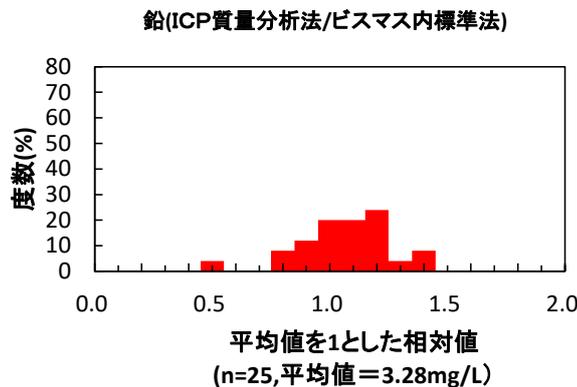


図 2-2-3-2(3) ICP 質量分析法のうちビスマス内標準法のヒストグラム

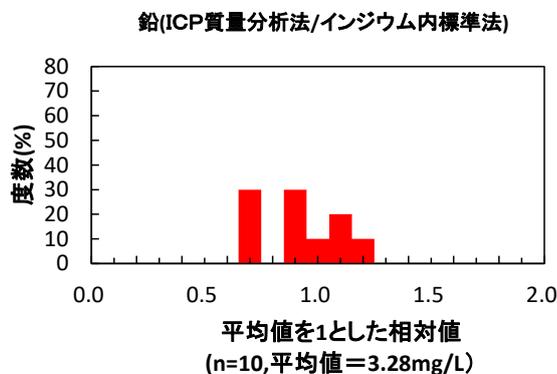


図 2-2-3-2(4) ICP 質量分析法のうちインジウム内標準法のヒストグラム

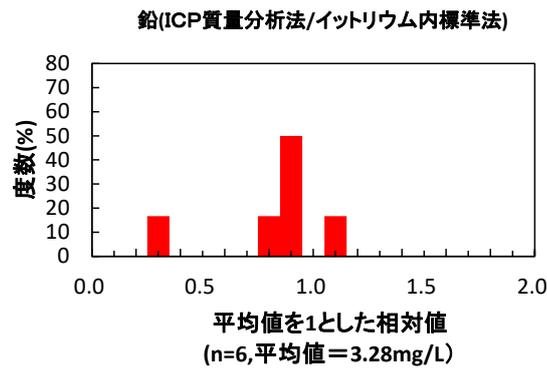


図 2-2-3-2(5) ICP 質量分析法のうちイットリウム内標準法のヒストグラム

(d) 過去の結果との比較

前回のばいじん中の鉛の調査は、H28 年度に実施された。表に示すとおり、R07 年度の室間精度 CV は H28 年度の室間精度 CV (15.5%) より大きかったが、R07 年度の平均値は H28 年度の平均値の 1/3 以下と低く、室間精度 SD は R07 年度の方が小さいため、R07 年度の方が室間精度 CV が高いのはやむを得ないと言える。なお、H28 年度調査では、ICP 発光分光分析法の平均値が ICP 質量分析法より平均値が低かった。また、ICP 質量分析法における内標準元素にタリウム、インジウム、ビスマスを使用した場合の平均値に明確な違いは見られなかった。

最近は、ばいじん中の鉛の調査は行われていないため、類似の調査として土壌含有量の結果を表に示した。表に記載の土壌中濃度は、塩酸で抽出された鉛の濃度を土壌 1 kg 当たりで表している。水で抽出された鉛濃度を抽出液 1 L 当たりで表したばいじんと比較するために、R04 年度の土壌中鉛濃度の平均値を抽出液 1 L 当たりで表すと 0.519 mg/L となる。R07 年度は R04 年度よりも抽出液中の鉛濃度が高いにもかかわらず、室間精度 CV が大幅に大きかった。また、R06 年度調査には模擬排水試料の調査が行われたが、鉛濃度は平均値 1.16 mg/L、室間精度 CV が 6.97% であった。R07 年度は R06 年度よりも液中の鉛濃度が高いにもかかわらず、室間精度 CV が大幅に大きかった。

過去の調査では、ICP 発光分光分析法で原子吸光法や ICP 質量分析法よりも平均値が低いこと、とくに絶対検量線法で平均値が低いことが繰り返し指摘されてきたのに対して、R07 年度は ICP 発光分光分析法と原子吸光法や ICP 質量分析法に有意差がなく、ICP 発光分光分析法の絶対検量線法も全体と比較して低い値ではなかった。以上より、R07 年度調査では、ICP 発光分光分析法の絶対検量線法における干渉による過小評価よりも、ほかの分析法において生じる過小評価のほうが、程度が大きかったと推察される。

表 2-2-3-2(2) 過去の結果との比較（外れ値棄却後：固体試料のみ）

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/kg) *	室間精度	
				SD (mg/kg) *	CV (%)
H14	土壌	405	116	16.6	14.4
H15	土壌	396	28.8	4.94	17.1
H16	廃棄物	429	164	32.6	19.9
H22	土壌	392	221	35.3	16.0
H28	ばいじん (溶出試験)	336	11.9	1.85	15.5
R01	土壌	316	9.32	0.868	9.31
R04	土壌	256	17.3	1.60	9.23
R07	ばいじん (溶出試験)	239	3.28	0.707	21.5

*:H28 及び R07 は mg/L

(e) 総括評価・今後の課題

平均値や室間精度 CV に統計的な有意差が認められた要因は少なかった。その中には回答数が少ないことが原因で室間精度 CV が大きくなったことが疑われる場合もあったが、原因を解釈可能な要因は以下のとおりである。ICP 質量分析法において、希釈倍率 50 以上の 104 回答の方が希釈倍率 10 以上 20 未満の 20 回答よりも平均値が有意に高かったことは、希釈倍率が適度に高い方が、共存元素による妨害を受けにくいことを反映したと考えられる。振とう終了からろ過までの放置時間が 60 min 以上の回答で、10 min 未満および 10 min 以上 30 min 未満の回答よりも室間精度 CV が大きかったことは、放置中の再吸着等の影響が現れた可能性があるが、ろ過に使用したフィルター 1 枚当たりのろ過に要した時間が 10 min 未満の回答の方が 10 min 以上 20 min 未満の回答より室間精度 CV が有意に小さかったのも、ろ過時間が長いとフィルター上の粒子への再吸着等の影響が現れた可能性がある。

過去の調査では、ICP 発光分光分析法で、原子吸光法や ICP 質量分析法よりも平均値が低いこと、とくに絶対検量線法で平均値が低いことが繰り返し指摘されてきたのに対して、R07 年度は ICP 発光分光分析法と原子吸光法や ICP 質量分析法に有意差がなく、ICP 発光分光分析法の絶対検量線法も全体と比較して低い値ではなかった。R07 年度調査では、ICP 発光分光分析法の絶対検量線法における干渉に起因する過小評価よりも、ほかの分析法において生じる過小評価のほうが、程度が大きかったと推察された。R07 年度調査では抽出液中にインジウムやイットリウムがある程度存在した（あるいは錫の同重体がインジウムに干渉した可能性もある）ため、それらを内標準として使用した場合に鉛濃度を過小評価した可能性が疑われる。

環境庁告示第 13 号に定めるばいじんの抽出操作は次のとおりである。重量体積比 10%、混合液が 500 mL 以上、容器の容積は混合液のおおむね 2 倍、混合後できるだけ速やかに溶出の操作を実施、溶出は常温（おおむね摂氏 20 度）常圧で振とう機（あらかじめ振とう回数を毎分 200 回に、振とう幅を 4 cm 以上 5 cm 以下に調整したもの）を用いて、6 時間連続して水平に振とうする。以上の指定のいずれかについて公定法に従っていない回答が全 239 回答中 10 回答前後存在したが、公定法の指定を守ることは重要であるので、従っていただきたい。

(3) セレン

(a) 全体の傾向

回答数は 242 であった。分析回数 3 回未満、「ND」は 0 回答であった。Grubbs の検定による外れ値は 9 回答（小さい値 3 回答、大きい値 6 回答）、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 1 回答であった。

外れ値等棄却後の 232 回答の平均値は 0.0258 mg/L、室間精度 CV は 13.3%であった。ヒストグラムは左右がほぼ対称であった。

外れ値棄却後の分析法は、水素化物発生原子吸光法が 45 回答、水素化物発生 ICP 発光分光分析法が 35 回答、ICP 質量分析法が 152 回答であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

外れ値 10 回答のうち、3 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。残る 7 回答（このうち 1 回答は室内精度 CV も大きい）は、内標準添加量のミスや、質量数選択のミスが疑われるものがあったが、外れ値となった原因の特定には至らなかった。

表 2-2-3-3(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法*	アンケート調査での該当機関の回答	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	標準列の設定濃度入力ミス。SOPの濃度範囲より高い濃度に設定し、入力ミスがあった。	ミス修正後の値は外れ値ではなかった。
B	Grubbs 小	3	ばいじんを溶出する際の振とう速度が遅く、溶出が不十分であった。	ICP発光分光分析の生データが提出されなかったため、測定における問題点は不明である。振とう条件は報告書には公定法どおりの200回/min、振とう幅4 cm以上5 cm以下と回答されているため、アンケート回答のような状況であったかどうかは不明である。
C	Grubbs 小	4	希釈した際の計算間違い。	希釈倍率の詳細が報告されていないため、再計算で確認することができなかった。
D	Grubbs 大	4	結果報告シートに測定結果を転記する際に、桁数を記載ミスしたものの。	ICP質量分析の生データが提出されなかったため、ミス内容は確認できなかった。
E	Grubbs 大	4	使用したメソッドが誤っており、著しく短い積分時間で測定してしまった。	積分時間が0.09sec/質量×3point×3回繰り返すと著しく短いことはたしかである。しかし、提出された生データを用いて再計算すると、0.0380 mg/Lであって外れ値ではなかったため、外れ値となった原因は計算ミスと考えられる。
F	Grubbs 大	4	マトリクスによるスペクトル干渉と考えられる。	内標準法で報告された生データを見ると、試料に添加した内標準元素濃度が標準溶液中の内標準元素濃度と一致していなかったことが疑われた。
G	Grubbs 大および室内精度大	4	3試料作製し、同様に外れていることから、重量体積比(1+10)を重量比(1+9)で調整したためであると考えられる。	重量比を用いたことが原因とのアンケート回答であるが、室内精度CVも20%と大きいため、その他にも原因もあると推察される。検量線のみ提出で、試料の測定値が報告されなかったため、原因の特定には至らなかった。
H	Grubbs 大	2	濃度ではなく、吸光度を入力していた。	アンケート回答のとおり、吸光度が報告されていた。報告書記載の検量線傾きと空試験値を用いて再計算すると0.0186 mg/Lであり、外れ値ではなかった。

機関	分析結果	分析方法*	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
I	Grubbs 大	4	質量数選択および希釈倍率。	アンケート回答のとおり、質量数選択が不適切であったと考えられる。この回答では、 m/z に80を選択し、メタンガスをを用いたリアクションセル利用と報告していた。メタンガスをを用いたリアクションセルは、Arを含む多原子イオンの除去には有効だが、Caを含む多原子イオンは除去しきれない場合がある。一般に、メタンガスをを用いたリアクションセル利用の条件では、サンプルの種類によっては m/z 80でうまく分析できる場合もあるが、 m/z 78や m/z 82などほかの同位体と比較して最適な m/z を選択する必要がある。
J	室内精度大	3	前処理時の加熱操作（硝酸の残留又は過剰な加熱）。	4種の標準溶液や3つの測定液の、各々の繰り返し測定は精度よく分析できており、検量線の直線性も良好であったため、機器分析は問題なかったと考えられる。アンケート回答のとおり、前処理過程に問題があったと推察されるが、原因は特定できなかった。

*:1. 3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法、2. 水素化物発生原子吸光法、3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法、4. ICP 質量分析法

(c) 要因別の解析

1) 国際的な認証

ISO 9001-9003 の取得ありの回答の方が、室間精度 CV が小さかった。統計的に有意な違いが認められたのは、ISO 9001-9003 の場合だけであったが、ISO/IEC 17025 や MLAP の場合でも、認証の取得ありの方で室間精度 CV が小さい傾向であった。品質マネジメントシステム構築ありの回答はなしと比較して統計的に有意な差はなかった。

2) 分析担当者の経験

経験年数が2年以上5年未満の回答が、1年未満の回答と比べて室間精度 CV が小さかった。分析試料数実績が500以上の回答が、50未満の回答と比べて室間精度 CV は小さかった。分析担当者以外の確認の有無は統計的な有意差が認められなかった。

3) 試料受取日と分析日数

試料受取日が7月1日から4日間の217回答よりも、受取日が7月7日から11日の4回答で、平均値が高かった。受取日が7月7日から11日の回答は4回答と少ないこと、7月14日以降受取の1回答では平均値が低いことから、受取日が直接平均値に影響したかどうかは疑わしいと考えられた。試料液作成日数は1日未満の回答のほうが、2日以上7日未満の回答より室間精度 CV が小さかった。分析日数は、平均値や室間精度 CV に与える影響は認められなかったが、大半の回答で1日から2日間で分析を終えていた。

ばいじん試料の保存日数、ばいじん試料の保存方法、保存温度、試料液の保存日数、保存方法、保存温度は、平均値や室間精度 CV に与える影響は認められなかった。

4) 抽出操作

抽出に使用した水の種類が逆浸透膜水の7回答の方が、蒸留水の45回答よりも室間精度 CV が小さかった。抽出容器の容量が1000 mL以上1200 mL以下の218回答は、500 mL以上600 mL以下の10回答よりも室間精度 CV が小さかった。振とう方向は、横置き/横振りの方が縦置き/横振りよりも室間精度 CV が小さかった。振とう開始時の気温は、30℃以上の10回答よりも25℃以上30℃未満の116回答の方で室間精度 CV が小さく、20℃以上25℃未満の101回答

のほうがさらに室間精度 CV が小さかった。

抽出に用いた試料量、水の使用量、試料と水の重量体積比、抽出容器の容量、抽出液と容器の体積比、ばいじん試料に水を加えてから溶出操作（振とう）までの放置時間、1 分あたりの振とう回数、振とう幅は、平均値と室間精度 CV に与える影響は認められなかった。振とう時間は全回答で 6 時間であった。振とう終了からろ過までの放置時間(min)により平均値に有意差はなかったが、室間精度 CV は 30 min 以上 60 min 未満の回答で 10 min 未満および 10 min 以上 30 min 未満の回答より小さかった。ろ過に用いたフィルターの枚数は 3 枚の 20 回答の方が、1 枚の回答と 2 枚の回答より、平均値が有意に高かった。ろ過前の遠心分離の有無、遠心分離の重力加速度、遠心分離の時間は平均値や室間精度 CV に与える影響は認められなかった。ろ過は全回答で実施していた。メンブランフィルターのメーカー、メンブランフィルターの孔径、直径、材質、ろ過方法、ろ過に使用したフィルター 1 枚あたりのろ過に要した時間、ろ過に要した時間、試料液の pH は、平均値や室間精度 CV に与える影響は認められなかった。酸化還元電位は、-100 mV 以上 0 mV 未満の 16 回答で、0 mV 以上 100 mV 未満の 4 回答および 100 mV 以上の 22 回答よりも、室間精度 CV が小さかった。

なお、環境庁告示第 13 号に定めるばいじんの抽出操作は次のとおりである。重量体積比 10%、混合液が 500 mL 以上、容器の容積は混合液のおおむね 2 倍、混合後できるだけ速やかに溶出の操作を実施、溶出は常温（おおむね摂氏 20 度）常圧で振とう機（あらかじめ振とう回数を毎分 200 回に、振とう幅を 4 cm 以上 5 cm 以下に調整したもの）を用いて、6 時間連続して水平に振とうする。以上の指定のいずれかについて公定法に従っていない回答が全 232 回答中 10 回答前後存在した。

5) 抽出後の分析準備操作

試料液分取量が 50 mL の回答の方が、5 mL 以上 10 mL 未満の回答や 20 mL 以上 50 mL 未満の回答よりも平均値が有意に高かった。酸を用いた前処理の影響を見ると、硝酸酸性で煮沸した 74 回答および硝酸による分解を行った 60 回答は、硝酸と硫酸による分解を行った 34 回答より平均値が高かった。また、塩酸酸性で煮沸した 4 回答で室間精度 CV が大きく、酸を用いた前処理を行わなかった 22 回答で室間精度 CV が小さかった。ろ過を行った 35 回答よりもろ過を行わなかった 165 回答の方で平均値が高く、室間精度 CV が小さかった。溶媒抽出や固相抽出を行った回答はなかった。最終の液性（塩酸酸性か硝酸酸性か）によって平均値や室間精度 CV に有意差はなかった。

6) 分析方法

4 つの分析方法の間で ICP 質量分析法の方が水素化物発生原子吸光法および水素化物発生 ICP 発光分光分析法よりも平均値が高かった。室間精度 CV は、水素化物発生 ICP 発光分光分析法の方が ICP 質量分析法より小さく、ICP 質量分析法の方が水素化物発生原子吸光法より小さかった。3, 3'-ジアミノベンジジン吸光光度法で分析した回答はなかった。

水素化物発生法を用いた回答のなかで、有機物の分解操作として硫酸(1+1)、硝酸を加えて加熱した 47 回答の方が、硫酸(1+1)、硝酸、過塩素酸を加えて加熱した 12 回答や塩酸を加えて加熱した 14 回答よりも室間精度 CV が小さかった。水素化物発生法を用いた回答のなかで、試料液の分取量、塩酸(1+1)添加量、90~100℃での加熱時間、水素化物の導入方法による、平均値および室間精度 CV への影響は見られなかった。

水素化物発生原子吸光法を用いた回答のなかで、検出部およびバックグラウンド補正方法による平均値および室間精度 CV への影響は見られなかった。測定波長はすべての回答で 196 nm であった。

水素化物発生 ICP 発光分光分析法を用いた回答のなかで、測定装置メーカーは A (20 回答)

の方がC (7 回答) の方よりも室間精度 CV が小さかった。発光部の光観測方向は横方向の 4 回答の方が縦方向の 30 回答よりも平均値が有意に高かった。水素化物発生 ICP 発光分光分析法を用いた回答のなかで、分光部の形式、検出部の形式、スプレーチャンバーの材質、超音波ネブライザー使用の有無、バックグラウンド補正実施の有無、装置メモリー低減対策、測定時間、測定波長が、平均値や室間精度 CV に与える影響は見られなかった。

ICP 質量分析法を用いた回答のなかで、機器分析前にろ過を行った 20 回答の方が、ろ過を行わなかった 130 回答よりも室間精度 CV が大きかった。メーカーは 128 回答の方が 19 回答や 5 回答よりも平均値が有意に高かった。コリジョンリアクションセルを使用した 149 回答の方が使用しなかった 3 回答よりも平均値が高かった。補正式による補正を行った 18 回答は、補正を行わなかった 133 回答よりも室間精度 CV が小さかった。内標準元素としてテルルを用いた 6 回答の方がイットリウム、ガリウム、ロジウムを用いた回答よりも平均値が有意に高く、インジウムを用いた回答よりも室間精度 CV が大きかった。積分時間は 0.2 sec 未満の 14 回答の方が、1 sec 以上 2 sec 未満の 28 回答よりも平均値が低く、0.2 sec 以上 0.5 sec 未満の 20 回答よりも室間精度 CV が大きかった。ICP 質量分析法を用いたすべての回答で四重極を使用していた。ICP 質量分析法を用いた回答のなかで、試料の希釈倍率、スプレーチャンバーの材質、超音波ネブライザー使用の有無、装置メモリー低減対策、コリジョンリアクションセルのガスの種類や流量、水素化物発生装置使用の有無、質量数が平均値や室間精度 CV に与える影響は見られなかった。

7) 標準溶液と検量線

標準液のメーカーは、C (66 回答) の方が、A (78 回答) 及び B (76 回答) よりも平均値が有意に高かった。保証期間内の標準液を使用した 220 回答の方が、保証期間超過の標準液を使用した 10 回答よりも室間精度 CV が小さかった。絶対検量線法の 72 回答の方が内標準法の 139 回答よりも平均値が低かった。試料応答値と検量線最高濃度応答値の比が 0.1 未満の 61 回答の方が 0.2 以上 0.5 未満の 96 回答よりも平均値が高かった。装置検出下限値(mg/L)が 0.002 未満の 170 回答の方が 0.005 以上 0.01 未満の 4 回答よりも室間精度 CV が小さかった。装置検出下限値算出方法が JIS K 0116 記載の方法である 11 回答の方が、JIS K 0133 記載の方法である 40 回答よりも平均値が有意に低かった。空試験応答値と試料応答値の比、分析法定量下限値、分析法定量下限値の算出方法は、平均値や室間精度 CV に与える影響が見られなかった。

(d) 過去の結果との比較

ばいじん中のセレンの調査は今回が初めてであり、直近のセレンの調査は 27 年前の模擬水質であった。室間精度 CV は H05 年度から H10 年度の調査では 20.3%から 33.0%であったが、今回は 13.3%と改善していた。H10 年度の調査の分析方法は、251 回答が水素化物発生原子吸光、49 回答が水素化物発生 ICP 発光分光分析法、8 回答が電気加熱原子吸光法、2 回答が ICP 質量分析法、1 回答が固体電極ストリッピングであった。水素化物発生原子吸光法を用いた回答に注目すると、H10 年度 (251 回答) の室間精度 CV が 20.3%で、R07 年度 (45 回答) の室間精度 CV は 17.1%であった。水素化物発生原子吸光法を用いた回答の室間精度は 27 年前と大きくは変わらないため、R07 年度調査の室間精度 CV が小さいのは、ICP 質量分析法が普及したためと考えられる。

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 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD (mg/L)	CV (%)	
H05	模擬河川水	99	0.0132	0.00363	27.5	0.015
H06	模擬排水	227	0.0395	0.0130	33.0	0.048
H10	模擬水質	311	0.00661	0.00134	20.3	0.0070
R07	ばいじん (溶出試験)	232	0.0258	0.00344	13.3	—

(e) 総括評価・今後の課題

ばいじん中のセレンの解析結果では、平均値に統計的な有意差が認められた要因が比較的多かった。

4つの分析方法の間では、ICP 質量分析法が水素化物発生原子吸光法および水素化物発生 ICP 発光分光分析法より平均値が高かった。ICP 質量分析法の方が水素化物発生を用いた分析法より平均値が高い傾向は、砒素では過去の調査（たとえば R05 年度）で指摘されており、ICP 質量分析法でスペクトル干渉低減が不十分で高値となる可能性と、水素化物発生反応が不十分で低値となる可能性がある。これが最も明確な傾向と考えられる。この分析方法の影響を間接的に反映したと推察される要因もある。試料液分取量が 50 mL で平均値が高いこと、硝酸で前処理した回答で平均値が高いことは、これらは ICP 質量分析法の前処理としてよく使われることを間接的に反映していると推察される。装置検出下限値算出方法が JIS K 0116 記載の方法である 11 回答の方が、JIS K 0133 記載の方法である 40 回答よりも平均値が有意に低いことは、前者は ICP 発光分光分析法の、後者は ICP 質量分析法の検出下限値算出方法であること間接的に反映したと推察される。

絶対検量線法の方が内標準法の回答よりも平均値が低かった。これは絶対検量線法で問題となる物理干渉を内標準法で除去できたためと推察される。

試料応答値と検量線最高濃度応答値の比が 0.1 未満の方が 0.2 以上 0.5 未満の回答より平均値が高かった。これは 0.2 以上 0.5 未満の回答のほうが検量線の中央部で正確に測定できたと推察されるため、0.1 未満の回答で過大評価していると考えられる。

その他、細かい傾向を挙げると以下のとおりである。ろ過に用いたフィルターが 3 枚の方が 1 枚や 2 枚の回答よりも平均値が高いのは、フィルターやフィルター上粒子への吸着が少ないためと推察される。ろ過を行った回答よりもろ過を行わなかった回答の方が平均値が高いのも、ろ過による吸着の影響と考えられる。ICP 質量分析法において、積分時間が 0.2 sec の回答の方が、1 sec 以上 2 sec 未満の回答よりも平均値が低かった。これは前者が感度不足のためと推察される。

一般的な予想とは逆の効果が見られた要因もあった。ICP 質量分析法において、コリジョンリアクションセルを用いた回答の方が使用しなかった回答よりも平均値が高かった。一般に、コリジョンリアクションセルを使用すると正の干渉を除くことができるため、対象元素濃度は低下すると考えられるが、今回はセレン濃度が高くなる効果が見られた。

回答数が少ないため、解釈が困難な要因もあった。水素化物発生 ICP 発光分光分析法において、発光部の光観測方向が横方向 4 回答のほうが縦方向の 30 回答よりも平均値が高かったことは、横方向と縦方向でのバックグラウンドの違いなどを反映している可能性もあるが、前者が 4 回答と少ないことから、明確なことは言えなかった。ICP 質量分析法において、内標準としてテルルを用いた 6 回答が、イットリウム、ガリウム、ロジウムを用いた回答よりも平均値が有意に高く、インジウムを用いた回答よりも室間精度 CV が大きかった。テルルは感度が悪いため、内標準として利用する際には試料添加後の濃度が 1 mg/L 程度の高濃度になるようにする必要がある元素である。6 回答と少ないこともあり、テルルを用いた回答が正しい

のか、過大評価なのかを判定するには至らなかった。装置メーカーや標準液メーカーによって平均値に有意差が見られたが、これはメーカーの影響なのか、各メーカー推奨の分析条件の違いを間接的に反映しているのかは不明である。

ばいじん中のセレンの調査は今回が初めてであったが、ヒストグラム形状は左右対称で、室間精度 CV も 13.3% と比較的良い結果であった。しかし、平均値に有意差が見られた要因が多数あったこと、その原因の解釈が明確でない場合が多いことから、今後も適宜同様の調査を実施し、水素化物発生最適条件や ICP 質量分析法における干渉低減に関する知見を蓄積することが望まれる。

(4) 全クロム

(a) 全体の傾向

回答数は 247 であった。分析回数 3 回未満、「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 4 回答、大きい値 1 回答）、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 4 回答であった。

外れ値等棄却後の 238 回答の平均値は 2.13 mg/L、室間精度 CV は 8.30%であった。

外れ値棄却後の分析法は、ジフェニルカルバジド吸光光度法が 5 回答、フレイム原子吸光法が 4 回答、電気加熱原子吸光法が 3 回答、ICP 発光分光分析法が 77 回答、ICP 質量分析法が 149 回答であった。

(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 2-2-3-4(1) に示した。棄却された 9 回答のうち、試料液の調製に起因するものが 3 回答、計算ミスや報告書の記入ミスが疑われるものが 5 回答、ICP 質量分析法における測定条件によると思われるものが 1 回答であった。なお、全クロムで外れ値となった 9 回答中 7 回答が六価クロムでも外れ値となっていた。

表 2-2-3-4(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析法*	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	5	不明	同一機関の鉛とセレンの回答に問題はないため、試料液の作製には問題はなかったと考えられる。六価クロムとはほぼ同じで平均値の約1/2の値であることから、希釈時の溶液の分取ミスや計算ミスが疑われるが、詳細は不明である。
B	Grubbs 小	4	マトリックスによるイオン化干渉。	同一機関の鉛とセレンの回答に問題はないため、試料液の作製には問題はなかったと考えられる。平均値の約1/2の値であることから、希釈時の溶液の分取ミスや計算ミスが疑われるが、詳細は不明である。
C	Grubbs 小	4	検液作成におけるフィルター孔径、溶媒の液性、ろ過器への吸着などの操作過程に原因があったのではないかと推測。	同一機関の鉛とセレンの回答に問題はないため、試料液の作製には問題はなかったと考えられる。全クロムとはほぼ同じで平均値の約3/4の値であることから、希釈時の溶液の分取ミスや計算ミスが疑われるが、詳細は不明である。
D	Grubbs 小	4	ばいじんを溶出する際の振とう速度が遅く、溶出が不十分であった。	同一機関の鉛や六価クロムの値も低値であることから、試験液の調製に問題があった可能性がある。報告書では「ばいじん試料に水を加えてから溶出操作（振とう）までの放置時間」が10時間以上～30時間未満との回答があり、溶出不足となった可能性があるが、詳細は不明である。
E	Grubbs 大	5	3試料作製し、同様に外れていることから、重量体積比(1+10)を重量比(1+9)で調製したためであると考えられる。	報告書では50 gを500 mLで溶出していることから、試料液の調製に問題はないと思われる。同一機関のすべての項目が高く、六価クロムと全クロムの値は平均値の約2倍であることから、希釈ミスや計算ミスが疑われるが詳細は不明である。
F	室内精度大	5	ばいじん試料の飛散を防ぐために均一に混合せずに上部から順に50.0 gずつ分取したことにより、クロムの含有量にばらつきが生じた可能性がある。ただし、同時分析した他の元素についてはばらつきが無かった為、あくまで推測である。	同一機関の六価クロムの値も同様にばらついていたことから、試料液の調製においてばらつきが生じたと考えられる。ただし、試料の不均一性に起因するかどうかは不明である。

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
G	室内精度大	5	振とう・溶出操作が不均一であった可能性、試料溶液分取操作に差があった可能性。	同一機関の六価クロムの値も同様にばらついているため、アンケートの回答の通り、試料液の調製に問題があったと思われる。
H	室内精度大	5	ICP/MSのメーカーに問い合わせた結果、分析条件に問題は無いという事でしたので、前処理に問題があると思われる。	同一機関の鉛とセレンの回答に問題はないため、試料液の作成には問題はなかったと考えられる。ICP質量分析法で同時分析を実施したと思われる鉛、セレン、全クロムの分析値を比較すると、水素モードで測定したセレンには問題がなかったが、ヘリウムモードで測定した鉛と全クロムは大きなばらつきがみられたため、ヘリウムモードでの測定中に何らかの問題があった可能性があるが詳細は不明である。
I	室内精度大	5	2回目の値の転記ミスがあった。(2.40 mg/L → 2.04 mg/L) ①今回試験、取りまとめを実施した人員は、初めてであり慣れていなかった。②試験に手間取ったため、報告期日ギリギリまで試験を行っており、試験結果の検証が十分に行われてなかった。	アンケートの回答の通り、転記ミスが原因であると考えられる。

*:1. ジフェニルカルバジド吸光光度法、2. フレーム原子吸光法、3. 電気加熱原子吸光法、4. ICP 発光分光分析法、5. ICP 質量分析法

(c) 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（26 回答：2.19 mg/L）と民間機関（212 回答：2.13 mg/L）でほぼ一致しており、室間精度 CV（10.3%及び7.98%）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ありの水準で室間精度 CV が良好な傾向があり、ISO 9001～9003 及び ISO/IEC 17025 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。平均値には認証等の取得の有無で差は認められない。

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が、分析値に与える明確な影響は認められなかった。

4) 試料の調製

試料受取日、試料液作成日数、分析日数、ばいじん試料の保存状況、試料液の保存状況のうち、試料液作成日数及び分析日数の要因において平均値や室間精度 CV が水準間に有意な差が認められた。

5) 分析方法等－分析法

分析法別の回答数と平均値は以下の通りであり、ジフェニルカルバジド吸光光度法（5 回答：2.22 mg/L）、フレーム原子吸光法（4 回答：2.03 mg/L）、電気加熱原子吸光法（3 回答：2.03 mg/L）、ICP 発光分光分析法（77 回答：2.11 mg/L）、ICP 質量分析法（149 回答：2.15 mg/L）、分析方法間で平均値の差は認められなかった。室間精度 CV については、回答数が限られるもののフレーム原子吸光法（20.3%）と電子加熱原子吸光法（15.9%）が他の分析法（10%未満）と比較して大きい結果であった。

6) 試料液の調製 (溶出操作)

試料液の調製については基本的には告示法で規定された方法水準の回答がほとんどであり、その他の水準の回答の割合が小さいため、分析値に与える影響は明確には認められなかった。

7) ジフェニルカルバジド吸光光度法

ジフェニルカルバジド吸光光度法における操作手順が分析値に与える影響は認められなかった。

8) フレーム原子吸光法

回答数が限られるが、フレームにおいて、「アセチレン-空気通常炎」の平均値 (3 回答 : 1.87 mg/L) よりも「その他」 (1 回答 : 2.31 mg/L) の値が全体の平均値と近い値となった。その他の要因が分析値に与える影響は認められなかった。

9) 電気加熱原子吸光法

電気加熱原子吸光法における操作手順が分析値に与える影響は認められなかった。

10) ICP 発光分光分析法

光観測方式の要因において、「横方向 (15 回答)」と「軸方向 (62 回答)」の水準間で室間精度 CV (12.4%と 7.41%) に有意な差が認められた。また、超音波ネブライザーの使用の要因について、「行った (5 回答)」と「行わなかった (73 回答)」の水準間で平均値 (1.89 mg/L と 2.13 mg/L) に有意な差が認められた。その他の要因については明確な影響は認められなかった。

11) ICP 質量分析法

コリジョン・リアクションセルによるスペクトル干渉の軽減又は補正の要因について、「行った (144 回答)」と「行わなかった (6 回答)」の水準間で室間精度 CV (7.02%と 14.6%) に有意な差が認められた。その他の要因については明確な影響は認められなかった。

12) 定量方法等

定量方法に関するいくつかの要因で水準間に差が認められたが、分析法の違いに起因するものであった。

(d) 過去の結果との比較

全クロムの調査は、固体試料については過去にも下水汚泥、土壌、ばいじんの試験でしばしば実施されている。表に示した通り、過去の結果は室間精度 CV 値が大きい、これは主に下記 2 点に起因するものと思われる。①含有量試験では、固体試料に含まれるクロムの難分解性酸化物 (Cr_2O_3) の分解が困難であり、試料の溶液化の成否がばらつきの主な原因である。②平成 7 年度と平成 8 年度の溶出試験では、その溶出濃度が本年度と比較して 2~3 桁低濃度である。さらに、平成 8 年度以前に実施された調査は、現在から 30 年以上前に実施されたものであり、現在の前処理装置や分析機器との直接の比較は困難であると思われる。以上の理由から、本年度調査における過去の比較については本稿では言及しないこととする。

表 2-2-3-4(2) 過去の結果との比較（外れ値棄却後：固体試料のみ）

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L) *	室間精度	
				SD (mg/L) *	CV (%)
H03	下水汚泥	100	190	34.8	18.3
H04	土壌 (含有試験)	174	166	22.5	13.6
H07	土壌 (含有試験)	130	13.6	12.2	90.3
	土壌 (溶出試験)	52	0.00490	0.00603	123
H08	ばいじん(0.1N 硝酸溶出試験)	245	0.465	0.439	94.3
	ばいじん (溶出試験)	237	0.0483	0.0361	74.7
H20	下水汚泥	306	40.5	8.08	19.9
R07	ばいじん (溶出試験)	238	2.13	0.177	8.30

*: 土壌含有試験、下水汚泥は mg/kg

(e) 総括評価・今後の課題

本年度の調査では、ばいじんの溶出試験における六価クロム分析法の評価のためのベースとなるデータとして、全クロムの分析を調査項目追加した。これは、ばいじんの水溶出液に含まれるクロムの化学形態は六価クロムであると考えられるため、全クロムの測定値はほぼ六価クロムの濃度と等価であるとみなされる。そのうえで、六価クロムの分析で必要となる追加的な操作、すなわちジフェニルカルバジド吸光度法における発色操作や ICP 質量分析法等における鉄共沈分離法が分析値に与える影響を評価することが容易になると考えたためである。実際に、外れ値棄却後の全クロムの平均値 (2.13 mg/L) は、六価クロムの平均値 (2.08 mg/L) とおおむね一致しており、室間精度 CV も 8.30 % と 7.43 % と同程度であった。

回答数の多かった ICP 発光分光分析法と ICP 質量分析法においては、本年度の調査試料が夾雑物としてナトリウム、カリウム、塩素、硫黄を数 1000 mg/L 含むことから、非スペクトル干渉及びスペクトル干渉が問題となると考えられる。

ICP 発光分光分析法では、夾雑物に起因する非スペクトル干渉が最も問題となる。今回の調査では、光観測方式の要因において横方向観測の方が軸方向観測よりも室間精度 CV が大きい値となり、一般的には横方向測光の方が非スペクトル干渉を受けにくいという傾向と逆の結果となった。超音波ネブライザーの使用の有無で平均値に有意な差が認められたが、超音波ネブライザーの使用の際には夾雑物による影響をより顕著に受けることを反映していると思われる。ICP 質量分析法においては、スペクトル干渉が最も大きな問題であると考えられる。クロムの測定においては、⁵²Cr に対して ⁴⁰Ar¹²C や ³⁵Cl¹⁶O⁴H が多原子イオン干渉を与えるが、これらの干渉は、コリジョン・リアクションセル技術の適切な使用により低減できると考えられる。本年度の調査では、コリジョン・リアクションセルによるスペクトル干渉の低減の有無により室間精度 CV に違い (あり : 7.02 %, なし : 14.6 %) がみられたことから、夾雑物や分析目的元素に合わせて適宜使用することが推奨される。

最後に、今回の調査では全クロムで問題がなく六価クロムの分析値が低値のために外れ値となった回答はいくつか見られたが、その逆はみられなかった。これらの結果は、六価クロム分析のための追加的な操作に大きな課題があることを示している。本年度調査で使用したばいじん試料は比較的妨害成分が含まれていなかったと思われるが、実際の廃棄物試料では想定外の夾雑物を含むことが考えられるため、スクリーニング分析として全クロムの値を把握することは非常に有効であろう。ICP 発光分光分析法や ICP 質量分析法は多元素同時分析が可

能であるため、六価クロムの分析をジフェニルカルバジド吸光光度法で実施している機関においても、補助的データとして全クロムを測定しておくことは、発色妨害による六価クロム濃度の過小評価の防止に有用であると考えられる。

(5) 共通試料3 (ばいじん試料) のまとめ

(a) 調査結果の概説

本年度の調査は、廃棄物 (ばいじん) 試料の溶出試験の精度向上を図ることを目的として実施されたものである。共通試料3では、「環境庁告示第13号 (公定法)」に定める方法により、溶出液中に含有される成分濃度が適当であった六価クロム、鉛、セレンの3項目と、六価クロムの参照データとしての観点から追加された全クロムの、合計4項目について調査を実施した。

回答数は、六価クロムが242回答、鉛が246回答、セレンが242回答、全クロムが247回答であり、項目による回答数の違いはほとんどなかった。棄却率はそれぞれ12% (28回答)、2.9% (7回答)、4.1% (10回答)、3.6% (9回答)であり、六価クロムの棄却率が若干大きい結果であった。一方で、外れ値棄却後の室間精度CVは、鉛が21.5%と他の項目と比較して大きな値であり、そのヒストグラムは幅広なものであった。全体としてはおおむね良好な結果が得られたと考えられる。

(b) 試料液の調製について

公定法では、溶出液 (試料液) の調製法として、固液比 (試料50gに対し水500mL)、振とう幅 (4~5cm)、振とう回数 (200回/min)、ろ過方法 (3000重力加速度で20分遠心分離後に孔径1 μ mのメンブランフィルターでろ過) などが厳密に規定されている。これは、溶出試験の再現性確保のために必須の条件であり、逸脱した場合はしばしば測定値が低値となることから、その遵守が求められる。ただし、本年度調査においても公定法から逸脱した回答が散見されたので、使用機器等の見直し等による改善に努められたい。

(c) 六価クロム及び全クロム

六価クロムと全クロムの外れ値棄却後の平均値はそれぞれ2.08mg/Lと2.13mg/Lとほぼ一致しており、室間精度CVも7.43%と8.30%と同等の結果であった。この結果は、溶出したクロムの化学種がほとんど六価クロムであったことを示している。一方で、棄却された回答数は全クロムが247回答中9回答 (棄却率3.6%) であったのに対して、六価クロムでは242回答中28回答 (棄却率12%) と、両者に明確な差が認められた。これは、六価クロムの測定のためには、吸光度法におけるジフェニルカルバジドによる発色操作やICP質量分析法等における鉄共沈分離などの追加的な操作が必要であり、これらの操作に起因すると考えられる。実際に、ジフェニルカルバジド吸光度法における発色妨害や鉄共沈分離操作における六価クロムの損失等が報告されており、過去の調査 (平成28年度) ではこれらの影響が非常に顕著であった。ただし、本年度調査では吸光度法における発色試薬の添加順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、本年度のばいじん試料は吸光度法における発色妨害はあまり問題とならなかったと考えられる。一方で、鉄共沈分離法を用いる分析法においては、六価クロムの低値が散見された。水酸化鉄の表面電荷は等電点のpH8.5付近を境に酸性側では正電荷、アルカリ性側では負電荷となることが知られており、沈殿生成・熟成時にアルカリに保つことで、共存する三価クロムが除去可能である。現行の公定法ではpH調節にアンモニアが使用されるため、沈殿熟成時の過加熱によりアンモニアが揮発することでpHが8.5を下回り、分析対象である六価クロムが沈殿・除去されることが懸念される。本年度調査においても、鉄共沈分離操作に起因すると思われるGrubbs小の外れ値がいくつか見られたが、共沈操作時のpHは未確認であるため推測の域は出ない。

ICP発光分光分析法においては、ばいじん溶出液の夾雑物として高濃度に含まれるアルカリ・アルカリ土類金属及び塩素、イオウに起因する干渉に留意する必要がある。クロムの測定に用いられる主な発光線である268nm (II) 及び206nm (II) にはいずれもスペクトル干

渉（分光干渉）はあまり問題とならない。非スペクトル干渉の対策法としては、できるだけ希釈したうえで内標準法や標準添加法を適用する、内標準はクロムの発光線に合わせてイオン線の使用が推奨されるが、インジウムのイオン線（230 nm (II)）はクロムの発光線と信号強度の変動が異なるために、内標準としての使用は推奨されない。

ICP 質量分析法においては、クロムの測定質量数 (m/z 52) において $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ や $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ の多原子イオン干渉が考えられるが、コリジョン・リアクションセル技術の適切な利用により問題とならないレベルに低減可能である。非スペクトル干渉については、ICP 発光分光分析法と同様に十分に希釈したうえで内標準法を適用するのが適当である。内標準元素としては、クロムと質量数 (m/z) の類似したガリウム (m/z 71) やイットリウム (m/z 89) の使用が一般的である。カルシウムが高濃度の場合にはスペクトル干渉の恐れのあるスカンジウム ($^{44}\text{Ca}^+\text{H}^+ \rightarrow ^{45}\text{Sc}^+$) の使用には注意が必要である。また、リアクションガスに水素を使用する場合には、水素と反応性の高いコバルトの使用は推奨されない。

図 2-2-3-5(1)に、同一機関からの六価クロムと全クロムの報告値をプロットした結果を示す。黒丸 (●) で示した多くの外れ値において、全クロムよりも六価クロムが顕著に低値となる傾向がみられ、このような場合には吸光度法における発色障害や鉄共沈分離における妨害が疑われる。廃棄物の溶出試験においては、溶出されるクロムの化学形態は六価クロムであることが多いと考えられることから、実試料の分析においても全クロムの値を参考情報として活用することは非常に有用であると考えられる。

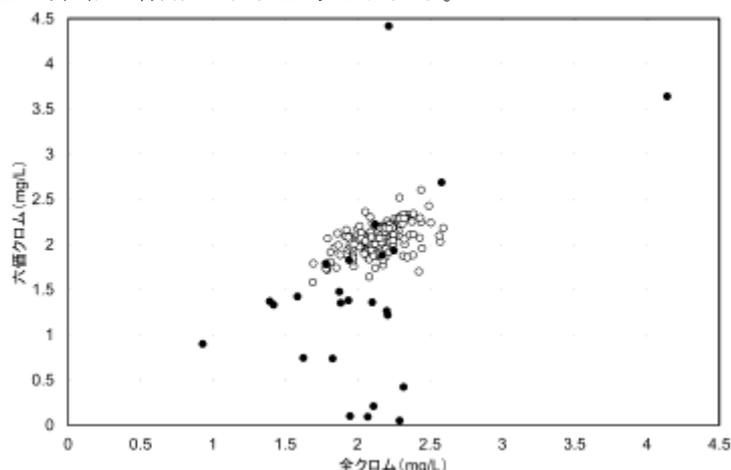


図 2-2-3-5(1) 全クロムと六価クロムと全クロムの報告値の比較

(d) 鉛

本年度調査における鉛の室間精度 CV (21.5%) は、六価クロム (7.43%)、セレン (13.3%)、全クロム (8.30%) と比較して悪く、さらにそのヒストグラムもブロードなものであった。これは、鉛の溶出率がクロム (六価クロム) やセレンと比較して、溶出操作後の pH に大きく依存するためであると考えられる。今回のばいじん溶出液の最終 pH は 12 付近であり、鉛の溶出液が比較的小さく、さらにその割合が pH に対して大きく変化する領域である (貴田ら、廃棄物学会誌、Vo. 7 No. 5 pp. 410-421 (1996))。このため、本年度調査試料の鉛の濃度は、溶出液の最終 pH のわずかな変化や、振とう条件・放置時間・ろ過操作の違いに比較的大きな影響を受けたものと考えられる。ばいじん溶出液を対象とした平成 28 年度調査と本年度調査を比較すると、すべての分析法において本年度調査よりも平成 28 年度調査において室間精度 CV が良好であった。これは、平成 28 年度調査では溶出液の最終 pH が 13 付近であり、本年度調査よりも鉛の溶出割合が高く溶出操作の影響が比較的小さい領域であったことが原因であると推察されるが、その要因解明には詳細な検討が必要である。

表 2-2-3-5(1) 平成 28 年度と本年度調査の比較

分析法	平成 28 年度		令和 7 年度	
	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)
フレイム 原子吸光法	11.8 (16.8%)	71 (21.1%)	3.30 (26.0%)	18 (7.6%)
電気加熱 原子吸光法	14.5 (4.8%)	3 (0.9%)	3.49 (43.5%)	4 (1.7%)
ICP 発光分光 分析法	11.6 (15.7%)	146 (43.5%)	3.28 (19.0%)	65 (27.3%)
ICP 質量分析法	12.2 (14.2%)	116 (34.5%)	3.28 (21.5%)	151 (63.4%)

本年度調査で使用割合の高かった ICP 発光分光分析法と ICP 質量分析法における留意点としては、主にスペクトル干渉と非スペクトル干渉が挙げられるが、ばいじん溶出液ではスペクトル干渉はほとんど問題とならないため、非スペクトル干渉（マトリックス効果）への対策に重点が置かれる。

ICP 発光分光分析法では、鉛の測定に用いられる主な発光線である 220 nm (II) 及び 217 nm (I) はそれぞれイオン線、原子線であるため、それぞれ適切な内標準元素（波長）を選択し、その補正効果を十分に確認する必要がある。特に 220 nm の発光線は、一般的に使用される内標準（イットリウム等）よりも非スペクトル干渉による感度低下を大きく受けるため、内標準法で補正が不十分となることがしばしばあるので、その際には標準添加法の適用が効果的である。

ICP 質量分析法では、一般的に質量数 (m/z) の類似した元素が内標準として使用されるため、鉛 (m/z 207, 208) の測定の際にはタリウム (m/z 205) やビスマス (m/z 209) が用いられる。ただし、ばいじん溶出液にはしばしばタリウムが含まれるため、試料の希釈率が小さい場合や内標準元素の添加濃度が低い場合には補正が不十分となる恐れがある。そのため、定性分析による事前確認により、適切な内標準の選択が推奨される。

(e) セレン

セレンの分析法は水素化物発生法を利用する分析法とそれ以外に大別され、本調査で用いられた分析方法においては、前者が水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生 ICP 発光分光分析法、後者が ICP 質量分析法である。本年度調査では、水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生 ICP 発光分光分析法の平均値が 0.0243 mg/L、0.0240 mg/L であり、ICP 質量分析法の平均値 (0.0266 mg/L) と比較して一割程度低値であった。

水素化物発生法を利用する分析法においては、検液中のセレン化合物をすべて無機セレン化合物 (Se (VI)) にする酸分解処理と、測定装置に水素化合物（セレン化水素； H_2Se ）を導入するための予備還元操作が重要となる。難分解性の有機セレン化合物を含む試料の場合は酸分解処理により分析値が異なる恐れがあるが、本年度の調査試料では酸分解処理の違いによる分析値への明確な影響が確認できず、さらに分解操作なしでも分析値にあまり違いは見られなかった。また、予備還元操作の影響も確認できなかった。

ICP 質量分析法の大きな課題の一つはスペクトル干渉であり、本調査の測定対象であるばいじん溶出液のセレンの測定 (m/z 78) においては、 $^{40}Ar^{38}Ar^+$ 及び $^{38}Ar^{35}Cl^+H^+$ の多原子イオン干渉が問題となるが、コリジョン・リアクションセル技術を適切に使用することで多原子イオン干渉はほとんど問題とならないレベルまで低減できる。非スペクトル干渉（マトリッ

クス効果)の対策には内標準法が用いられるが、セレンやヒ素等のオキソ酸形成元素は夾雑成分に起因する感度変動が他の元素とは異なることがあるので、添加回収試験等によりその補正効果を事前に確認することが推奨される。

(f) 総括

本年度調査における共通試料3は、廃棄物試料(ばいじん)の水溶出液を分析対象として、六価クロム、鉛、セレン、全クロムの4項目の分析を行った。廃棄物の溶出試験は、その手順が告示法(環境庁告示第13号)で厳密に指定されているが、逸脱した回答が散見された。共通試料として用いたばいじん試料は、100メッシュでふるい分け後に混合・均質化して調製されているために分析値のばらつきは比較的小さかったが、実試料は様々な粒度で構成されており、また測定成分が偏在していると考えられるため、分析値のばらつきが大きくなることが予想される。公定分析法で指定された方法と異なる条件で検液を調製すると、実試料の溶出試験において正しい評価が困難となるおそれがあるために、必ず指定の方法を実施するように注意されたい。

今回の調査では、平成28年度調査において非常にばらつきの大きかった六価クロムについて、告示法の改正後に初めて実施された調査である。本年度調査においては、吸光光度法、鉄共沈分離法いずれも大きな問題がなく、良好な結果であった。ただし、吸光光度法における試薬の添加順が分析結果に影響がみられなかったことから、本年度調査のばいじん試料が、比較的妨害が小さい試料であったとも考えられる。廃棄物試料は、多種多様な夾雑物を含む試料であるため、六価クロムについては妨害物質の影響の大きい試料で継続的に検討を実施することが引き続き求められる。また、全クロムの分析がスクリーニング法として有効であることも確認できた。鉛については、溶出液の最終pHが12付近と鉛の溶出率が大きく変動する領域であったため、溶出液作成時の影響により室間精度CVの比較的大きい結果となった。そのため、機器分析における課題が、近年の排水試料や土壌試料と比較してそれほど顕著に確認されなかった。セレンについては、溶出操作の影響が小さい元素であり、また機器分析における干渉の影響もそれほど顕著ではないため、良好な結果であった。

最後に、廃棄物試料の分析を精確に実施するためには、多種多様な夾雑物を含む試料が対象となるため、分析対象物質や測定対象元素に応じた装置の最適化が必要となる。特に、内標準元素の選択、プラズマ条件、測定に用いる波長や m/z 、スペクトル干渉への対策法の選択などは分析値の信頼性に大きな影響を与えるので、実試料の分析の際には定性分析の結果を活用するとともに、認証標準物質や模擬試料を用いた詳細な事前検討の実施を強く推奨する。