

令和3(2021)年度試験検査精度管理調査結果

試験検査機関で行う試験検査の精度の信頼性の確保及び試験検査技術の確認と向上を目的として、体系的な精度管理事業を行っている。

令和3年度は新型コロナウイルス感染症の流行のため、細菌試験は実施せず、水質試験のみ希望する参加機関で実施した。その結果を令和3(2021)年12月20日に開催された試験検査精度管理委員会(委員は表1のとおり)において協議した。

表1 試験検査精度管理委員会委員(令和3(2021)年度)

氏名	所属・職名	氏名	所属・職名
切替 照雄	順天堂大学大学院医学研究科 教授 (同大学医学部微生物学講座 教授)	林 恭子	保健福祉部感染症対策課長
柳原 尚久	帝京大学理工学部 教授	八木沢 和夫	保健福祉部生活衛生課長
前田 勇	宇都宮大学農学部 教授	小林 由典	保健福祉部薬務課長
大橋 俊子	参事兼県南健康福祉センター所長 (県南保健所長)	石岡 真緒	宇都宮市衛生環境試験所長
栗野 哲実	参事兼県北健康福祉センター所長 (県北保健所長)	松本 恭一	計量検定所長
高梨 弘幸	環境森林部環境保全課長	新井 有明	栃木県計量協会 環境計量証明部会長
齋藤 利也	環境森林部資源循環推進課長	加藤 治	参事兼保健環境センター所長

水質試験(担当:水環境部)

1 実施機関

試料の調製・配付及び結果の取りまとめは、栃木県保健環境センター水環境部が行った。

2 参加機関

参加を希望した機関は、13の民間環境計量証明事業所と栃木県保健環境センターの合計14機関であった。当初、すべての機関に試料を配付したが、民間の1機関が分析機器故障のため未回答となった。以下の報告では、参加13機関をそれぞれA~Mと表記した。

なお、受付時の行違いにより、機関Mに配付した試料Aは他の機関と濃度が異なったため、試料Aについては機関Mを除く12機関の回答について解析を行い、機関Mの回答は参考データとして扱った。試料Bについては13機関の回答について解析を行った。

3 実施項目及び濃度設定

実施項目は、水質汚濁防止法(昭和45年12月25日法律第138号)第3条第1項で定められた排水基準項目から鉛(Pb)含有量を選択した。濃度設定は、希釈等の手技による分析精度の確認を主な目的とし、排水基準(0.1mg/L)に近い濃度と1/5濃度の2試料とした。

4 実施期間

令和3(2021)年9月14日に試料原液を配付し、試験結果の回答期限を10月8日とした。

5 模擬試料の調製

A、B 2種類の試料原液を市販の標準原液を用いて以下のとおり調製し、各約 110 mL を配付した。各参加機関においては、配付したそれぞれの試料原液を所定の倍率に希釈した水溶液を模擬試料（以下、「試料A」「試料B」という。）とし、試験を実施することとした。なお、模擬試料の鉛含有量を以下、「設定値」という。

【標準原液】鉛標準液 100 ppm（富士フィルム和光純薬 値付け値：100.3 mg/L）

【試料A】16 mL の標準原液と、20 mL の硝酸（61 %）を 2 L メスフラスコにとり、超純水でメスアップし、試料原液を調製した。この試料原液を 8 倍希釈した模擬試料の設定値は、0.100 mg/L である。

【試料B】8 mL の標準原液と、20 mL の硝酸（61 %）を 2 L メスフラスコにとり、超純水でメスアップし、試料原液を調製した。この試料原液を 20 倍希釈した模擬試料の設定値は、0.0201 mg/L である。

6 試験方法

試験方法は、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」（昭和 49 年 9 月 30 日環境庁告示第 64 号）に定める方法「JIS K0102 54 鉛（Pb）」の「54.1 フレーム原子吸光法」、「54.2 電気加熱原子吸光法」、「54.3 ICP 発光分光分析法」及び「54.4 ICP 質量分析法」とした。

参加機関は、試料A及び試料Bについて併行試験を 5 回ずつ行い、その結果及び分析条件等を指定の様式に記入し、電子メール又は FAX にて回答することとした。なお、それぞれの分析結果は濃度（mg/L）を用い、「JIS Z 8401」に従った数値の丸め方により、有効数字 3 桁で回答することとした。

7 結果

7.1 概要

参加した 13 の全機関から得られた回答の結果一覧を表 1 に、採用した分析方法を表 2 に示す。13 機関のうち、「54.1 フレーム原子吸光法」を採用したのは 2 機関、「54.2 電気加熱原子吸光法」を採用したのは 1 機関、「54.3 ICP 発光分光分析法」は 5 機関、「54.4 ICP 質量分析法」は 5 機関であった。

5 回併行試験の報告値（有効数字 3 桁）の平均（以下、「回答値」という。）について、統計ソフト「エクセル統計 Ver. 3」を用いて解析を行った。解析結果は、7.2～7.6 に示す。

7.2 度数分布図

試料Aの回答が得られたのは 12 機関だった。それらの回答値の度数分布（階級幅 0.002 mg/L）を図 1 に示す。最大度数となった階級は、0.101～0.103 mg/L で、12 機関中 5 機関の回答値が集中していた。なお、最大度数を示した階級は、設定値（0.100 mg/L）の 1 階級高濃度側にあった。最大度数の低濃度側に隣接する 0.099～0.101 mg/L の階級に 3 機関、最大度数の高濃度側に隣接する 0.103～0.105 mg/L の階級に 1 機関があった。

試料Bの回答は、13 機関から得られた。それらの回答値の度数分布（階級幅 0.001 mg/L）を図 2 に示す。最大度数となった階級は 0.0195～0.0205 mg/L で、13 機関中 7 機関の回答値が集中していた。最大度数の低濃度側に隣接する 0.0185～0.0195 mg/L の階級に 3 機関、高濃度側に隣接する 0.0205～0.0215 mg/L の階級に 2 機関の回答値があった。機関 M の回答値のみ、3 階級離れた 0.0225～0.0235 mg/L の階級にあった。

7.3 外れ値検定

異常値の有無を検討するために、全機関の回答値について外れ値検定を行った。その結果を表 3 に示す。

試料Aの全回答値について、Smirnov-Grubbs の検定を信頼限界 95 % で実施したところ、外れ値となる回答値は認められなかった。

試料Bについて同様の検定を行った結果、回答値が外れ値となった機関が 1 機関（機関 M）確認された。機関 M においては、機器の調整、検量線の作成並びに標準液の調製等について機関内で詳細に検証する必要があると認められた。

7.4 基本統計量

回答値から算出された基本統計データを、表 4-1、表 4-2 に示す。

表 4-1 より、試料Aに関しては、最小が 0.09640 mg/L、最大が 0.1032 mg/L で、全回答値の室間変動係数は、1.99 % であった。

一方、表 4-2 より、試料Bに関しては、最小が 0.01938 mg/L、最大が 0.02252 mg/L で、全回答値の室間変動係数は、4.15 % であった。「Smirnov-Grubbs 検定での外れ値」を除いた場合の試料Bの室間変動係数は、2.50 % となった。

7.5 変動係数

各機関の試料Aの 5 回併行試験の変動係数は、最小が 0.00 %、最大が 4.05 % であった。試料Bの 5 回併行試験の変動係数は、最小が 0.270 %、最大が 2.50 % であった。

環境省で実施している環境測定分析統一精度管理調査における解析においては、外れ値検定で棄却後の室間変動係数を目安とし、変動係数がこれらの値を超えている場合は、外れ値として取り扱うことになっている。本外部精度管理調査においても、よりよい精度の向上を目指すために、標本数は少ないがこれを参考にすると、今回の外れ値棄却後の室間変動係数は、試料Aにおいては1.99%、試料Bでは2.50%であった。

なお、試料Aにおいては、機関D、機関F及び機関Hの変動係数がこれらの値を超えている。これらの機関に対して、試験検査全般にわたり、機関内での詳細な検証が望まれる。

7.6 設定値に対する回答値の評価

試料Aと試料Bそれぞれについて、参加各機関における設定値に対する回答値の百分率及び5回併行試験データの範囲を図3と図4に示す。

図3に示されているとおり、試料Aの設定値に対する回答値の百分率は、96.4～103%の範囲に集約され良好な結果であった。

一方、試料Bに関しては、機関Mのみが平均値112%と高い値を示しているが、他の12機関は96.4～104%と良好な結果であった。

7.7 数値の取扱い（丸め方）

機関Lにおいては、有効数字3桁と2桁の報告値が混在していた。（表1は確認修正後の値）

8 調査結果から推定された注意すべき事項

今回参加した全機関において、分析担当者以外の者による機関内部での分析結果の確認を実施していたが、標準液開封日の誤記載（機関A）、検量線の単位間違いによる誤記載及び試薬名の誤記載（機関L）等、いくつかの機関で記載ミスが認められた。日常の分析においても、クロスチェック等を導入し、これらのケアレスミスをなくす努力をしてもらいたい。

9 総括評価

今回の精度管理調査の結果は、おおむね良好であった。Smirnov-Grubbs検定において試料Bの回答値が棄却された機関Mにおいては、棄却された要因について、確認と改善のための詳細な検討が必要と認められた。

今回は、5回併行試験のばらつきについて、環境省が実施している精度管理調査の目安を参考に課題が潜在する機関を抽出した。本外部精度管理調査では、標本数が13という中で検定を行っているため、室間変動係数の信頼度は環境省の精度管理調査よりは低い可能性がある。しかしながら、今回の方針はこの本外部精度管理調査に参加している各機関にとって、精度を向上させるために必要であり、ばらつき要因を検討する契機ととらえ、変動係数が大きかった機関D、機関F及び機関Hにおいては、その要因について各機関において詳細な検討が望まれる。

表1 結果一覧(Pb)

機関コード	A		B		C		D		E		F		G	
試料調製日	9月25日		9月28日		9月21日		9月23日		9月16日		9月30日		9月29日	
前処理日	9月21-25日		9月28日		9月21日		9月23日		9月16日		10月1日		9月29日	
分析日	9月27日		9月28日		9月21日		10月1日		9月17日		10月1日		9月29日	
報告値(mg/L)	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1回目	0.0998	0.0196	0.100	0.0202	0.0983	0.0205	0.107	0.0197	0.101	0.0206	0.0983	0.0190	0.103	0.0202
2回目	0.0988	0.0195	0.101	0.0199	0.0981	0.0204	0.102	0.0198	0.101	0.0205	0.0964	0.0190	0.102	0.0202
3回目	0.100	0.0195	0.102	0.0201	0.0983	0.0201	0.104	0.0200	0.101	0.0207	0.101	0.0196	0.102	0.0203
4回目	0.0998	0.0193	0.101	0.0197	0.0986	0.0200	0.101	0.0195	0.101	0.0206	0.104	0.0198	0.102	0.0203
5回目	0.101	0.0193	0.0990	0.0202	0.0981	0.0198	0.102	0.0191	0.101	0.0209	0.0937	0.0195	0.103	0.0203
回答値	0.09986	0.01944	0.1006	0.02002	0.09828	0.02016	0.1032	0.01962	0.1010	0.02066	0.09868	0.01938	0.1024	0.02026
標準偏差	6.99E-04	1.34E-04	1.14E-03	2.17E-04	2.05E-04	2.88E-04	2.39E-03	3.42E-04	0.00E+00	1.52E-04	3.99E-03	3.63E-04	5.48E-04	5.48E-05
変動係数(%)	0.700	0.690	1.13	1.08	0.209	1.43	2.31	1.74	0.000	0.734	4.05	1.87	0.535	0.270
分析に用いた水	超純水		超純水		超純水		蒸留水		超純水		蒸留水		超純水	
前処理法 JIS K0102	52 備考4		5.1		5.2		5.1		5.1		52 備考4		5.1	
			塩酸又は硝酸酸性で煮沸		塩酸又は硝酸による分解		塩酸又は硝酸酸性で煮沸		塩酸又は硝酸酸性で煮沸				塩酸又は硝酸酸性で煮沸	
分析法 JIS K0102	54.1		54.4		54.3		54.4		54.3		54.1		54.4	
	フレイム原子吸光法		ICP質量分析法		ICP発光分析法		ICP質量分析法		ICP発光分析法		フレイム原子吸光法		ICP質量分析法	
定量法	検量線法		内標準法		内標準法		内標準法		発光強度法		検量線法		内標準法	
内標準元素名	-		タリウム		イットリウム		ヒスマス		-		-		インジウム	
決定係数	0.9982		0.999969		0.999963		0.999987		0.9999		1.0000		0.9994	
検量線の点数	4		4		4		4		5		4		4	
最低濃度(mg/L)	0.20		0.01998		0.004995		0.01998		0.004945		0.0501		0.01001	
最高濃度(mg/L)	2.00		0.14985		0.04995		0.19980		0.03956		0.2002		0.04004	
試料調製時の酸添加	有		有		有		有		有		有		有	
酸の種類	硝酸		硝酸		硝酸		硝酸		硝酸		硝酸		硝酸	
添加量ml	1		5		5		5		5.0		2		5	
ろ過の有無	無		無		無		無		無		無		無	
干渉抑制剤	無		無		無		無		無		無		無	
添加回収試験の回収率(%)	100.0		101.2		100.4		101.2		97.8		101		99.0	
											96.3		98.494	

機関コード	H		I		J		K		L		M	
試料調製日	9月14日		9月17日		9月16日		10月1日		10月5日		10月4日	
前処理日	10月4日		9月17日		9月16日		10月1日		10月5日		10月4日	
分析日	10月4日		9月17日		9月16日		10月5日		10月5日		10月4、5日	
報告値(mg/L)	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		B
1回目	0.100	0.0213	0.0970	0.0194	0.102	0.0208	0.102	0.0204	0.105	0.0201		0.0228
2回目	0.107	0.0209	0.0969	0.0193	0.102	0.0202	0.100	0.0202	0.102	0.0206		0.0226
3回目	0.101	0.0209	0.0956	0.0194	0.103	0.0196	0.0992	0.0200	0.102	0.0207		0.0222
4回目	0.100	0.0210	0.0960	0.0195	0.103	0.0202	0.101	0.0205	0.0994	0.0201		0.0220
5回目	0.101	0.0208	0.0965	0.0195	0.102	0.0196	0.101	0.0199	0.102	0.0198		0.0230
回答値	0.1018	0.02098	0.09640	0.01942	0.1024	0.02008	0.1006	0.02020	0.1021	0.02026		0.02252
標準偏差	2.95E-03	1.92E-04	5.96E-04	8.37E-05	5.48E-04	5.02E-04	1.07E-03	2.55E-04	1.98E-03	3.78E-04		4.15E-04
変動係数(%)	2.90	0.917	0.618	0.431	0.535	2.50	1.06	1.26	1.94	1.87		1.84
分析に用いた水	蒸留水		超純水		蒸留水		超純水		超純水		超純水	
前処理法 JIS K0102	5.2		5.1		5.2		5.1		5.1		5.1	
	塩酸又は硝酸による分解		塩酸又は硝酸酸性で煮沸		塩酸又は硝酸による分解		塩酸又は硝酸酸性で煮沸		塩酸又は硝酸酸性で煮沸		塩酸又は硝酸酸性で煮沸	
分析法 JIS K0102	54.3		54.4		54.3		54.3		54.4		54.2	
	ICP発光分析法		ICP質量分析法		ICP発光分析法		ICP発光分析法		ICP質量分析法		電気加熱原子吸光法	
定量法	内標準法		内標準法		発光強度法		内標準法		内標準法		標準添加検量線法	
内標準元素名	イットリウム		タリウム		-		イットリウム		タリウム		-	
決定係数	0.9999		0.9999		0.9998		0.9999681		0.99971		0.997	
検量線の点数	6		4		5		6		6		5	
最低濃度(mg/L)	0.004		0.00298		0.00999		0.00999		0.005020		0.000	
最高濃度(mg/L)	0.2		0.06944		0.06993		0.39960		0.200800		0.020	
試料調製時の酸添加	有		有		有		有		有		有	
酸の種類	硝酸		硝酸		硝酸		硝酸		硝酸		硝酸	
添加量ml	5.0		5		5		5		5		5	
ろ過の有無	無		無		無		無		無		無	
干渉抑制剤	無		無		無		無		無		無	
添加回収試験の回収率(%)	101		98		99.5		107.6		104		101	

※計算値(回答値、標準偏差、変動係数)以外は、報告値のまま掲載

表2 採用した分析方法

JIS K0102 54 鉛	
分析法	機関数
54.1 フレーム原子吸光法	2
54.2 電気加熱原子吸光法	1
54.3 ICP発光分光分析法	5
54.4 ICP質量分析法	5

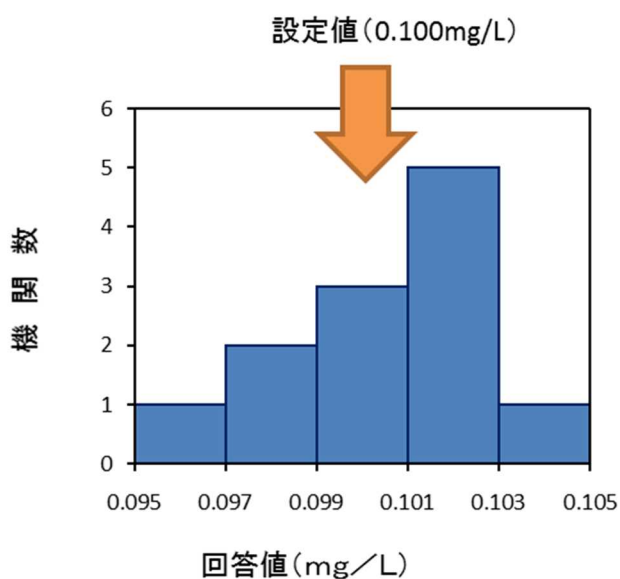


図1 試料Aの度数分布

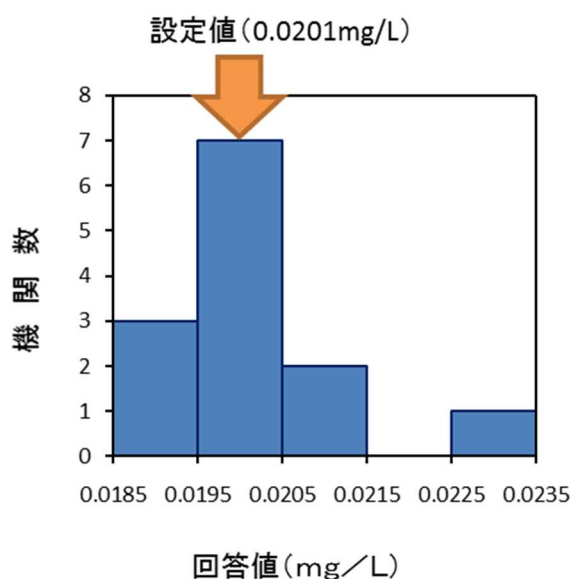


図2 試料Bの度数分布

表3 外れ値検定

Smirnov-Grubbs検定 (両側検定、 $\alpha=0.05$)				
検定対象とした回答値	標本数	平均値(mg/L)	標準偏差	外れ値
試料A 全回答値	12	0.1006	2.01E-03	0
試料B 全回答値	13	0.0202	8.39E-04	1

表4-1 試料Aの基本統計

	全回答値	外れ値※を除外
データ数	12	
平均値 (mg/L)	0.1006	
最大値 (mg/L)	0.1032	
最小値 (mg/L)	0.09640	
範囲 (最大値-最小値)	0.00680	
標準偏差 (mg/L)	2.01E-03	
室間変動係数 (%)	1.99	
中央値 (mg/L)	0.1008	
設定値 (mg/L)		0.100

※Smirnov-Grubbs検定：両側検定、有意水準0.05

表4-2 試料Bの基本統計

	全回答値	外れ値※を除外
データ数	13	12
平均値 (mg/L)	0.02023	0.02004
最大値 (mg/L)	0.02252	0.02098
最小値 (mg/L)	0.01938	0.01938
範囲 (最大値-最小値)	0.00314	0.00160
標準偏差 (mg/L)	8.39E-04	5.01E-04
室間変動係数 (%)	4.15	2.50
中央値 (mg/L)	0.02016	0.02012
設定値 (mg/L)		0.0201

※Smirnov-Grubbs検定：両側検定、有意水準0.05

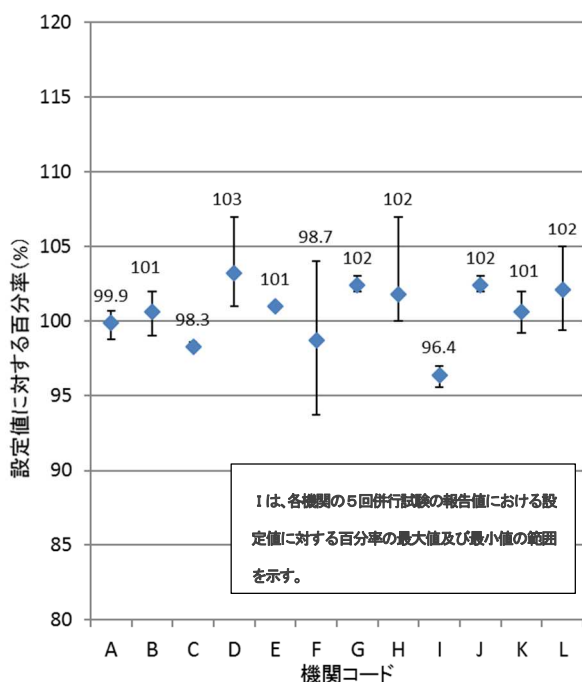


図3 試料Aの回答値の百分率

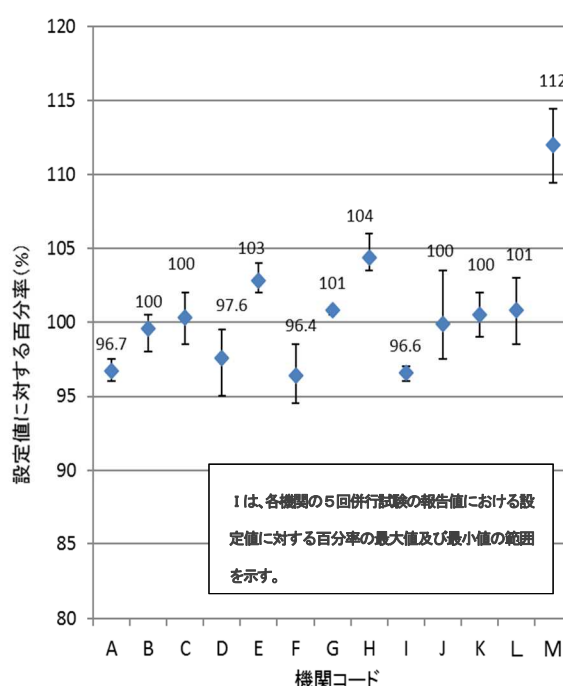


図4 試料Bの回答値の百分率