

令和5 (2023) 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検査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、体系的な精度の管理を行う必要がある。

令和4 (2022) 年12月5日に開催された試験検査精度管理委員会において、令和5 (2023) 年度試験検査精度管理調査の協議がなされて、細菌試験と水質試験を実施することとなった。実施に関する業務は保健環境センターが行うこととなった。

令和5 (2023) 年12月8日に開催した試験検査精度管理委員会 (委員は表1のとおり) の結果は次のとおりであった。

表1 試験検査精度管理委員会委員 (令和5 (2023) 年度)

氏名	所属・職名	氏名	所属・職名
切替 照雄	順天堂大学健康総合科学先端研究機構 特任教授	永井 伴幸	保健福祉部薬務課長
柳原 尚久	帝京大学理工学部 特任教授	呉井 昭一	計量検定所長
前田 勇	宇都宮大学農学部 教授	中村 剛史	県南保健所長 (県南健康福祉センター 次長兼地域保健部長)
福土 宏樹	環境森林部環境保全課長	渡辺 晃紀	県北保健所長 (県北健康福祉センター 所長)
大橋 禎恵	環境森林部資源循環推進課長	石岡 真緒	宇都宮市衛生環境試験所長
田野邊 一徳	保健福祉部感染症対策課長	新井 有明	栃木県計量協会 環境計量証明部会長
小島 敏	保健福祉部生活衛生課長	高梨 弘幸	参事兼保健環境センター所長

細菌試験（担当：微生物部）

1 実施機関

試料の調製・配布及び結果のとりまとめは保健環境センター微生物部が実施した。

2 参加機関

当該精度管理には次の7機関が参加した。参加機関にはランダムにA～Gの番号を付与し、盲検化した。

宇都宮市衛生環境試験所、県西健康福祉センター、県東健康福祉センター、県南健康福祉センター、
県北健康福祉センター、安足健康福祉センター、食肉衛生検査所

3 実施項目及び試験方法

供試菌株は、表1のとおり参加機関に配布した。菌株の同定は、「栃木県における食品衛生検査施設に係る検査等の基本業務管理要領」に規定された検査実施標準作業書（SOP）、又はこれに準ずる術式で実施された。

4 実施期間

供試菌株は保健環境センター微生物部において令和5（2023）年9月12日に配布した。

試験結果は記入表（報告用様式）に記載し、電子メールで10月6日までに報告することとした。

5 試料の調製及び配布

5.1 試料の調製

供試菌株1、2は、Mueller Hinton Agarに接種し、35±1℃で24時間好気培養した後、配布前日まで4℃で保管した。

配布当日、平板上に形成された集落を10μL白金耳を用いてリン酸緩衝生理食塩水（PBS）中に懸濁し、2回のCell-Wash実施後、PBS中に再懸濁した。これら菌液は波長630nmで吸光度を計測し、予め作成しておいた検量線から菌数を求め、菌数が 1.0×10^6 CFU/μLになるよう菌株母液を調製した。これら菌液は滅菌試験管に適量分注し、配布試料として4℃で保管した。

5.2 試料の配布

参加機関には2種類の検査試料を配布し、搬送には漏出防止対策を講じた容器を用いて冷蔵状態で運搬し、搬入後も冷蔵状態を維持し、速やかに供試すること等を指示した。また、配布時に各菌株がヒトに引き起こす主たる臨床症状を次のとおり添付した。

菌株1：下痢、激しい腹痛、頻回の水様便、著しい血便

菌株2：悪心、嘔吐、激しい腹痛、持続する下痢

6 調査結果

6.1 同定結果

表2に各機関の回答と判定結果を示した。全ての機関で判定結果は適正であった。なお、回答菌名は各機関からの回答内容をそのまま記載した。

6.2.1 菌株1 *Enterohemorrhagic Escherichia coli* (EHEC) に係る検査

表3-1に菌株鑑別のために各機関が用いた分離培地を示した。全ての配布機関で、2種類以上の選択分離培地の併用が実践された。選択分離培地の中でも、合成酵素基質培地は、選択性、視認性、特異性に優れており、EHECのスクリーニングに有用である。非選択性培地は、糞便等夾雑菌が多い検体においては判別が困難であるが、加工食品、血液、髄液等においては有効と思われる。

表3-2に菌株の鑑別結果を示した。全ての参加機関で、選択分離培地上に形成された集落の鑑別が実施され、グラム染色、オキシダーゼ試験、TSI、VP、SC培地において同一の結果が得られた。LIM培地のリジンの判定で1機関が陰性と回答した。大腸菌は本来リジン陽性であるが、培地中の色素が菌によって、還元、脱色されて陰性のように見えることがあり、特に大腸菌、*Salmonella*属菌、*Enterobacter*属菌の菌株で見られる。

表3-3に各機関の血清型別、毒素産生試験、使用同定キット、同定結果を示した。全ての参加機関で、血清型別、毒素産生試験、同定結果において同一の結果が得られた。なお、同定結果は各機関からの回答内容をそのまま記載した。

6.2.2 菌株2 *Salmonella Choleraesuis* に係る検査

表4-1に菌株鑑別のために各機関が用いた分離培地を示した。菌株1と同様に、全ての参加機関において2種類以上の選択分離培地の併用が実践された。1機関でクロモアガーSTECに藤色コロニーとの記載があったが、*Salmonella* 属菌は発育が抑制されてコロニーが形成されないか、無色または青色コロニーが形成される。

表4-2に菌株の鑑別結果を示した。全ての参加機関で、選択分離培地上に形成された集落の鑑別が実施され、グラム染色、オキシダーゼ試験、LIM、VP、SC培地において、同一の結果が得られた。1機関でTSI培地のガス産生が陰性であった。微量のガス産生は確認しにくいこともあるので、TSI培地においては白金線で十分な菌量を取り、試験管底まで穿刺することが重要である。

表4-3に各機関の血清型別、同定結果を示した。全ての参加機関で、血清型別、同定結果において同一の結果が得られた。2機関についてはH型別も実施された。なお、同定結果は各機関からの回答内容をそのまま記載した。

7 総括

- (1) 今回の試験検査精度管理は、全機関で良好な結果を得ることが出来た。
- (2) 一部の機関で菌名の表記に誤りが見受けられた。菌名の表記にあたっては、属名+菌種名をイタリックで記載する。ただし、*Salmonella* 属菌は正式名称が長い場合略して表記する場合、血清型はイタリックにせず、頭文字は大文字にする。
 - ・ *Escherichia coli*
 - ・ *Salmonella enterica* subsp. *enterica* serovar Choleraesuis → *Salmonella* Choleraesuis
- (3) 腸内細菌科の同定にあつてはグラム染色、オキシダーゼ試験、TSI、LIM、VP、SC培地による性状確認試験は必須であり、全ての参加機関で実施されていた。
- (4) 細菌の同定は、①グラム染色(染色性と形態)、②オキシダーゼ・カタラーゼ試験による代謝系の確認、③推定試験・確認試験を原則とする。一連の同定過程で簡易同定キットは、性状確認試験結果の誤差修正に優れており、術者の経験を問わない点でも有用である。引き続き積極的活用を推奨したい。

表1 供試菌株

菌株記号	供試菌株
1	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26:H11, VT1+
2	<i>Salmonella</i> Choleraesuis (7:c:1,5), H ₂ S(-)

表2 各機関の回答及び判定結果

機関	菌株	回答菌名	判定
A	1	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26 VT1(+) VT2(-)	適正
	2	<i>Salmonella</i> spp. 07	適正
B	1	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26 VT1+	適正
	2	<i>Salmonella</i> 属07群	適正
C	1	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26 VT1(+) VT2(-)	適正
	2	<i>Salmonella</i> spp. 07	適正
D	1	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26, VT1+	適正
	2	<i>Salmonella Choleraesuis</i> (07)H ₂ S(-)	適正
E	1	<i>Escherichia coli</i> O26 VT1+	適正
	2	<i>Salmonella Choleraesuis</i>	適正
F	1	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26 VT1(+) VT2(-)	適正
	2	<i>Salmonella Choleraesuis</i> {07:c:1,5} H ₂ S(-)	適正
G	1	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26, H11, VT1+	適正
	2	<i>Salmonella Choleraesuis</i> {07:c:1,5}	適正

表 3-1 各機関が用いた分離培地と集落の色調（陰性確認を除く）（斜線は未実施項目）

機関	普通寒天	ヒツジ血液 寒天	TSA	SSB	DHL	CT-SMAC	CT-RMAC	CT-SBMAC	クロモカルト コリフォーム	クロモアガー STEC
A				赤色	赤色					藤色
B				赤色	赤色					藤色
C		灰白色		赤色	赤色					藤色
D				赤色	赤色	濃ピンク色				藤色
E				桃色	桃色					藤色
F	白色	灰白色		赤色	赤色	赤色				藤色
G			白色			赤色	透明	赤色	青紫	藤色

表 3-2 各機関の集落鑑別結果（斜線は未実施項目）

機関	グラム染色	オキシダーゼ	性状確認培地											
			TSI				LIM			VP	SC	CLIG		
			斜面	高層	硫化水素	ガス産生	リジン	インドール	運動性			斜面	高層	蛍光
A	陰性短桿菌	-	黄色	黄色	-	+	+	+	+	-	-	赤色	黄色	+
B	陰性桿菌	-	黄色	黄色	-	+	-	+	+	-	-			
C	陰性桿菌	-	黄色	黄色	-	+	+	+	+	-	-	赤色	黄色	+
D	陰性桿菌	-	黄色	黄色	-	+	+	+	+	-	-	赤色	黄色	+
E	陰性桿菌	-	黄色	黄色	-	+	+	+	+	-	-	赤色	黄色	+
F	陰性桿菌	-	黄色	黄色	-	+	+	+	+	-	-	赤色	黄色	+
G	陰性桿菌	-	黄色	黄色	-	+	+	+	+	-	-	赤色	黄色	+

表 3-3 各機関の血清型別、毒素産生試験、同定結果

機関	血清型別	毒素産生試験	同定キット	同定結果
A	O26	VT1(+),VT2(-)	IDテストEB20	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26 VT1(+) VT2(-)
B	O26	VT1(+),VT2(-)	IDテストEB20	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26 VT1+
C	O26	VT1(+),VT2(-)	IDテストEB20	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26 VT1(+) VT2(-)
D	O26	VT1(+)	IDテストEB20	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26, VT1+
E	O26	VT1(+),VT2(-)	IDテストEB20	<i>Escherichia coli</i> O26 VT1+
F	O26	VT1(+),VT2(-)	IDテストEB20	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26 VT1(+) VT2(-)
G	O26	VT1(+)	API20E	Enterohemorrhagic <i>Escherichia coli</i> (EHEC) O26,H11, VT1+

表 4-1 各機関が用いた分離培地と集落の色調（陰性確認を除く）（斜線は未実施項目）

機関	普通寒天	ヒツジ血液 寒天	TSA	SSB	DHL	Es II	CT-SMAC	X-SAL	クロモアガー サルモネラ	クロモアガー STEC
A				透明	透明			緑色		灰色
B				透明	透明			緑色		透明
C		灰白色		透明	透明				藤色	透明
D				半透明	半透明		薄ピンク色	緑色		藤色
E				透明	透明			中心深緑色	藤色	-
F	白色	灰白色		半透明	半透明		赤色		藤色	-
G			白色	透明	透明	ピンク色				

表 4-2 各機関の集落鑑別結果

機関	グラム染色	オキシダーゼ	性状確認培地								
			TSI				LIM			VP	SC
			斜面	高層	硫化水素	ガス産生	リジン	インドール	運動性		
A	陰性短桿菌	—	赤色	黄色	—	+	+	—	+	—	—
B	陰性桿菌	—	赤色	黄色	—	+	+	—	+	—	—
C	陰性桿菌	—	赤色	黄色	—	+	+	—	+	—	—
D	陰性桿菌	—	赤色	黄色	—	+	+	—	+	—	—
E	陰性桿菌	—	赤色	黄色	—	—	+	—	+	—	—
F	陰性桿菌	—	赤色	黄色	—	+	+	—	+	—	—
G	陰性桿菌	—	赤色	黄色	—	+	+	—	+	—	—

表 4-3 各機関の血清型別、同定結果

機関	血清型別	同定キット	同定結果
A	O7	IDテストEB20	<i>Salmonella</i> spp. O7
B	O7	IDテストEB20	<i>Salmonella</i> 属O7群
C	O7	IDテストEB20	<i>Salmonella</i> spp. O7
D	O7	IDテストEB20	<i>Salmonella Choleraesuis</i> (O7)H2S(-)
E	O7	IDテストEB20	<i>Salmonella Choleraesuis</i>
F	O7	IDテストEB20	<i>Salmonella Choleraesuis</i> {O7:c:1,5} H2S(-)
G	O7	API20E	<i>Salmonella Choleraesuis</i> {O7:c:1,5}

水質試験 (担当: 水環境部)

1 実施機関

試料の調製・配布及び結果の取りまとめは、保健環境センター水環境部が行った。

2 参加機関

県南健康福祉センター、県北健康福祉センター、保健環境センター及び宇都宮市衛生環境試験所の公的機関4機関並びに民間環境計量証明事業所14機関、合計18機関が参加した。以下の報告では、それぞれの参加機関をランダムにA～Rと表記した。機関Kは磷含有量のみ、機関B及びEは銅含有量のみ参加であった。

3 実施項目及び試験方法

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磷含有量(T-P)及び銅含有量(Cu)を選択した。

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64号)」に定める方法とした。具体的には、磷含有量については、「JIS K0102 46.3 全りん(T-P)」の「46.3.1 ペルオキシ二硫酸カリウム分解法」、「46.3.2 硝酸-過塩素酸分解法」、「46.3.3 硝酸-硫酸分解法」及び「46.3.4 流れ分析法」とし、銅含有量については、「JIS K0102 52 銅(Cu)」の「52.2 フレーム原子吸光法」、「52.3 電気加熱原子吸光法」、「52.4 ICP 発光分光分析法」及び「52.5 ICP 質量分析法」とした。

各機関は、2試料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 Z8401」によって数値を丸めて有効数字3桁で回答することとした。

4 実施期間

令和5(2023)年9月6日に試料を配布し、試験結果の回答期限を10月6日とした。

5 試料原液の調製

試料Aと試料Bの2種類の試料を以下のとおり調製し、各約110mLを配布した。各参加機関において、配布試料A及びBをそれぞれ20倍に希釈したものを分析用試料とし、試験を実施することとした。

【試料A】 1,000 mg/L のりん標準液(関東化学株式会社 値付け値: 1,003 mg/L) 96 mL を 3 L メスフラスコにとり、全量を超純水でメスアップした。これを 20 倍希釈した分析用試料の磷含有量濃度(以下「設定値 A」という。)は、1.60 mg/L である。

【試料B】 1,000 mg/L の銅標準液(関東化学株式会社 値付け値: 1,001 mg/L) 120 mL、硝酸(61%) 30 mL 及び塩化カルシウム二水和物 88.03 g を 3 L メスフラスコにとり、全量を超純水でメスアップした。これを 20 倍希釈した分析用試料の銅含有量濃度(以下「設定値 B」という。)は、2.00 mg/L である。

6 結果

6.1 磷含有量

6.1.1 概要

磷含有量の試験を行っている16機関から回答を得た。結果一覧を表1-1に、採用した分析方法を表1-2に示す。参加16機関のうち、「JIS K0102 46.3.1 ペルオキシ二硫酸カリウム分解法」を採用したのは11機関、「JIS K0102 46.3.3 硝酸-硫酸分解法」は1機関、「JIS K0102 46.3.4 流れ分析法」は4機関であった。分析方法ごとに回答値を比較すると、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法では1.60 mg/L(11機関の平均値)、硝酸-硫酸分解法では1.57 mg/L及び流れ分析法では1.62 mg/L(4機関の平均値)であった。各参加機関から得られた5回併行試験の報告値(有効数字3桁)の平均(以下「平均報告値」という。)について、統計ソフト「エクセル統計 Ver. 4.04」を用いて解析を行った。

機関Qは、検量線から算出した試料中のりんの濃度を添加回収率で補正していたため、当所で濃度を再計算したものを併記した。再計算後の値は、検量線から算出された定量値(mg)を濃度換算し、JISに基づき丸めたものである。

各機関における平均報告値の最小は1.40(機関Q再計算後1.45) mg/L、最大は1.68 mg/Lであった。また、変動係数の最小は0.276%、最大は1.38%であった。

6.1.2 度数分布図

全平均報告値の度数分布図(階級幅0.05 mg/L)を図1-1に示す。平均報告値は1.575~1.625 mg/Lを最大度数とし、16機関中8機関が集約しており、隣接する1.525~1.575 mg/L及び1.625~1.675 mg/Lの階級に6機関の平均報

告値があった。設定値 A (1.60 mg/L) は、最大度数の階級 (1.575~1.625 mg/L) にあり、設定値を中心に単峰性を示した。機関 Q は再計算の有無に関わらず、ピークから外れていた。

6.1.3 外れ値の棄却

外れ値を検出するために、全平均報告値について、Smirnov-Grubbs の両側検定を有意水準 5 % で実施し、外れ値検定を行った。その結果を表 1-3 に示す。

この表から明らかなように、1 機関 (機関 Q) の平均報告値が外れ値となった。機関 Q においては、再計算後の値を用いても外れ値となった。

6.1.4 基本統計

すべての平均報告値から算出された基本統計データを表 1-4 に示す。

全平均報告値の室間変動係数は 3.92 %、機関 Q 再計算後は 3.25 % であった。また、Smirnov-Grubbs 検定での外れ値を除いた場合は、1.92 % であった。

6.1.5 設定値に対する分析値の評価

設定値 A に対する各機関の平均報告値の百分率及び 5 回併行試験データ範囲を図 1-2 に示す。この図から明らかなように、平均報告値の設定値に対する割合は、機関 Q のみが 87.0 (再計算後 90.1) % と低い値を示しているが、他の 15 機関は 97.7~104.8 % と、おおむね良好な結果であった。

6.1.6 数値の取扱い (丸め方)

いずれの機関も、「JIS Z8401」に従い、有効数字 3 桁で報告されていた。

6.2 銅含有量

6.2.1 概要

銅含有量の試験を行っている 17 機関から回答を得た。結果一覧を表 2-1 に、採用した分析方法を表 2-2 に示す。参加 17 機関のうち、「JIS K0102 52.2 フレーム原子吸光法」を採用したのは 7 機関、「JIS K0102 52.4 ICP 発光分光分析法」は 7 機関、「JIS K0102 52.5 ICP 質量分析法」は 3 機関であった。分析方法ごとに回答値を比較すると、フレーム原子吸光法は 2.04 mg/L (7 機関の平均値)、ICP 発光分光分析法は 2.01 (機関 Q 再計算後 1.98) mg/L (7 機関の平均値)、ICP 質量分析法は 1.85 mg/L (3 機関の平均値) であった。各参加機関から得られた 5 回併行試験の平均報告値について、燐含有量と同様に解析を行った。

機関 Q は、検量線から算出した試料中の銅の濃度を添加回収率で補正していたため、当所で濃度を再計算したものを併記した。再計算後の値は、検量線から算出された定量値 (mg/L) を JIS に基づき丸めたものである。

各機関における平均報告値の最小は 1.81 mg/L、最大は 2.16 mg/L であった。また、変動係数の最小は 0 %、最大は 2.99 % であった。

6.2.2 度数分布図

平均報告値の度数分布図 (階級幅 0.10 mg/L) を図 2-1 に示す。平均報告値は 1.975~2.075 mg/L を最大度数として、17 機関中 7 (機関 Q 再計算後 6) 機関が集約しており、隣接する 1.875~1.975 mg/L 及び 2.075~2.175 mg/L の階級にそれぞれ 4 機関の平均報告値があった。設定値 (2.00 mg/L) は、最大度数の階級 (1.975~2.075 mg/L) にあり、設定値を中心に単峰性を示した。機関 Q の値は、最大度数の階級にあったが、再計算後の値は最小度数の階級にあった。

6.2.3 外れ値の棄却

外れ値を検出するために、全平均報告値について、Smirnov-Grubbs の両側検定を有意水準 5 % で実施し、外れ値検定を行った。その結果を表 2-3 に示す。

外れ値に該当した機関はなかった。また、7.2.1 において解析者が再計算した報告値を用いても、外れ値に該当した機関はなかった。

6.2.4 基本統計

すべての平均報告値から算出された基本統計データを表 2-4 に示す。

全平均報告値の室間変動係数は 4.95 %、機関 Q 再計算後は 5.22 % であった。

6.2.5 設定値に対する分析値の評価

設定値 B に対する各機関の平均報告値の百分率及び 5 回併行試験データ範囲を図 2-2 に示す。この図から明らかなように、平均報告値の設定値に対する割合は、90.3~107.9 % と、おおむね良好な結果であった。

6.2.6 数値の取扱い (丸め方)

いずれの機関も、「JIS Z8401」に従い、有効数字 3 桁で報告されていた。

7 調査結果から推定された注意すべき事項

7.1 検量線について

燐含有量において、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法では、りんを一定量含む標準液の吸光度を、空試験の吸光度で補正することとなっているが、機関Aは空試験を測定せず、理論値として0.000を用いていた。また、流れ分析法では、検量線は5点以上と定められているが、機関Fは4点で検量線を作成していた。

7.2 前処理について

燐含有量において、硝酸-硫酸分解法では試料50 mLを基本とし、試料中の全りんの濃度が低い場合には50 mL以上の適量、多量の塩化物イオンを含む試料で全りんの濃度が高い場合には50 mL未満の適量を前処理に用いることになっている。しかしながら、機関Mは5倍希釈した分析用試料50 mLを前処理に供していた。

銅含有量において、JIS K0102 5.1（塩酸または硝酸酸性で煮沸）では、試料100 mLにつき塩酸または硝酸5 mLを加え、約10分間静かに煮沸した後、必要に応じて水で一定量にすることとなっているが、機関Fは希釈してから煮沸していた。また、機関Qは濃縮中にいくつかの分析用試料で沈殿が生じたため、前処理においてろ過を実施したと報告している。今回の分析用試料では沈殿が生じないことを、当所で事前に確認している。したがって、当該機関では硝酸やピーカー等の汚染により、沈殿が生じている可能性があり、機関内で試薬や器具の管理状態等について見直すことを推奨したい。また、再計算後の機関Qの値は、ICP発光分光分析法を採用した機関の中で最も小さかったため、ろ過の影響を受けている可能性があると思われる。

7.3 測定結果の補正について

機関Qは燐含有量及び銅含有量の測定結果について、検量線から算出した試料中の濃度を添加回収率で補正していた。JIS試験法では、燐含有量及び銅含有量において、検量線から算出した濃度を試料中濃度とすることとなっている。燐含有量については、当所で再計算した値を用いても外れ値となったため、当該機関では希釈倍率、試料分取量の取り違い並びに標準液の調製等について詳細に再確認する必要があると思われる。

7.4 分解率の確認について

燐含有量において、流れ分析法では、0.5 mg/L及び5.0 mg/Lの二りん酸カリウム標準液及び有機体りん標準液のりんの濃度を測定し、分解率が少なくとも90%程度であることを確認することとなっている。しかしながら、機関Gは1物質のみで確認を行い、機関Oは確認を行っていなかった。JIS試験法には、分解率の計算方法や頻度に関する明確な記載がないため、流れ分析の装置メーカー2社に問合せたところ、二りん酸カリウム標準液及び有機体りん標準液の両者の分解率を分析ごとに確認することを推奨するとの回答があった。したがって、今後同分析法を用いる場合には、この点に留意していただきたい。

7.5 妨害物質の影響について

今回は、銅含有量について妨害物質を添加した。妨害物質は希釈すればするほど濃度が小さくなり、定量値への影響が小さくなるため、高倍率で希釈して定量できるよう基準値に近い高濃度の設定値とした。特にICP質量分析法は妨害物質の影響を受けやすいことが知られている。当所では事前に妨害物質の濃度の影響を把握しており、今回の妨害物質の添加量では希釈倍率を1000倍等に上げることで設定値に近い値となることを想定していた。しかしながら、ICP質量分析法を採用した3機関では100倍が最大の希釈倍率であったため、希釈によって妨害物質の影響が低減することが検証できなかった。ICP質量分析法で得られた平均値は、他の分析方法に比べ小さかったが、設定値との差は1割未満であった。日常の分析において、事前に妨害物質の有無とその濃度を予想することは難しいが、今回のように事前に情報が分かっている場合には、目的物質が定量できる範囲で希釈倍率を高くし、妨害物質の影響を最小限に抑えることが重要である。

7.6 分析結果の確認について

今回参加した全機関において、分析結果の内部確認を分析担当者以外の者により実施はされていたが、回答項目の記入ミスが6機関、未記入が5機関で認められた。報告値のJISに基づく丸めはすべての機関において問題なかったにも関わらず、回収率や決定係数等の他の入力項目において、切り捨て表記やエクセルによる四捨五入に気付かずに丸めている機関が5機関確認された。これらのケアレスミスは直接誤報告に繋がりがかねないので、今回の調査を機に機関内においてエクセルの表記桁数や計算式等を見直し、日頃から数値の取扱いには注意する必要がある。さらに機関内における報告書のクロスチェック体制の確立を徹底していくことを奨励したい。

8 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検定において平均報告値が棄却された機関Q（採用した方法に規定された方法で濃度を算出していなかった。）においては、棄却された要因について機関内で十分かつ詳細な検討が必要である。

表 1-1 燐含有量の結果一覧

機関コード		A	C	D	F	G	H	I	J	K
希釈日		9月8日	9月14日	9月11日	9月22日	9月25日	10月2日	9月25日	9月7日	9月19日
前処理日		9月8日	9月14日	9月11日	-	-	-	9月25日	9月7日	9月21日
測定日		9月8日	9月15日	9月11日	9月22日	9月26日	10月2日	9月25日	9月7日	9月25日
報告値 (mg/L)	1回目	1.60	1.57	1.64	1.60	1.62	1.62	1.63	1.69	1.64
	2回目	1.64	1.60	1.65	1.61	1.62	1.61	1.61	1.68	1.64
	3回目	1.61	1.59	1.66	1.60	1.61	1.63	1.64	1.68	1.64
	4回目	1.61	1.57	1.64	1.62	1.62	1.62	1.64	1.69	1.65
	5回目	1.62	1.60	1.68	1.59	1.62	1.64	1.61	1.67	1.65
平均報告値※		1.62	1.59	1.65	1.60	1.62	1.62	1.63	1.68	1.64
標準偏差※		1.52E-02	1.52E-02	1.67E-02	1.14E-02	4.47E-03	1.14E-02	1.52E-02	8.37E-03	5.48E-03
変動係数 (%) ※		0.938	0.956	1.01	0.711	0.276	0.702	0.933	0.497	0.333
分析に用いた水		超純水	超純水	蒸留水	超純水	蒸留水	蒸留水	蒸留水	蒸留水	高純度純水
分析法 JIS K0102		46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.4	46.3.4	46.3.4	46.3.1	46.3.1	46.3.1
		ペルオキシ二硫酸 カリウム分解法	ペルオキシ二硫酸 カリウム分解法	ペルオキシ二硫酸 カリウム分解法	流れ分析法	流れ分析法	流れ分析法	ペルオキシ二硫酸 カリウム分解法	ペルオキシ二硫酸 カリウム分解法	ペルオキシ二硫酸 カリウム分解法
分析用試料希釈倍率		2	2	2.5	1	10	5	2.5	5	5
流れ 分 析 法	分解率確認物質				ニリン酸カリウム・ フェニルリン酸 二ナトリウム	ニリン酸 カリウム	ニリン酸 カリウム			
	分解率				91.0	98.2	99.8			
	分解率確認物質				※有機体/無機体 で分解率を算出		フェニルリン酸二 ナトリウム			
	分解率						99.6			
決定係数		1.00	0.999982	0.99991	0.9999	1.0000	0.99917	0.9999	1.0000	0.99999
検量点数		5	4	5	4	5	5	6	4	5
最低濃度(mg/L)		0.05015	0.05015	0.1982	0.2006	0.03009	0.1002	0.05015	0.05	0.05015
最高濃度(mg/L)		1.00300	1.0030	0.9910	5.015	0.30090	0.5010	0.8024	1.00	0.75225
添加回収試験の回収率 (%)		98.8	104	102.6	94.7	100.19	100.0	102	103.9	101

機関コード		L	M	N	O	P	Q	Q再計算後	R
希釈日		9月20日	9月6日	9月7日	9月7日	9月22日	10月2日		10月3日
前処理日		9月20日	9月8日	9月28日	-	9月22日	10月4日		10月3日
測定日		9月20日	9月12日	9月28日	9月7日	9月22日	10月4日		10月4日
報告値 (mg/L)	1回目	1.60	1.57	1.61	1.64	1.54	1.39	1.44	1.60
	2回目	1.59	1.57	1.61	1.63	1.55	1.39	1.44	1.61
	3回目	1.60	1.55	1.61	1.64	1.58	1.40	1.45	1.61
	4回目	1.60	1.56	1.61	1.64	1.59	1.41	1.46	1.60
	5回目	1.61	1.58	1.62	1.65	1.58	1.39	1.44	1.62
平均報告値※		1.60	1.57	1.61	1.64	1.57	1.40	1.45	1.61
標準偏差※		7.07E-03	1.14E-02	4.47E-03	7.07E-03	2.17E-02	8.94E-03	8.94E-03	8.37E-03
変動係数 (%) ※		0.442	0.728	0.277	0.431	1.38	0.641	0.619	0.520
分析に用いた水		超純水	イオン交換水	イオン交換水	超純水	超純水	蒸留水		超純水
分析法 JIS K0102		46.3.1	46.3.3	46.3.1	46.3.4	46.3.1	46.3.1		46.3.1
		ペルオキシ二硫酸 カリウム分解法	硝酸-硫酸分解法	ペルオキシ二硫酸 カリウム分解法	流れ分析法	ペルオキシ二硫酸 カリウム分解法	ペルオキシ二硫酸 カリウム分解法		ペルオキシ二硫酸 カリウム分解法
分析用試料希釈倍率		5	5	5	10	4	1		2.5
流れ 分 析 法	分解率確認物質				-				
	分解率				-				
	分解率確認物質								
	分解率								
決定係数		0.99996	0.999948	1.00	0.99987	0.9998	0.9997		0.999990
検量点数		4	5	5	5	5	7		4
最低濃度(mg/L)		0.0496	0.0996	0.05015	0.02	0.04955	0.04955		0.05015
最高濃度(mg/L)		0.4955	0.4980	0.60180	2.0	0.991	1.48650		1.00300
添加回収試験の回収率 (%)		100.8	101	98.4	104.2	102	103.6		101

※ 平均報告値、標準偏差および変動係数は、参加機関からの報告値を用いて当所で算出した。

※※ 流れ分析法では測定機器で前処理を実施しているため「-」とした。

表 1-2 燐含有量において採用した分析方法

JIS K0102 46.3

分析法	機関数
46.3.1 ペルオキソ二硫酸カリウム分解法	11
46.3.3 硝酸-硫酸分解法	1
46.3.4 流れ分析法	4

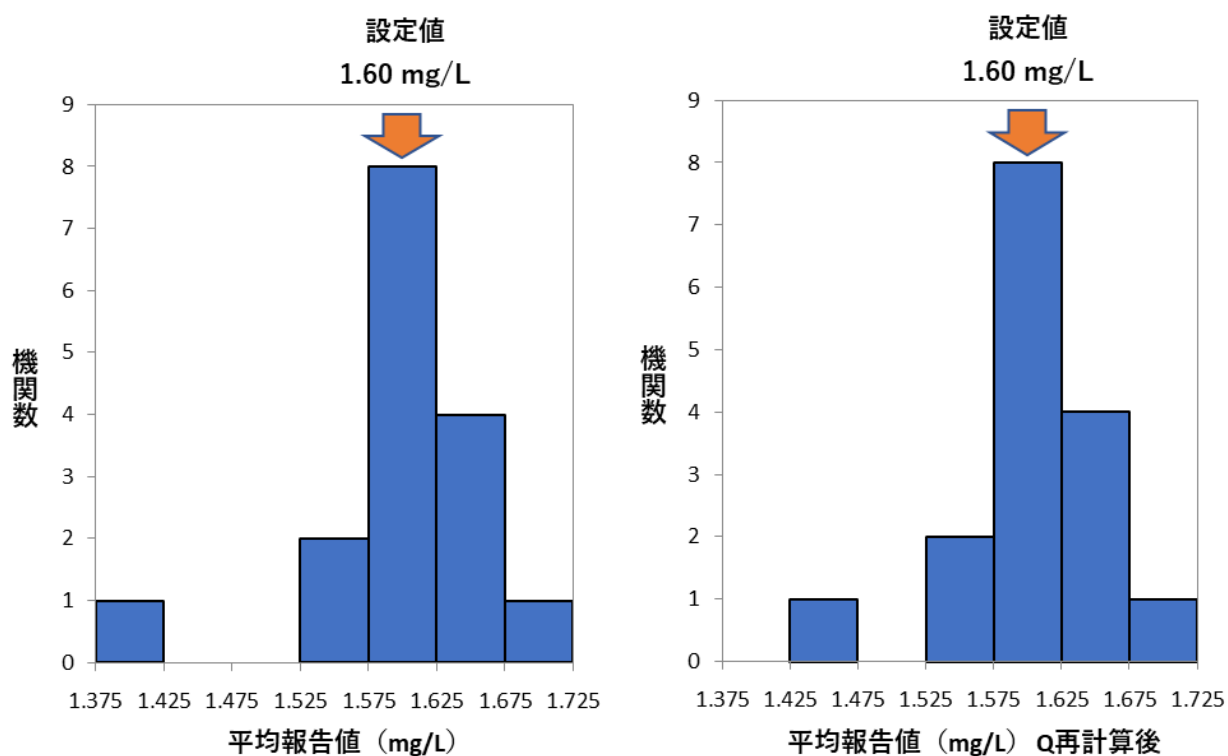


図 1-1 燐含有量の度数分布

表 1-3 燐含有量の外れ値検定

Smirnov-Grubbs検定 (両側検定、 $\alpha=0.05$)

検定対象とした値	標本数	平均報告値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	棄却機関数
全平均報告値	16	1.60	0.0628	1
全平均報告値 (Q再計算後)	16	1.61	0.0521	1

表1-4 燐含有量の基本統計

Smirnov-Grubbs検定 (両側検定、 $\alpha = 0.05$)

	Q再計算後		
	全平均報告値	全平均報告値	外れ値除外後
データ数	16	16	15
平均値 (mg/L)	1.60	1.61	1.62
最大値 (mg/L)	1.68	1.68	1.68
最小値 (mg/L)	1.40	1.45	1.57
範囲 (最大値 - 最小値)	0.286	0.236	0.116
標準偏差 (mg/L)	6.28E-02	5.21E-02	3.11E-02
室間変動係数 (%)	3.92	3.25	1.92
中央値 (mg/L)	1.61	1.61	1.62
設定値 (mg/L)		1.60	

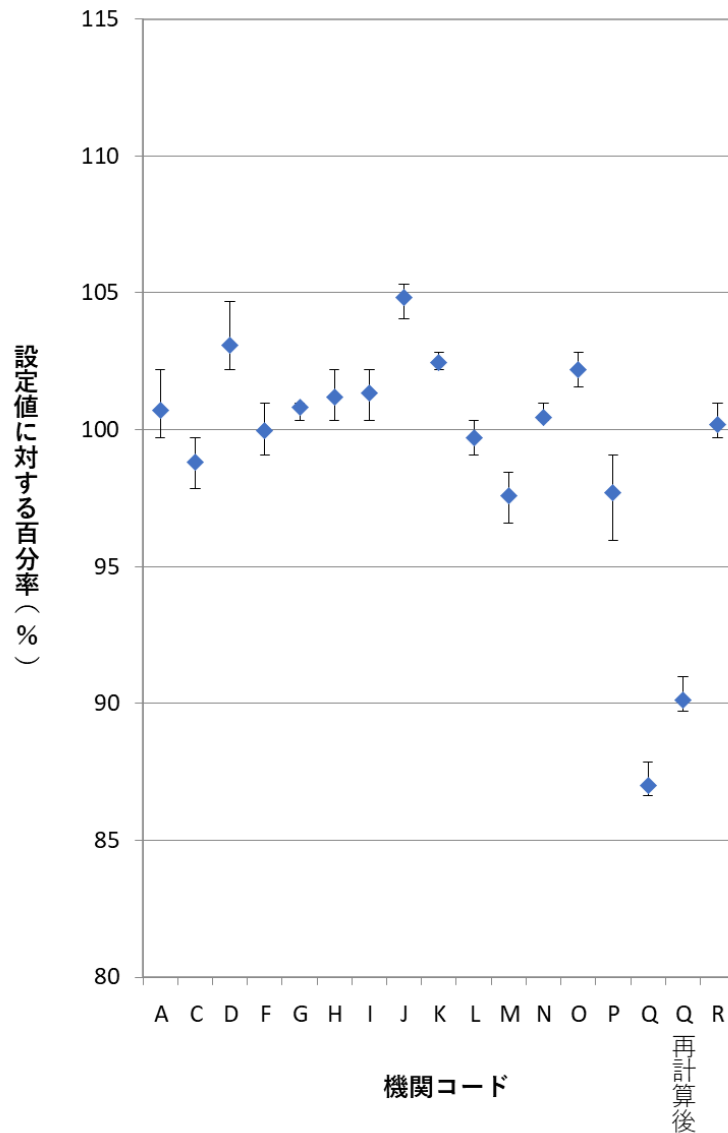


図1-2 燐含有量の設定値に対する平均報告値の百分率

表2-1 銅含有量の結果一覧

機関コード	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
希釈日	9月6日	9月12日	9月26日	9月12日	9月7日	9月15日	9月11日	9月19日	10月2日	
前処理日	9月6日	9月12日	9月26日	9月12日	9月7日	9月15日	9月11日	9月19日	10月2日	
測定日	9月6日	9月13日	9月27日	9月12日	9月11日	9月15日	9月19日	9月19日	10月3日	
報告値 (mg/L)	1回目 2回目 3回目 4回目 5回目	1.99 2.00 2.01 1.99 1.99	1.99 1.99 2.02 2.01 2.00	2.07 2.09 2.09 2.12 2.10	1.90 1.89 1.89 1.89 1.89	1.88 1.89 1.88 1.90 1.88	1.87 1.87 1.86 1.85 1.82	1.99 2.00 1.99 1.98 2.00	2.05 2.05 2.06 2.06 2.05	1.90 1.91 1.97 1.98 1.99
平均報告値※	2.00	2.00	2.09	1.89	1.89	1.85	1.99	2.05	1.95	
標準偏差※	8.94E-03	1.30E-02	1.82E-02	4.47E-03	8.94E-03	2.07E-02	8.37E-03	5.48E-03	4.18E-02	
変動係数 (%) ※	0.448	0.651	0.868	0.236	0.474	1.12	0.420	0.267	2.15	
分析に用いた水	超純水	蒸留水	超純水	蒸留水	超純水	超純水	蒸留水	超純水	超純水	
前処理法	5.1	5.2	5.1	5.2	5.2	5.1	5.2	5.1	5.1	
JIS K0102	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	塩酸又は硝酸による分解	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	
分析法	52.2	52.2	52.2	52.4	52.5	52.5	52.4	52.4	52.4	
JIS K0102	フレイム原子吸光法	フレイム原子吸光法	フレイム原子吸光法	ICP発光分光分析法	ICP質量分析法	ICP質量分析法	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法	
定量法	検量線法	検量線法	検量線法	発光強度法	内標準法	内標準法	発光強度法	内標準法	発光強度法	
内標準元素名	-	-	-	-	イットリウム	コバルト	-	イットリウム	-	
分析用試料希釈倍率	1	2.5	1	5	100	10	1	2	10	
決定係数	0.9995	1.0000	0.999970	0.999916	0.9994	0.9998	0.9998	0.9999848	0.9996	
検量線の点数	5	5	4	5	5	6	5	4	5	
最低濃度(mg/L)	0.2008	0.20	0.500	0.1001	0.0015015	0.01002	1.010	0.5005	0.0504	
最高濃度(mg/L)	4.0160	1.80	3.000	0.5005	0.04004	0.5010	3.030	2.0020	0.4036	
試料調製時の酸添加	有	有	有	有	有	有	有	有	有	
酸の種類	硝酸	硝酸	塩酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	
添加量 (mL/100mL)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
ろ過の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
干渉抑制剤添加	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
添加回収試験の回収率 (%)	97.0	92.9	99.8	99.4	99	102.5	100.7	101	102	

機関コード	J	L	M	N	O	P	Q	Q再計算後	R	
希釈日	9月6日	9月12日	9月6日	9月7日	9月27日	10月6日	10月2日		9月26日	
前処理日	9月6日~8日	9月12日	9月8日	9月29日	9月27日	10月6日	10月3日		9月26日	
測定日	9月8日	9月12日	9月23日	9月29日	9月28日	10月6日	10月3日		9月26日	
報告値 (mg/L)	1回目 2回目 3回目 4回目 5回目	2.00 2.00 2.00 2.00 2.00	2.00 2.02 2.01 2.00 2.02	2.07 2.10 2.12 2.13 2.11	1.90 1.91 1.90 1.91 1.91	2.12 2.10 2.12 2.08 2.14	2.15 2.16 2.16 2.18 2.15	2.02 2.05 2.03 2.02 2.05	1.84 1.87 1.85 1.84 1.86	1.81 1.89 1.81 1.74 1.79
平均報告値※	2.00	2.01	2.11	1.91	2.11	2.16	2.03	1.85	1.81	
標準偏差※	0.00E+00	1.00E-02	2.30E-02	5.48E-03	2.28E-02	1.22E-02	1.52E-02	1.30E-02	5.40E-02	
変動係数 (%) ※	0.00	0.498	1.09	0.287	1.08	0.567	0.746	0.704	2.99	
分析に用いた水	蒸留水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	蒸留水		超純水	
前処理法	5.2	5.1	5.2	5.1	5.2	5.2	5.2		5.1	
JIS K0102	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	塩酸又は硝酸による分解	塩酸又は硝酸による分解	塩酸又は硝酸による分解		塩酸又は硝酸酸性で煮沸	
分析法	52.2	52.4	52.2	52.2	52.4	52.2	52.4		52.5	
JIS K0102	フレイム原子吸光法	ICP発光分光分析法	フレイム原子吸光法	フレイム原子吸光法	ICP発光分光分析法	フレイム原子吸光法	ICP発光分光分析法		ICP質量分析法	
定量法	検量線法	内標準法	検量線法	検量線法	内標準法	検量線法	発光強度法		内標準法	
内標準元素名	-	イットリウム	-	-	イットリウム	-	-		ガリウム	
分析用試料希釈倍率	1	10	5	2	20	1	1		100	
決定係数	0.9999	0.99997	0.999627	1.00	0.999813	0.9999	0.9999		0.999954	
検量線の点数	5	5	5	5	6	5	5		6	
最低濃度(mg/L)	0.20	0.05005	0.2002	0.200	0.01001	0.1996	0.1		0.005005	
最高濃度(mg/L)	3.99	1.0010	1.0010	2.00	0.5005	3.992	2.9		0.2002	
試料調製時の酸添加	有	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		硝酸	
添加量 (mL/100mL)	5	5	5	5	5	5	5		5	
ろ過の有無	無	無	無	無	無	無	有		無	
干渉抑制剤添加	無	無	無	無	無	無	無		無	
添加回収試験の回収率 (%)	96.9	100.1	102	99.1	101.1	101	91.0		98.4	

※：平均報告値、標準偏差および変動係数は、参加機関からの報告値を用いて当所で算出した。

表 2-2 銅含有量において採用した分析方法

JIS K0102 52	
分析法	機関数
52.2 フレーム原子吸光法	7
52.4 ICP発光分光分析法	7
52.5 ICP質量分析法	3

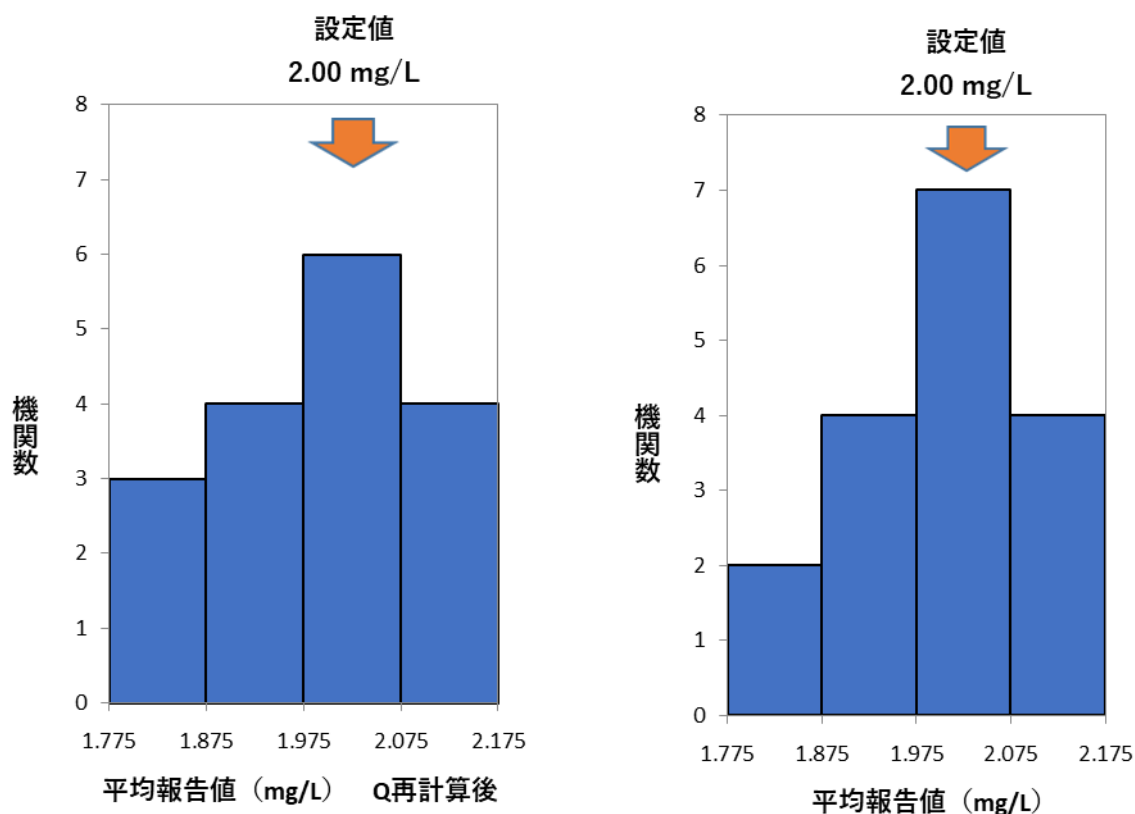


図 2-1 銅含有量の度数分布

表 2-3 銅含有量の外れ値検定

Smirnov-Grubbs検定 (両側検定、 $\alpha=0.05$)

検定対象とした値	標本数	平均報告値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	棄却機関数
全報告値平均	17	1.99	9.86E-02	0
全報告値平均 (Q再計算後)	17	1.98	1.03E-01	0

表2-4 銅含有量の基本統計

Smirnov-Grubbs検定 (両側検定、 $\alpha=0.05$)

	Q再計算後		外れ値除外後
	全報告値平均	全報告値平均	
データ数	17	17	
平均値 (mg/L)	1.99	1.98	
最大値 (mg/L)	2.16	2.16	
最小値 (mg/L)	1.81	1.81	
範囲 (最大値-最小値)	0.352	0.352	外れ値なし
標準偏差 (mg/L)	9.86E-02	1.03E-01	
室間変動係数 (%)	4.95	5.22	
中央値 (mg/L)	2.00	2.00	
設定値 (mg/L)		2.00	

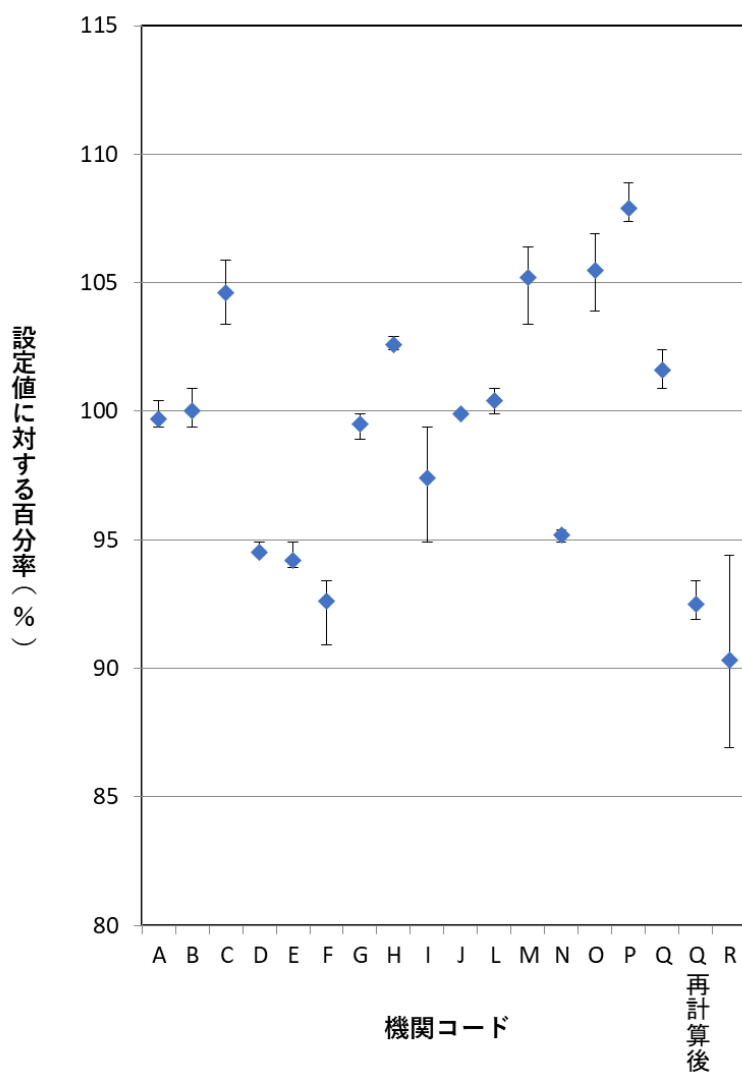


図2-2 銅含有量の設定値に対する平均報告値の百分率