令和 7（2025）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 6（2024）年 12 月 4 日に開催された試験検査精度管理委員会において、令和 7（2025）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 7（2025）年 12 月 16 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 7(2025)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	新添　利夫	計量検定所長
小林　章男	国際医療福祉大学薬学部 教授	大原　智子	県南保健所長
前田　勇	宇都宮大学農学部 教授	渡辺　晃紀	県北保健所長
高梨　真紀	環境森林部環境保全課長	関　　哲	宇都宮市衛生環境試験所長
松木　太郎	環境森林部資源循環推進課長	髙梨　弘幸	栃木県計量協会 環境計量証明部会長
秋田　光洋	保健福祉部感染症対策課長	永井　伴幸	保健環境センター所長
小島　敏	保健福祉部医薬・生活衛生課長		

細菌試験（担当：微生物部）

1 実施機関

試料の調製・配付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 のアルファベットを付与し、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 のとおりとし、参加機関に配付した。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 7（2025）年 9 月 9 日に配付した。
試験結果は記入表（報告用様式）に記載し、電子メールで 9 月 30 日までに報告することとした。

5 試料の調製及び配付

5.1 試料の調製

供試菌株 1､2 ともに、Mueller Hinton Agar に接種し、35±1℃で 24 時間好気培養した後、配付前日に 4℃で保管した。

配付当日、平板上に形成された集落を 10 μL 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 で再懸濁した。これら菌液は波長 630㎚ 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。これら菌液は滅菌チューブに適量分注し、配付試料として 4℃で保管した。

5.2 試料の配付

参加機関には 2 種類の検査試料を配付し、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、配付時に各菌株について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：腹痛、水様便、血便
菌株 2：発熱、腹痛、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。

6.1.1 菌株 1　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と集落の色調を示した。全ての参加機関で、SSB、DHL、クロモアガーSTEC 寒天培地において同様の集落形成が認められた。

表 3-2 に各機関の集落鑑別結果を示した。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、TSI 培地、LIM 培地について同一の結果が得られた。

表 3-3 に各機関の血清型別、使用同定キット、同定結果、毒素産生性、保有病原因子を示した。全ての参加機関で、同一の血清型となった。

6.1.2 菌株 2　*Yersinia enterocolitica* 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と集落の色調を示した。全ての参加機関で SSB、DHL 寒天培地において同様の集落形成が見られた。

表 4-2 に各機関の集落鑑別結果を示した。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、TSI 培地について同一結果が得られた。

表 4-3 に各機関の血清型別、使用同定キット、同定結果を示した。全ての参加機関で、同定キットが用いられ、同定結果において同一の結果が得られた。

7 総括

(1) 今回の試験検査精度管理は、全ての参加機関でおおむね良好な結果を得ることが出来た。

(2) 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

菌株番号	供試菌株
1	Enterohemorrhagic *Escherichia coli* (EHEC) O157：H7, VT1＋ VT2＋
2	*Yersinia enterocolitica*

表 2　各機関の回答及び判定結果（菌名は各機関からの回答内容をそのまま記載）

機関	菌株	回答菌名	判定
A	1	Enterohemorrhagic *Escherichia coli*　O157 VT1＋VT2＋	適正
	2	*Yersinia enterocolitica*	適正
B	1	Enterohemorrhagic *Escherichia coli* (EHEC) O157, VT1＋ VT2＋	適正
	2	*Yersinia enterocolitica*　O3群	適正
C	1	Enterohemorrhagic *Escherichia coli* (EHEC) O157：H７, VT1＋VT2＋	適正
	2	*Yersinia enterocolitica*　O3（生物型4）	適正
D	1	Enterohemorrhagic *Escherichia coli* （EHEC）O157　VT1＋VT2+	適正
	2	*Yersinia enterocolitica*	適正
E	1	Enterohemorrhagic *Escherichia coli*　(EHEC) O157	適正
	2	*Yersinia enterocolitica*	適正
F	1	Enterohemorrhagic *Escherichia coli* (EHEC) O157 VT1+ VT2+	適正
	2	*Yersinia enterocolitica*	適正
G	1	*Escherichia coli*（腸管出血性大腸菌：O157）	適正
	2	*Yersinia enterocolitica*	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	SSB	DHL	CT-SMAC	クロモアガーSTEC
A	桃色	桃色		藤色
B	赤色	赤色	無色半透明	藤色
C	赤色	赤色	無色透明	藤色
D	ピンク色	赤色		紫色
E	桃色	赤色	無色透明	藤色
F	赤色	赤色		紫色
G	赤色	赤桃色		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	グラム陰性桿菌	－	黄色	黄色	－	＋	＋	＋	＋	－	－	赤色	黄色	－
B	グラム陰性桿菌	－	黄色	黄色	－	＋	＋	＋	＋	－	－	赤色	黄色	－
C	グラム陰性桿菌	－	黄色	黄色	－	＋	＋	＋	＋	－	－	赤色	黄色	－
D	グラム陰性桿菌	－	黄色	黄色	－	＋	＋	＋	＋	－	－			
E	グラム陰性桿菌		黄色	黄色	－	＋	＋	＋	＋					
F	グラム陰性桿菌		黄色	黄色	－	＋	＋	＋	＋	－	－	赤色	黄色	＋
G	グラム陰性桿菌	－	黄色	黄色	－	＋	＋	＋	＋	－	－	赤色	黄色	－

表 3-3　各機関の血清型別、使用同定キット、同定結果、毒素産生性、保有病原因子（斜線は未実施項目）

機関	血清型別	同定キット	同定結果	ベロ毒素産生性	保有病原因子
A	O157			VT1（＋）、VT1（＋）	
B	O157	IDテスト-EB20	*E. coli*	VT1（＋）、VT2（＋）	
C	O157：H7			VT1（＋）、VT2（＋）	
D	O157	IDテスト-EB20	*E. coli*	VT1（＋）、VT2（＋）	
E	O157				*stx*、*eae*
F	O157			VT1（＋）、VT2（＋）	
G	O157	IDテスト-EB20	*E. coli*	VT1（＋）、VT2（＋）	

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	SSB	DHL	CIN	クロモアガーエルシニア
A	桃色	桃色	中心部深紅色	
B	赤色	赤色	赤色	
C	赤色	赤色	中心部深紅色	
D	赤色	赤色	ピンク色	
E	桃色	赤色		藤色
F	赤色	赤色	赤色	
G	赤色	赤桃色	桃色	

表 4-2　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（またはSIM）			VP					
			斜面	高層	硫化水素	ガス産生	リジン	インドール	運動性	25℃	運動性25℃	36℃	運動性36℃	SC	尿素培地
A	グラム陰性桿菌	陰性	黄色	黄色	－	－	－	－	－	＋		－			
B	グラム陰性桿菌	陰性	黄色	黄色	－	－	－	－	－	＋	＋	－	－		
C	グラム陰性桿菌		黄色	黄色	－	－	－	－	－	＋	＋	－	－	－	＋
D	グラム陰性桿菌	陰性	黄色	黄色	－	－	－	－	－	＋		－			
E	グラム陰性桿菌	陰性	黄色	黄色	－	－			－						
F	グラム陰性桿菌	陰性	黄色	黄色	－	－	－	－	＋	＋		－		－	
G	グラム陰性桿菌	陰性	黄色	黄色	－	－	－	－	－	＋		－			

表 4-3　各機関の血清型別、使用同定キット、同定結果（斜線は未実施項目）

機関	血清型別	同定キット	同定結果
A		IDテストEB20	*Y. enterocolitica*
B	O3群	IDテストEB20	*Y. enterocolitica*
C	O3	API50CHE，API20E	*Y. enterocolitica*
D		IDテストEB20	*Y. enterocolitica*
E		IDテストEB20	*Y. enterocolitica*
F		IDテストEB20	*Y. enterocolitica*
G		IDテストEB20	*Y. enterocolitica*

水質試験（担当：水環境部）

1 実施機関

試料の調製及び配付並びに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

栃木県県南健康福祉センター、栃木県県北健康福祉センター及び宇都宮市衛生環境試験所の公的機関 3 機関並びに民間環境計量証明事業所 12 機関の合計 15 機関が参加した。以下の報告では、それぞれの参加機関を A～O の機関コードで表記した。

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「六価クロム化合物」及び「溶解性鉄含有量」を選択した。なお、参加機関の希望に応じて、実施項目の両方又はいずれか一方を選択して参加できることとした。

試験方法は、「排水基準を定める省令の規定に基づき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）」（以下「検定方法」という。）に定める方法とした。

六価クロム化合物について、具体的には「JIS K 0102-3 24.3 クロム（VI）［Cr（VI）］」の「24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光光度分析法」、「24.3.2 流れ分析法（ジフェニルカルバジド吸光光度分析法）」若しくは、「24.3.3.4 準備操作」の b）における鉄共沈操作を施した上で実施する「24.2 全クロム（Cr）」（ジフェニルカルバジド吸光光度分析法、フレーム原子吸光分析法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法）とした。

また、溶解性鉄含有量については、「JIS K 0102-3 16 鉄（Fe）」の「16.3 フレーム原子吸光分析法」、「16.4 電気加熱原子吸光分析法」、「16.5 ICP 発光分光分析法」若しくは「検定方法付表 2 ICP 質量分析法」とした。以下、検定方法は JIS 規格番号及び箇条番号を省略し、名称のみ表記する。

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報告様式（表計算ソフトウェア Microsoft Excel で作成されたもの。）に入力し、電子メールで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 数値の丸め方」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 7（2025）年 9 月 4 日に試料を配付し、試験結果の回答期限を 10 月 3 日とした。

5 配付試料の調製

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 100 mL を配付した。各機関において、各試料をそれぞれ 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。

5.1 試料 A

クロム標準液（関東化学株式会社、値付け値：1,004 mg/L）を超純水で希釈して 602.4 mg/L とした溶液 40 mL 及び、硝酸クロム（III）溶液（硝酸クロム（III）九水和物（関東化学株式会社、純度 99.9 %）を超純水に溶かし、三価クロム濃度 240 mg/L としたもの。）30 mL、硝酸（61 %）（関東化学株式会社）2 mL を 3 L メスフラスコにとり、超純水で定容した。これを 20 倍希釈した分析用試料の六価クロム濃度（以下「設定値 A」という。）は、0.402 mg/L である。なお、夾雑成分である三価クロム濃度は 0.120 mg/L である。

5.2 試料 B

鉄標準液（関東化学株式会社、値付け値：1,004 mg/L）60 mL、硝酸（61 %）（関東化学株式会社）30 mL を 3 L メスフラスコにとり、超純水で定容した。これを 20 倍希釈した分析用試料の鉄濃度（以下「設定値 B」という。）は、1.00 mg/L である。

6 結果

6.1 試料 A（六価クロム化合物）

6.1.1 概要

試料 A については機関 E を除く 14 機関が参加し、参加した全ての機関から回答を得た。結果一覧を表 1－1 に、各機関が試料 A の検査に採用した試験方法を表 1－2 に示す。14 機関のうち、ジフェニルカルバジド吸光光度分析法を

採用したのは11機関、流れ分析法（ジフェニルカルバジド吸光光度分析法）は1機関、フレーム原子吸光分析法は1機関、ICP発光分光分析法は1機関であった。

表1−1　試料Aの結果一覧

機関コード		A	B	C	D	F	G	H
希釈日		9月9日	9月22日	9月5日	9月30日	9月19日	9月8日	9月29日
前処理日		9月9日～9月12日	9月22日	9月5日	9月30日	9月19日	9月8日	9月29日
測定日		9月12日	9月22日	9月5日	9月30日	9月19日	9月8日	9月29日
報告値（mg/L）	1回目	0.466	0.399	0.386	0.402	0.298	0.393	0.401
	2回目	0.470	0.398	0.387	0.405	0.298	0.412	0.406
	3回目	0.467	0.398	0.387	0.400	0.300	0.407	0.396
	4回目	0.466	0.400	0.387	0.402	0.300	0.412	0.401
	5回目	0.467	0.400	0.387	0.403	0.301	0.402	0.406
報告値平均		0.467	0.399	0.387	0.402	0.299	0.405	0.402
標準偏差		1.6×10^{-3}	1.0×10^{-3}	4.5×10^{-4}	1.8×10^{-3}	1.3×10^{-3}	8.0×10^{-3}	4.2×10^{-3}
変動係数（%）		0.35	0.25	0.12	0.45	0.45	2.0	1.0
分析に用いた水		蒸留水	蒸留水	超純水	超純水	蒸留水	蒸留水	超純水
前処理法 JIS K 0102-3		-	-	24.3.1.4 a) 水酸化ナトリウム溶液で検体を中性に調整	-	24.3.5.4 b) 鉄共沈法でクロム（Ⅲ）を除去	-	-
分析法 JIS K 0102-3		24.3.3 フレーム原子吸光分析法	24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光光度分析法	24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光光度分析法	24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光光度分析法	24.3.5 ICP発光分光分析法	24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光光度分析法	24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光光度分析法
定量法		絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法
内標準元素名		-	-	-	-	-	-	-
決定係数		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
検量線の点数		5	4	5	5	5	5	5
最低濃度（mg/L）		0.2016	0.01004※	0.04004※	0.1008	0.1003	0.1008	0.01004
最高濃度（mg/L）		4.0320	0.08032※	1.001※	0.5040	0.5015	0.504	0.20080
使用器具の酸洗浄の有無		あり	あり	あり	あり	なし	あり	あり
使用器具の最終的な洗浄溶媒		蒸留水	蒸留水	イオン交換水	超純水	蒸留水	蒸留水	超純水
ろ過の有無		なし	なし	あり	あり	なし	なし	なし
干渉抑制剤添加の有無		あり	-	-	-	-	-	-
添加回収試験の回収率（%）		90.5	98.9	100	101	96.5	101	101

※　六価クロム量（μg）を最終定容量（mL）で除し濃度に換算

表1−1　試料Aの結果一覧（続き）

機関コード		I	J	K	L	M	N	O
希釈日		9月9日	9月25日	9月10日	9月24日	10月2日	9月5日	9月13日
前処理日		9月21日	9月26日	9月12日	9月24日	10月3日	9月19日	9月13日
測定日		9月21日	9月26日	9月12日	9月24日	10月3日	9月19日	9月13日
報告値（mg/L）	1回目	0.480	0.399	0.379	0.391	0.390	0.394	0.409
	2回目	0.492	0.382	0.379	0.394	0.391	0.392	0.411
	3回目	0.487	0.399	0.379	0.396	0.389	0.391	0.407
	4回目	0.497	0.387	0.379	0.394	0.388	0.391	0.409
	5回目	0.463	0.396	0.379	0.394	0.394	0.391	0.407
報告値平均		0.484	0.393	0.379	0.394	0.390	0.392	0.409
標準偏差		1.3×10^{-2}	7.7×10^{-3}	0.0	1.8×10^{-3}	2.3×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.7×10^{-3}
変動係数（%）		2.7	2.0	0.0	0.45	0.59	0.33	0.41
分析に用いた水		超純水	蒸留水	イオン交換水	超純水	蒸留水	蒸留水	蒸留水
前処理法 JIS K 0102-3		-	-	24.3.1.4 a) 水酸化ナトリウム溶液で検体を中性に調整	-	-	-	-
分析法 JIS K 0102-3		24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光光度分析法	24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光光度分析法	24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光光度分析法	24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光光度分析法	24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光光度分析法	24.3.2 流れ分析法（ジフェニルカルバジド吸光光度分析法）	24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光光度分析法
定量法		絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法
内標準元素名		-	-	-	-	-	-	-
決定係数		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
検量線の点数		4	6	5	4	5	5	5
最低濃度（mg/L）		0.04032	0.005	0.08032	0.00404※	0.005	0.02006	0.04012※
最高濃度（mg/L）		0.6048	0.2	0.40160	0.101※	0.500	0.20060	1.003※
使用器具の酸洗浄の有無		なし	なし	あり	なし	あり	あり	あり
使用器具の最終的な洗浄溶媒		水道水	イオン交換水	イオン交換水	超純水	蒸留水	蒸留水	純水
ろ過の有無		あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし
干渉抑制剤添加の有無		-	-	-	-	-	-	-
添加回収試験の回収率（%）		101	111	98.8	102	97.2	101	98.6

※　六価クロム量（μg）を最終定容量（mL）で除し濃度に換算

試験方法ごとに回答値を比較すると、ジフェニルカルバジド吸光光度分析法は0.404 mg/L(11機関の平均値)、流れ分析法（ジフェニルカルバジド吸光光度分析法）は0.392 mg/L、フレーム原子吸光分析法は0.467 mg/L、ICP発光分光分析法が0.299 mg/Lであった。各機関から得られた5回併行試験の報告値の平均（以下「平均報告値」という。）について、統計ソフトウェア「エクセル統計」（Ver.4.04、株式会社社会情報サービス）を用いて解析を行った。

各機関における平均報告値の最小は0.299 mg/L、最大は0.484 mg/Lであった。また、変動係数の最小は0.0 %、最大は2.7 %であった。

6.1.2 度数分布図

各機関の平均報告値の度数分布図（階級幅0.01 mg/L）を図 1−1 に示す。各機関の平均報告値は 0.39〜0.40 mg/L を最大度数として、14 機関中 5 機関が集約していた。なお、設定値A（0.402 mg/L）は最大度数の階級の右側に隣接する階級（0.40〜0.41 mg/L）にあった。

6.1.3 外れ値の棄却

外れ値を検出するために、全機関の平均報告値について、Smirnov-Grubbs 検定を有意水準5 %、両側検定で実施した。その結果を表1−3に示す。棄却された機関はなかった。

6.1.4 基本統計

全機関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。全機関の平均報告値の室間変動係数は10 %であった。

6.1.5 設定値に対する分析値

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Aに対する割合は、74.4〜120 %であった。

6.1.6 数値の取扱い（丸め方）

いずれの機関も、「JIS Z 8401」に従い、有効数字3桁で報告されていた。

表1−2　参加機関が試料Aの検査に採用した試験方法

試験方法	機関数
ジフェニルカルバジド吸光光度分析法	11
流れ分析法 （ジフェニルカルバジド吸光光度分析法）	1
フレーム原子吸光分析法	1
ICP発光分光分析法	1

JIS K 0102-3 24.3 クロム（VI）[Cr（VI）],
24.2 全クロム（Cr）

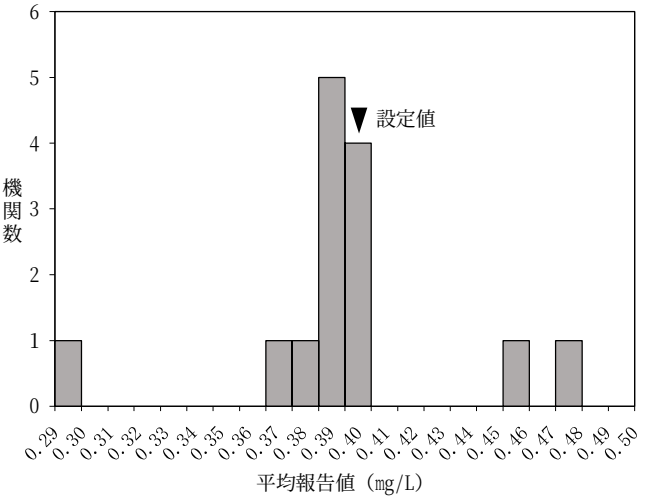


図1−1　試料Aの平均報告値の度数分布図
（階級幅0.01 mg/L）

表1−4　試料A及び試料Bの基本統計データ

	試料A 全報告値平均	試料B 全報告値平均
機関数	14	14
平均値（mg/L）	0.400	0.990
最大値（mg/L）	0.484	1.29
最小値（mg/L）	0.299	0.897
範囲（最大値−最小値）	0.184	0.395
標準偏差（mg/L）	4.2×10^{-2}	9.5×10^{-2}
室間変動係数（%）	10	9.6
中央値（mg/L）	0.396	0.971
設定値（mg/L）	0.402	1.00

表1−3　試料A及び試料Bの外れ値検定

試料	標本数	棄却数	平均報告値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	棄却された報告値 (mg/L)	p値
試料A	14	0	0.400	4.2×10^{-2}	-	-
試料B	14	1	0.990	9.5×10^{-2}	1.29	4.7×10^{-5}

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

6.2 試料 B（溶解性鉄含有量）

6.2.1 概要

試料 B については機関 M を除く 14 機関が参加し、参加した全ての機関から回答を得た。試料 B の結果一覧を表 2−1 に、各機関が試料 B の検査に採用した試験方法を表 2−2 に示す。14 機関のうち、フレーム原子吸光分析法を採用したのは 5 機関、ICP 発光分光分析法は 8 機関、ICP 質量分析法は 1 機関であった。試験方法ごとに回答値を比較すると、フレーム原子吸光分析法は 1.01 mg/L(5 機関の平均値)、ICP 発光分光分析法は 0.983 mg/L（8 機関の平均値)、ICP 質量分析法は 0.919 mg/L であった。各機関から得られた 5 回併行試験の平均報告値について、統計ソフトウェア「エクセル統計」を用いて解析を行った。

各機関における平均報告値の最小は 0.897 mg/L、最大は 1.29 mg/L であった。また、変動係数の最小は 0.23 %、最大は 1.6 %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 0.03 mg/L）を図 2−1 に示す。平均報告値は 0.98～1.01 mg/L を最大度数として、14 機関中 5 機関が集約していた。なお、設定値 B（1.00 mg/L）は、最大度数の階級にあった。

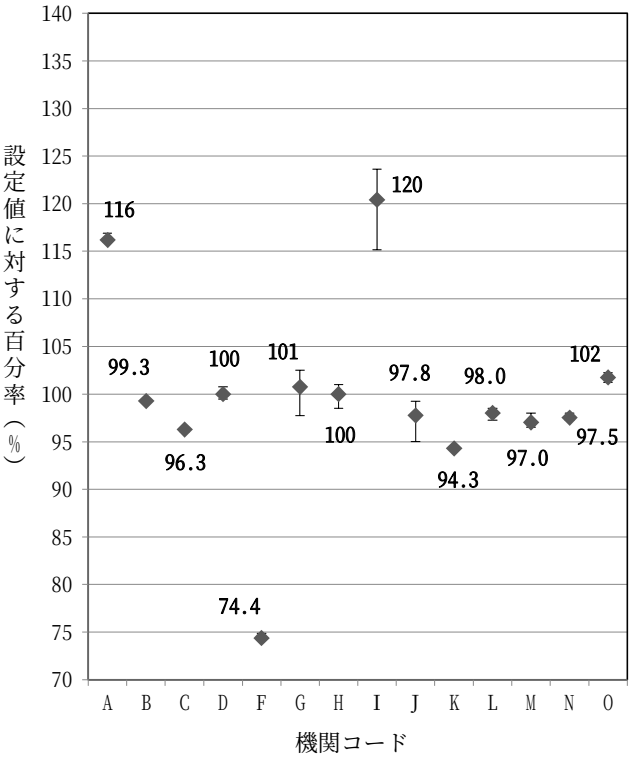


図 1−2　試料 A の設定値に対する平均報告値の百分率

表 2−1　試料 B の結果一覧

機関コード		A	B	C	D	E	F	G
希釈日		9月9日	9月16日	9月5日	9月27日	9月8日	9月19日	9月8日
前処理日		9月9日～9月12日	9月16日	9月5日	9月27日	9月10日	9月29日	9月12日
測定日		9月12日	9月16日	9月5日	9月27日	9月10日	9月29日	9月12日
報告値（mg/L）	1回目	0.939	0.999	0.960	0.988	0.956	1.00	1.00
	2回目	0.910	1.01	0.960	0.975	0.945	1.00	1.01
	3回目	0.910	0.996	0.965	0.984	0.948	1.01	0.981
	4回目	0.920	0.996	0.960	0.978	0.945	1.00	0.990
	5回目	0.917	0.998	0.960	0.982	0.950	1.00	1.01
報告値平均		0.919	1.00	0.961	0.981	0.949	1.00	0.998
標準偏差		1.2×10^{-2}	5.6×10^{-3}	2.2×10^{-3}	5.1×10^{-3}	5.6×10^{-3}	4.5×10^{-3}	1.3×10^{-2}
変動係数（%）		1.3	0.58	0.23	0.52	0.48	0.45	1.3
分析に用いた水		蒸留水	超純水	超純水	超純水	蒸留水	蒸留水	超純水
前処理法 JIS K 0102-3		4.2.3.3 塩酸又は硝酸で分解	4.2.3.2 塩酸酸性又は硝酸酸性で煮沸	4.2.3.3 塩酸又は硝酸で分解	4.2.3.3 塩酸又は硝酸で分解	4.2.3.3 塩酸又は硝酸で分解	4.2.3.2 塩酸酸性又は硝酸酸性で煮沸	4.2.3.2 塩酸酸性又は硝酸酸性で煮沸
分析法 JIS K 0102-3		16.3 フレーム原子吸光分析法	16.5 ICP発光分光分析法	16.3 フレーム原子吸光分析法	16.5 ICP発光分光分析法	16.3 フレーム原子吸光分析法	16.5 ICP発光分光分析法	16.5 ICP発光分光分析法
定量法		絶対検量線法	内部標準法	絶対検量線法	内部標準法	絶対検量線法	絶対検量線法	内部標準法
内標準元素名		-	イットリウム	-	イットリウム	-	-	イットリウム
決定係数		1.000	1.000	0.999	1.000	1.000	1.000	1.000
検量線の点数		5	4	5	5	5	5	6
最低濃度（mg/L）		0.2973	0.0999	0.2994	0.1003	0.2973	0.1004	0.3012
最高濃度（mg/L）		3.9640	0.9990	5.9880	2.0060	1.7838	2.008	1.8072
使用器具の酸洗浄の有無		あり	あり	あり	あり	あり	なし	あり
使用器具の最終的な洗浄溶媒		蒸留水	超純水	イオン交換水	超純水	蒸留水	蒸留水	超純水
ろ過の有無		あり	あり	あり	あり	あり	なし	あり
干渉抑制剤添加の有無		あり	-	あり	-	あり	-	-
添加回収試験の回収率（%）		94.8	100	92.0	100	87.8	99.4	105

表2−1　試料Bの結果一覧（続き）

機関コード		H	I	J	K	L	N	O
希釈日		9月7日	9月9日	9月16日	9月4日	9月24日	9月8日	9月9日
前処理日		9月7日	9月25日	9月22日	9月24日～9月26日	9月24日	9月8日	9月11日
測定日		9月7日	9月25日	9月22日	9月26日	9月24日	9月12日	9月11日
報告値（mg/L）	1回目	0.886	1.30	0.960	0.944	0.904	1.01	1.02
	2回目	0.900	1.27	0.959	0.941	0.916	1.01	1.02
	3回目	0.906	1.31	0.956	0.942	0.929	1.00	1.03
	4回目	0.897	1.27	0.953	0.962	0.931	1.00	1.03
	5回目	0.896	1.31	0.958	0.974	0.913	1.00	1.01
報告値平均		0.897	1.29	0.957	0.953	0.919	1.00	1.02
標準偏差		7.3×10^{-3}	2.1×10^{-2}	2.8×10^{-3}	1.5×10^{-2}	1.1×10^{-2}	5.5×10^{-3}	8.4×10^{-3}
変動係数（%）		0.81	1.6	0.29	1.5	1.2	0.55	0.82
分析に用いた水		超純水	超純水	蒸留水	超純水	超純水	蒸留水	超純水
前処理法 JIS K 0102-3		4.2.3.2 塩酸酸性又は硝酸酸性で煮沸	4.2.3.2 塩酸酸性又は硝酸酸性で煮沸	4.2.3.3 塩酸又は硝酸で分解	4.2.3.3 塩酸又は硝酸で分解	4.2.3.3 塩酸又は硝酸で分解	4.2.3.3 塩酸又は硝酸で分解	4.2.3.2 塩酸酸性又は硝酸酸性で煮沸
分析法 JIS K 0102-3		16.5 ICP発光分光分析法	16.3 フレーム原子吸光分析法	16.5 ICP発光分光分析法	16.3 フレーム原子吸光分析法	16.6 ICP質量分析法	16.5 ICP発光分光分析法	16.5 ICP発光分光分析法
定量法		内部標準法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	内部標準法	絶対検量線法	内部標準法
内標準元素名		イットリウム	-	-	-	ガリウム	-	イットリウム
決定係数		1.000	0.997	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
検量線の点数		6	4	7	5	8	6	6
最低濃度（mg/L）		0.1004	0.2	0.01	0.3996	0.0002	0.101	0.00999
最高濃度（mg/L）		5.0200	2	5	1.9980	0.1998	2.525	0.4995
使用器具の酸洗浄の有無		あり	なし	あり	あり	なし	あり	なし
使用器具の最終的な洗浄溶媒		超純水	水道水	イオン交換水	超純水	超純水	蒸留水	超純水
ろ過の有無		あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
干渉抑制剤添加の有無		-	あり	-	なし	-	-	-
添加回収試験の回収率（%）		99.3	103	100	98.4	97.5	99.2	103

表2−2　参加機関が試料Bの検査に採用した試験方法

試験方法	機関数
フレーム原子吸光分析法	5
ICP発光分光分析法	8
ICP質量分析法	1

JIS K 0102-3 16 鉄（Fe）

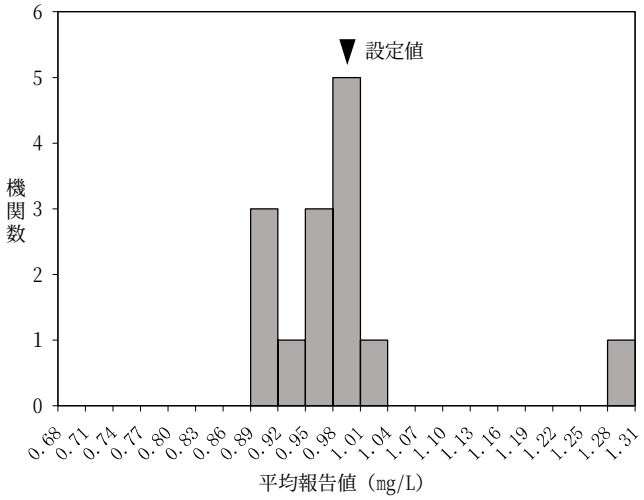


図2−1　試料Bの平均報告値の度数分布図
（階級幅0.03 mg/L）

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 検定を有意水準5 %、両側検定で実施した。その結果を表1−3に示す。1機関が棄却された。

6.2.4 基本統計

全機関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。全機関の平均報告値の室間変動係数は9.6 %であった。

6.2.5 設定値に対する分析値

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Bに対する割合は、89.7～129 %であった。

6.2.6 数値の取扱い（丸め方）

いずれの機関も、「JIS Z 8401」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

検量線作成時における設定濃度は、全ての機関において、使用する標準液の値付け値による補正がなされていた。また、検量線の決定係数は 0.990 以上と良好であった。さらに、干渉抑制剤等を試料に添加した機関においては、検量線作成用溶液にも同様に添加されていることを確認した。

7.2 夾雑成分について

試料 A には、夾雑成分として硝酸クロム（Ⅲ）九水和物を添加していた。硝酸クロム（Ⅲ）九水和物は溶液中で三価クロムを生じることから、クロム原子の酸化数を区別できないフレーム原子吸光分析法及び ICP 発光分光分析法では、六価クロム濃度を過大評価するおそれがある。したがって、これらの試験方法においては、六価クロムを前処理で適切に分離してから測定する必要がある。

一方、試料 B には、意図的な夾雑成分は添加していなかった。

実検体の分析に当たっては、定性分析等の利用による夾雑成分の確認及び推定のプロセスが、分析業務標準作業に組み込まれていることが望ましく、更には、所有する分析資機材の状況に応じて、より夾雑成分の影響が小さく、前処理操作が簡便かつ分析対象成分への影響が小さい試験方法を検討することが理想である。

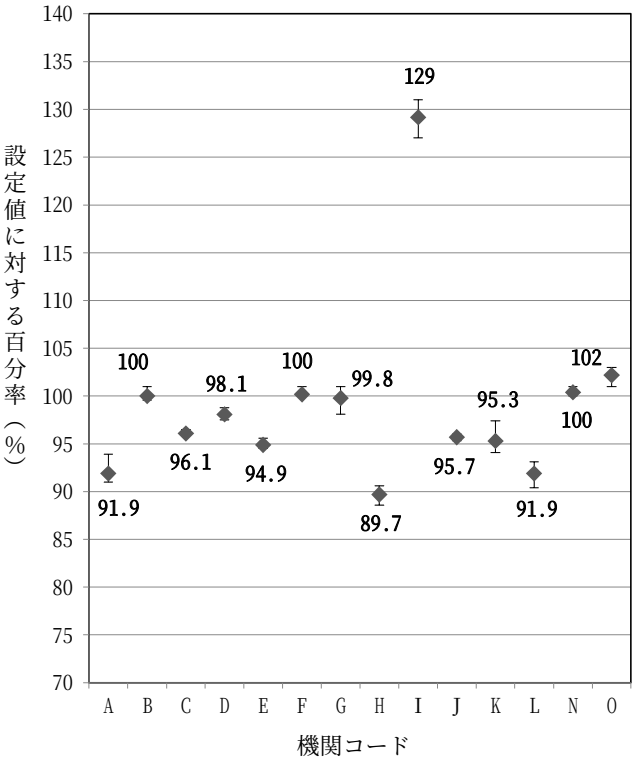


図 2－2　試料 B の設定値に対する平均報告値の百

7.3 分析操作等について

7.3.1 試料 A（六価クロム化合物）

試料 A の六価クロムをフレーム原子吸光分析法、ICP 発光分光分析法によって測定する場合には、「24.3.3.4 準備操作」の b）の鉄共沈操作を行う必要がある。フレーム原子吸光分析法を採用した機関 A においては、夾雑成分の存在を考慮し、干渉抑制剤として硫酸ナトリウムを添加していたものの、鉄共沈操作を実施していなかった。

なお、ICP 発光分光分析法を採用した機関 F においては、鉄共沈操作を実施していたにも関わらず、報告値が設定値に対して低くなっていた。鉄共沈で生成するゲル状沈殿物に六価クロムが吸着したこと等により、収率が下がったと考えられる。

六価クロム化合物分析に係る器具については、「4.1.8.2 器具類の洗浄」 において、硝酸（1+10）又は塩酸（1+10）に浸漬した後、「JIS K 0557 用水・排水の試験に用いる水」に規定する A3 又は A4 の水（蒸留水や超純水等に相当する。）で洗浄することが規定されているが、機関Ⅰにおいては、調査に使用したガラス器具の最終的な洗浄溶媒が水道水となっていた。水道水には各種分析を妨害する多様な成分が含まれていることから、最終的な洗浄は超純水等の清浄な水で実施することが適切である。特に、当該機関はジフェニルカルバジド吸光光度分析法を採用しており、報告値が設定値と比較して高くなっていた。水道水に由来する残留塩素が硝酸酸性下で酸化剤として作用し、試料中の三価クロムを六価クロムに酸化させたことが一因と考えられる。

7.3.2 試料 B（溶解性鉄含有量）

フレーム原子吸光分析法を採用した 5 機関のうち 4 機関においては、夾雑成分の存在を考慮し、試料中に干渉抑制剤として硝酸カルシウム等を共存させた上で測定していた。

溶解性鉄含有量の分析時には、「16.1 一般」にろ紙 5 種 C によってろ過した検体を用いることが規定されているが、機関 F においては、ろ過を実施していなかった。なお、この機関の報告値は設定値に対して比較的良好な結果となっているが、これは、試料 B の原料として用いた標準液の鉄成分が硝酸酸性下で溶解性が高い硝酸鉄（Ⅲ）であるためと考えられる。

溶解性鉄含有量分析に係るガラス器具については、六価クロム化合物同様に、酸浸漬洗浄後、超純水等に相当する清浄な水で洗浄することが規定されているが、機関Ⅰにおいては、調査に使用したガラス器具の最

終的な洗浄溶媒が水道水となっていた。7.3.1 に記載のとおり、最終的な洗浄は超純水等で実施することが適切である。当該機関はフレーム原子吸光分析法を採用し、干渉抑制剤を添加していたものの、報告値が設定値に比して高くなっていることから、使用器具による鉄のコンタミネーションが生じていることが考えられる。

7.4 分析結果の確認について

全ての機関で分析結果の内部確認が分析担当者以外の者にも実施されていた。一方で、結果の報告様式について、Microsoft Excel 上のセルに表示される数値は指定どおり丸められていたものの、実際にセルに入力されている数値の桁数が指定と異なる機関が見られたことから、実業務における数値データの転記ミス等を防ぐため、電子データ上での数値の入力桁数、及び表示の取扱いについて検討及び点検することが望ましい。

8 総括評価等

Smirnov-Grubbs 検定の結果、六価クロム化合物では棄却された機関がなかった一方で、図 1−1 に示すとおり、鉄共沈操作を実施しなかった機関 A、器具洗浄に不備が見られた機関 I 及び鉄共沈操作に不備が想定される機関 F は、最大度数及びこれに隣接する度数から離れた位置に分布しており、各操作が測定値の機関間のばらつきに反映されたものと考えられる。

また、溶解性鉄含有量については、Smirnov-Grubbs 検定の結果、1 機関が棄却された。また、試料のろ過を実施していない 1 機関があった。

両調査項目に共通する事項として、各機関の分析操作方法について検定方法等に照らし、適切であるかを十分確認することが必要であると思料する。更に、重金属のうちクロムや鉄は、資機材の錆、ステンレス製容器、ほかの環境試料若しくは水道水等、分析作業環境中の至る所に存在することから、操作における十分なコンタミネーション対策が必要である。