

令和6（2024）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5（2023）年12月8日に開催された試験検査精度管理委員会において、令和6（2024）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6（2024）年12月4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6(2024)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	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）
前田 勇	宇都宮大学農学部 教授	渡辺 晃紀	県北保健所長（県北健康福祉センター 所長兼地域保健部長）
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
大橋 慎恵	環境森林部資源循環推進課長	高梨 弘幸	栃木県計量協会 環境計量証明部会長
田野邊 一徳	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6（2024）年9月3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は、ヒツジ血液寒天培地に接種し、 $42^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で48時間微好気培養、供試菌株2は、ミューラーヒントンII寒天培地に接種し、 $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で24時間好気培養した後、配付前日に 4°C で保管した。

配付当日、平板上に形成された集落を $10\mu\text{L}$ 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 $1.0 \times 10^6 \text{ CFU}/\mu\text{L}$ 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、配付試料として 4°C 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：悪心、嘔吐、発熱、下痢

菌株2：発熱、腹痛、下痢、膿粘血便

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、属名までの回答で適正とした。

6.1.1 菌株1 *Campylobacter jejuni*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。全ての参加機関で、CCDA培地（微好気培養）において同様の集落形成が認められた。

表3-2に菌株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、カタラーゼ試験、オキシダーゼ試験、好気培養における発育性について同一の結果が得られた。

表3-3に各機関における使用同定キット及び同定結果を示した。各参加機関で同定キットは異なっていたが、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。

6.1.2 菌株2 *Shigella sonnei*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寒天培地において集落形成及び色調の判断結果が得られた。

表4-2に菌株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、オキシダーゼ試験、TSI、LIM、VP、SC 培地において、同一の結果が得られた。

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。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) 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。
- (3) 今回、試験検査精度管理調査の評価対象ではないが、各機関において試料配付から結果報告までの検査実施状況についてまとめた。結果報告までの所要日数は平均 18.6 日(最短 14 日、最長 24 日)であり、全ての参加機関で報告期限よりも早めに報告がなされた。また、菌種同定までに要した日数は菌株 1 で 6.7 日(最短 4 日、最長 14 日)、菌株 2 で 6.0 日(最短 4 日、最長 8 日)であったが、実質的な作業日数としては、2 菌株ともに平均 5.0 日(最短 4 日、最長 7 日)であった。

表 1 供試菌株

菌株記号	供 試 菌 株
1	<i>Campylobacter jejuni</i>
2	<i>Shigella sonnei</i>

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	<i>Campylobacter</i> 属	適正
	2	<i>Shigella sonnei</i>	適正
B	1	<i>Campylobacter</i> 属	適正
	2	<i>Shigella sonnei</i>	適正
C	1	<i>Campylobacter jejuni</i>	適正
	2	<i>Shigella sonnei</i> , II 相, <i>ipaH</i> (+), <i>invE</i> (-)	適正
D	1	<i>Campylobacter</i> 属	適正
	2	<i>Shigella sonnei</i>	適正
E	1	<i>Campylobacter</i> 属	適正
	2	<i>Shigella sonnei</i>	適正
F	1	<i>Campylobacter</i> 属菌	適正
	2	<i>Shigella sonnei</i>	適正
G	1	<i>Campylobacter jejuni</i> ssp <i>jejuni</i>	適正
	2	<i>Shigella</i> spp.	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	ヒツジ血液寒天	CIN	CCDA (微好気培養)	クロモアガー カンビロバクター
A		桃色	白色	赤色
B		-	白色	
C		-	白色	
D		-	灰白色	
E		-	白色	
F		-	乳白色	
G	透明微小	-	灰白色	

表 3-2 各機関の集落鑑別結果

機関	グラム染色	カタラーゼ	オキシダーゼ	好気培養
A	陰性らせん状桿菌	+	+	－
B	陰性らせん状菌	+	+	－
C	陰性らせん桿菌	+	+	－
D	陰性桿菌(らせん状菌)	+	+	－
E	陰性らせん状桿菌	+	+	－
F	陰性らせん菌	+	+	－
G	陰性らせん状桿菌	+	+	－

表 3-3 各機関の同定キット及び同定結果

機関	同定キット	同定結果
A		<i>Campylobacter</i> 属
B		<i>Campylobacter</i> 属
C	API CAMPY、Multiplex Realtime PCR法鑑別	<i>Campylobacter jejuni</i>
D		<i>Campylobacter</i> 属
E	シングルパス・カンピロバクター	<i>Campylobacter</i> 属
F		<i>Campylobacter</i> 属菌
G	VITEK2 (NHカード)	<i>Campylobacter jejuni</i> ssp <i>jejuni</i>

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	CIN	SSB	DHL	CT-SMAC	X-SAL	クロモアガー サルモネラ	KM不含サイクロセリン 含有CW卵黄加
A			桃色	桃色	桃色		赤色		-
B			-	半透明白色	半透明桃色		赤紫色		-
C			-	無色半透明	無色透明	-			
D			-	半透明	淡桃色	半透明	濃桃色		-
E			-	半透明	淡桃色	-		青色	-
F			-	透明	半透明		桃色	青色	-
G	白色	灰白色	-	半透明～赤色小	桃～赤色	透明		青色	半透明～白色微小

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	陰性桿菌	－	赤色	黄色	－	－	－	－	－	－	－
B	陰性桿菌	－	赤色	黄色	－	－	－	－	－	－	－
C	陰性短桿菌	－	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（斜線は未実施項目）

機関	血清型別	同定キット	キットの同定結果
A	ソンネD多価	IDテストEB20	<i>Shigella sonnei</i>
B	ソンネ赤痢菌Ⅱ相	IDテストEB20	<i>Shigella sonnei</i>
C	D亜群、Ⅱ相	API20E	<i>Shigella sonnei</i>
D	ソンネD多価	IDテストEB20	<i>Shigella sonnei</i>
E	ソンネ赤痢菌Ⅱ相	IDテストEB20	<i>Shigella sonnei</i>
F	ソンネ赤痢菌Ⅱ相	IDテストEB20	<i>Shigella sonnei</i>
G		IDテストEB20、VITEK2	<i>Shigella sonnei</i>

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14機関、合計17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～Qと表記した。

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全クロム含有量（Cr）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、「JIS K 0102 65.1 全クロム」の「65.1.1 ジフェニルカルバジド吸光光度法」、「65.1.2 フレーム原子吸光法」、「65.1.3 電気加熱原子吸光法」、「65.1.4 ICP 発光分光分析法」及び「65.1.5 ICP 質量分析法」とした（以下、検定方法はJIS番号を省略し、名称のみ表示する。）。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 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6（2024）年9月3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

1,000 mg/Lのクロム標準液（関東化学株式会社、値付け値：1,010 mg/L）18 mL及び硝酸（61 %）（関東化学株式会社）50 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クロム含有量濃度（以下「設定値A」という。）は、0.303 mg/Lである。

5.2 試料B

1,000 mg/Lのクロム標準液（関東化学株式会社、値付け値：1,010 mg/L）30 mL、硝酸（61 %）（関東化学株式会社）50 mL及びけい酸カリウム希釈液（50 %）（富士フイルム和光純薬株式会社、二酸化けい素含有量27.5～29.5 %）25 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クロム含有量濃度（以下「設定値B」という。）は、0.505 mg/Lである。

6 結果

6.1 試料A

6.1.1 概要

試料Aについては全17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17機関のうち、「フレーム原子吸光法」を採用したのは5機関、「電気加熱原子吸光法」は1機関、「ICP 発光分光分析法」は9機関、「ICP 質量分析法」は2機関であり、「ジフェニルカルバジド吸光光度法」を採用した機関はなかった。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0.295 mg/L（5機関の平均値）、電気加熱原子吸光法は0.297 mg/L、ICP 発光分光分析法は0.301 mg/L（9機関の平均値）、ICP 質量分析法は0.308 mg/L（2機関の平均値）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「エクセル統計 Ver. 4.04」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0.283 mg/L、最大は0.310 mg/Lであった。また、変動係数の最小は0.2 %、最大は2 %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 0.005 mg/L）を図 1-1 に示す。各機関の平均報告値は 0.305～0.310 mg/L を最大度数として、17 機関中 6 機関が集約していた。なお、設定値 A（0.303 mg/L）は最大度数の階級に隣接する階級（0.300～0.305 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 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。外れ値に該当した機関はなかった。

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 3 % 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。この図から明らかに、平均報告値の設定値 A に対する割合は、93.4～102.3 % 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 1-1 試料 A の結果一覧

機関コード	A	B	C	D	E	F
希釈日	9月16日	9月3日	9月12日	9月3日	9月21日	9月11日
前処理日	9月14日	9月4日	9月12日	9月3日	9月21日	9月11日
測定日	9月18日	9月10日	9月12日	9月3日	9月21日	9月11日
報告値(mg/L) 1回目	0.312	0.304	0.294	0.295	0.308	0.309
2回目	0.309	0.295	0.295	0.292	0.310	0.303
3回目	0.309	0.295	0.294	0.295	0.308	0.303
4回目	0.309	0.293	0.291	0.295	0.309	0.307
5回目	0.309	0.299	0.291	0.299	0.306	0.305
報告値平均	0.310	0.297	0.293	0.295	0.308	0.305
標準偏差	0.001	0.004	0.002	0.002	0.001	0.003
変動係数 (%)	0.4	1	0.6	0.8	0.5	0.9
分析に用いた水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水
前処理法	5.2	5.2	5.1	5.2	5.4	5.2
JIS K 0102	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	硝酸と硫酸とによる分解	塩酸又は硝酸による分解
分析法	65.1.2	65.1.3	65.1.4	65.1.2	65.1.4	65.1.4
JIS K 0102	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	フレイム原子吸光法	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法
定量法	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	0.9995	1.000	0.9998	1.000	1.000
検量線の点数	4	5	5	5	5	5
最低濃度(mg/L)	0.2016	0.01008	0.1010	0.2004	0.0504	0.0505
最高濃度(mg/L)	0.8064	0.05040	0.5050	2.0040	1.0080	1.0100
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、硫酸 (1+1)	硝酸
添加量 (mL/100mL)	1	5	5	5	10、10	5
ろ過の有無	無	無	無	無	無	無
干渉抑制剤添加の有無	有	無	無	有	無	無
添加回収試験の回収率 (%)	96.8	96.7	97.7	97.6	99.9	99.3

機関コード	G	H	I	J	K	L
希釈日	9月5日	9月11日	9月9日	9月19日	9月12日	9月12日
前処理日	9月5日	9月11日	9月9日	9月19日	9月19日	9月12日
測定日	9月6日	9月17日	9月10日	9月19日	9月20日	9月12日
報告値 (mg/L)	1回目	0.285	0.292	0.298	0.280	0.309
	2回目	0.286	0.293	0.300	0.284	0.310
	3回目	0.286	0.293	0.302	0.284	0.309
	4回目	0.288	0.293	0.300	0.284	0.308
	5回目	0.288	0.292	0.300	0.284	0.309
報告値平均	0.287	0.293	0.300	0.283	0.309	0.307
標準偏差	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003
変動係数 (%)	0.5	0.2	0.5	0.6	0.2	0.9
分析に用いた水	蒸留水	蒸留水	蒸留水	超純水	超純水	超純水
前処理法	5.2	5.2	5.2	5.1	5.2	5.1
JIS K 0102	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	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	65.1.2	65.1.4	65.1.2	65.1.2	65.1.4	65.1.5
JIS K 0102	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	ICP質量分析法
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	内部標準法	内部標準法
内標準元素名	-	-	-	-	イットリウム	コバルト
決定係数	1.000	0.9994	0.9999	0.9998	1.000	0.9999
検量線の点数	5	6	5	5	6	6
最低濃度 (mg/L)	0.2006	0.0996	0.2006	0.2006	0.0101	0.000505
最高濃度 (mg/L)	1.8054	0.9960	4.0120	1.0030	0.5050	0.020200
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/100mL)	5	5	5	5	5	5
ろ過の有無	無	無	無	有	無	無
干渉抑制剤添加の有無	有	無	有	無	無	無
添加回収試験の回収率 (%)	97.7	96.1	98.8	100	102	103

機関コード	M	N	O	P	Q
希釈日	9月6日	9月10日	10月2日	9月17日	10月1日
前処理日	9月6日	9月10日	10月2日	9月17日	10月1日
測定日	9月9日	9月10日	10月2日	9月17日	10月1日
報告値 (mg/L)	1回目	0.306	0.301	0.295	0.294
	2回目	0.305	0.299	0.290	0.299
	3回目	0.306	0.297	0.303	0.301
	4回目	0.305	0.298	0.289	0.303
	5回目	0.307	0.299	0.298	0.298
報告値平均	0.306	0.299	0.295	0.299	0.309
標準偏差	0.001	0.001	0.006	0.003	0.001
変動係数 (%)	0.3	0.5	2	1	0.4
分析に用いた水	超純水	蒸留水	蒸留水	蒸留水	超純水
前処理法	5.1	5.2	5.1	5.2	5.1
JIS K 0102	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	塩酸又は硝酸酸性で煮沸
分析法	65.1.4	65.1.4	65.1.4	65.1.4	65.1.5
JIS K 0102	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法	ICP質量分析法
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	内部標準法
内標準元素名	-	-	-	-	ガリウム
決定係数	0.9998	1.000	1.000	1.000	0.9998
検量線の点数	6	5	4	6	6
最低濃度 (mg/L)	0.0501	0.05025	0.0050	0.0100	0.001008
最高濃度 (mg/L)	0.5010	0.40200	0.5020	2.0000	0.201600
試料調製時の酸添加	有	有	有	有	有
酸の種類	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸
添加量 (mL/100mL)	5	5	5	5	2
ろ過の有無	無	無	無	無	無
干渉抑制剤添加の有無	無	無	無	無	無
添加回収試験の回収率 (%)	101	97.7	99.9	101	97.6

表 1-2 分析方法と採用機関数

分析法 (JIS K0102)	機関数
65.1.1 ジフェニルカルバジド吸光光度法	0
65.1.2 フレイム原子吸光法	5
65.1.3 電気加熱原子吸光法	1
65.1.4 ICP発光分光分析法	9
65.1.5 ICP質量分析法	2

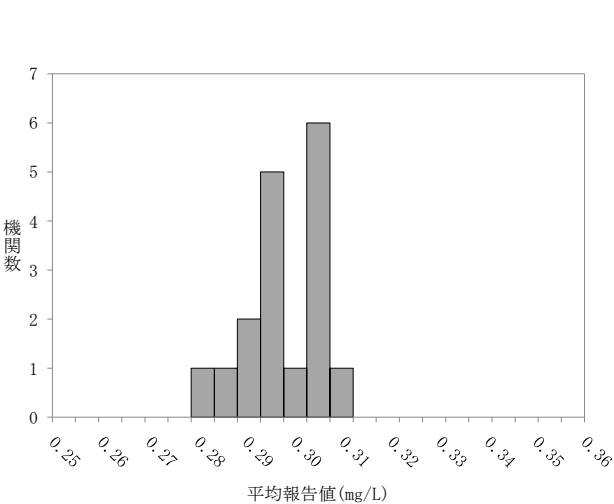


図 1-1 平均報告値の度数分布図
(階級幅 0.005 mg/L)

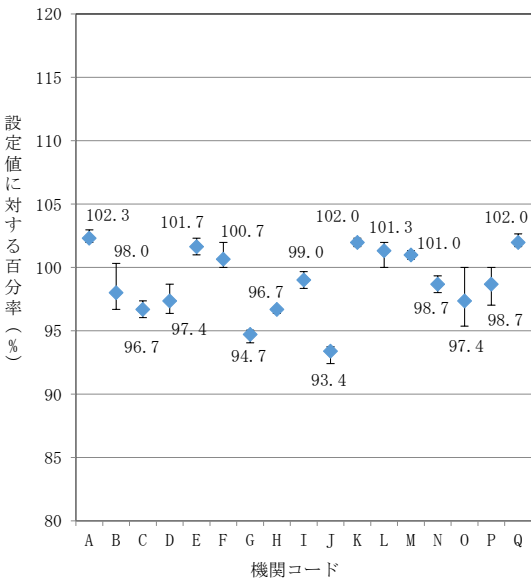


図 1-2 試料 A の設定値に対する
平均報告値の百分率

表 1-3 試料 A 及び試料 B の平均報告値の外れ値検定

試 料	標本数	平均報告値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	棄却機関数
試料A	17	0.300	0.008	0
試料B	17	0.493	0.02	0

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

表 1-4 試料 A 及び試料 B の基本統計

	試 料 A 全報告値平均	試 料 B 全報告値平均
データ数	17	17
平均値 (mg/L)	0.300	0.493
最大値 (mg/L)	0.310	0.517
最小値 (mg/L)	0.283	0.456
範 囲 (最大値－最小値)	0.027	0.061
標準偏差 (mg/L)	0.008	0.02
室間変動係数 (%)	3	4
中央値 (mg/L)	0.299	0.499
設定値 (mg/L)	0.303	0.505

6.2 試料 B

6.2.1 概要

試料 B については全 17 機関から回答を得た。結果一覧を表 2-1 に示す。なお、各機関における分析方法は試料 A と同様であった。分析方法ごとに回答値を比較すると、フレイム原子吸光法は 0.489 mg/L (5 機関の平均値)、電気加熱原子吸光法は 0.502 mg/L、ICP 発光分光分析法は 0.495 mg/L (9 機関の平均値)、ICP 質量分析法は 0.491 mg/L (2 機関の平均値) であった。各機関から得られた平均報告値について、統計ソフト「エクセル統計 Ver. 4.04」を用いて解析を行った。

各機関における平均報告値の最小は 0.456 mg/L、最大は 0.517 mg/L であった。また、変動係数の最小は 0.2 %、最大は 2 % 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 0.005 mg/L）を図 2-1 に示す。平均報告値は 0.505～0.510 mg/L を最大度数として、17 機関中 4 機関が集約しており、隣接する 0.500～0.505 mg/L 及び 0.510～0.515 mg/L の階級にそれぞれ 1 機関の平均報告値があった。設定値 B（0.505 mg/L）は、最大度数の階級（0.505～0.510 mg/L）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 1-3 に示す。外れ値に該当した機関はなかった。

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 4 % 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。この図から明らかに、平均報告値の設定値 B に対する割合は、90.3～102.4 % であった。

6.2.6 分析方法による分析値の差異の検証

試料 B には、フレイム原子吸光法による分析において化学干渉を生じさせる、けい酸カリウムが夾雑成分として添加されていた。夾雑成分の報告値への影響を検証するため、フレイム原子吸光法を採用した機関（以下「グループ①」とする。）と、それ以外の電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法を採用した機関（以下「グループ②」とする。）の 2 グループに分け、5 回併行試験データについて t 検定を行った。それぞれの標本数、平均値等は表 2-2 のとおりである。

検定の結果、表 2-3 に示すとおり有意確率 P が有意水準 0.05 以上であることから、今回の調査においてグループ①の分析値がグループ②に対して差があるとは言えないことが示された。

6.2.7 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 2-1 試料 B の結果一覧

機関コード	A	B	C	D	E	F
希釈日	9月16日	9月3日	9月12日	9月3日	9月21日	9月11日
前処理日	9月16日	9月4日	9月12日	9月3日	9月21日	9月11日
測定日	9月18日	9月10日	9月12日	9月3日	9月21日	9月11日
報告値 (mg/L)	1回目 0.475	0.507	0.495	0.507	0.512	0.508
	2回目 0.475	0.496	0.492	0.503	0.512	0.511
	3回目 0.475	0.501	0.496	0.507	0.513	0.508
	4回目 0.475	0.495	0.492	0.503	0.511	0.510
	5回目 0.469	0.510	0.490	0.507	0.513	0.506
報告値平均	0.474	0.502	0.493	0.505	0.512	0.509
標準偏差	0.003	0.007	0.002	0.002	0.001	0.002
変動係数 (%)	0.6	1	0.5	0.4	0.2	0.4
分析に用いた水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水
前処理法	5.2	5.2	5.1	5.2	5.4	5.2
JIS K0102	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	硝酸と硫酸 による分解	塩酸又は硝酸 による分解
分析法	65.1.2	65.1.3	65.1.4	65.1.2	65.1.4	65.1.4
JIS K0102	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	フレイム原子吸光法	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法
定量法	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	0.9995	1.000	0.9998	1.000	1.000
検量線の点数	4	5	5	5	5	5
最低濃度 (mg/L)	0.2016	0.01008	0.1010	0.2004	0.0504	0.0505
最高濃度 (mg/L)	0.8064	0.05040	0.5050	2.0040	1.0080	1.0100
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、硫酸 (1+1)	硝酸
添加量 (mL/100mL)	1	5	5	5	10、10	5
ろ過の有無	有	無	無	無	無	無
干渉抑制剤添加の有無	有	無	無	有	無	無
添加回収試験の 回収率 (%)	93.0	96.7	97.7	97.6	99.9	101

機関コード	G	H	I	J	K	L
希釈日	9月5日	9月11日	9月9日	9月19日	9月12日	9月12日
前処理日	9月5日	9月11日	9月9日	9月19日	9月19日	9月12日
測定日	9月6日	9月17日	9月10日	9月19日	9月20日	9月12日
報告値(mg/L)	1回目	0.517	0.476	0.495	0.459	0.504
	2回目	0.502	0.474	0.497	0.459	0.508
	3回目	0.510	0.480	0.498	0.459	0.505
	4回目	0.500	0.475	0.499	0.459	0.503
	5回目	0.508	0.467	0.495	0.462	0.505
報告値平均	0.507	0.474	0.497	0.460	0.505	0.515
標準偏差	0.007	0.005	0.002	0.001	0.002	0.004
変動係数(%)	1	1	0.4	0.3	0.4	1
分析に用いた水	蒸留水	蒸留水	蒸留水	超純水	超純水	超純水
前処理法	5.2	5.2	5.2	5.1	5.2	5.1
JIS K0102	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	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	65.1.2	65.1.4	65.1.2	65.1.2	65.1.4	65.1.5
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	ICP質量分析法
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	内部標準法	内部標準法
内標準元素名	-	-	-	-	イットリウム	コバルト
決定係数	0.9998	0.999	0.9999	0.9998	1.000	1.000
検量線の点数	5	6	5	5	6	6
最低濃度(mg/L)	0.2006	0.0996	0.200600	0.2006	0.01010	0.0005
最高濃度(mg/L)	1.8054	0.9960	4.012000	1.0030	0.50500	0.0202
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/100mL)	5	5	5	5	5	5
ろ過の有無	有	無	有	有	無	無
干渉抑制剤添加の有無	有	無	有	有	無	無
添加回収試験の回収率(%)	98.5	96.1	98.8	100	101	103

機関コード	M	N	O	P	Q
希釈日	9月17日	9月10日	10月2日	9月17日	10月1日
前処理日	9月18日	9月10日	10月2日	9月17日	10月1日
測定日	9月19日	9月10日	10月2日	9月17日	10月1日
報告値(mg/L)	1回目	0.497	0.476	0.450	0.513
	2回目	0.499	0.493	0.458	0.512
	3回目	0.503	0.494	0.464	0.517
	4回目	0.499	0.476	0.443	0.534
	5回目	0.499	0.492	0.464	0.509
報告値平均	0.499	0.486	0.456	0.517	0.466
標準偏差	0.002	0.009	0.009	0.010	0.003
変動係数(%)	0.4	2	2	2	1
分析に用いた水	超純水	蒸留水	蒸留水	蒸留水	超純水
前処理法	5.1	5.2	5.1	5.2	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	塩酸又は硝酸酸性で煮沸
分析法	65.1.4	65.1.4	65.1.4	65.1.4	65.1.5
JIS K0102	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法	ICP質量分析法
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	内部標準法
内標準元素名	-	-	-	-	ガリウム
決定係数	0.9998	1.000	1.0000	1.0000	1.000
検量線の点数	6	5	4	6	6
最低濃度(mg/L)	0.0501	0.0503	0.005000	0.0100	0.00101
最高濃度(mg/L)	0.5010	0.4020	0.502000	2.0000	0.20160
試料調製時の酸添加	有	有	有	有	有
酸の種類	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸
添加量(mL/100mL)	5	5	10	5	2
ろ過の有無	無	無	無	無	無
干渉抑制剤添加の有無	無	無	無	無	無
添加回収試験の回収率(%)	99.8	97.7	99.9	101	97.6

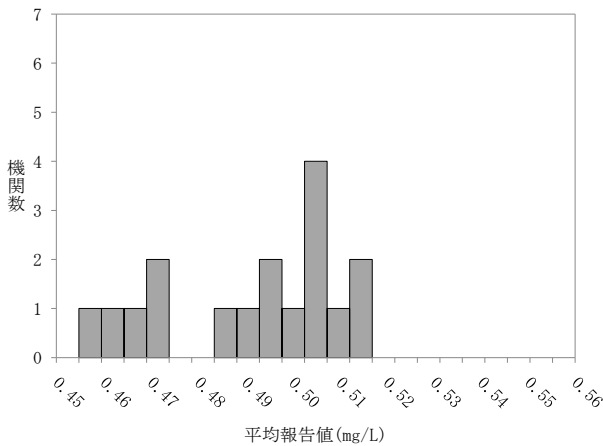


図 2-1 平均報告値の度数分布図
(階級幅 0.005 mg/L)

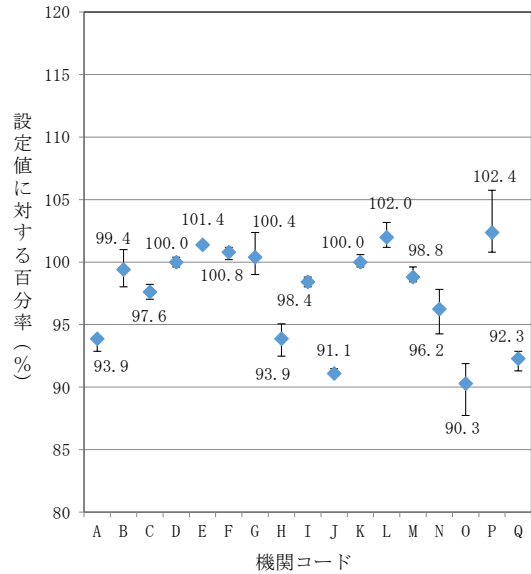


図 2-2 試料 B の設定値に対する
平均報告値の百分率

表 2-2 t 検定に用いた試料 B の統計量

標本	標本数	平均	不偏分散	標準偏差	標準誤差
フレーム原子吸光法	25	0.489	0.0004	0.02	0.004
その他の分析法	60	0.495	0.0004	0.02	0.003

その他の分析法：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

表 2-3 試料 B の報告値の t 検定結果

t値	自由度	P値	95%信頼区間	
			下限	上限
1.25	83	0.213	-0.003	0.015

両側検定、 $\alpha=0.05$

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、使用する標準液の値付け値による補正が必要であるが、機関 O ではこれを実施していないと見受けられ、正しい定量値が得られていない。

7.2 前処理について

全クロム含有量分析における前処理は、「JIS K 0102 5. 試料の前処理」に規定されており、このうち、「5.1 塩酸又は硝酸酸性で煮沸」により実施する際は、試料 100 mL につき塩酸又は硝酸 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。しかし、機関 A 及び機関 Q では酸の添加量がそれぞれ 1 mL 及び 2 mL といずれも 5 mL 未満であった。懸濁物質等を十分に分解するため、規定量を添加することが重要である。

7.3 夾雑成分の影響について

今回の調査では、試料 B についてフレーム原子吸光法における妨害物質を添加した。特に、アセチレン-空気フレームを用いる場合、夾雑成分による化学干渉を抑制するため、硫酸ナトリウム、二硫酸カリウム等の干渉抑制剤を 1 %程度共存させることが JIS K 0102 65.1.2 e) 2) 備考 6. に記されている。参加機関のうち 5 機関がフレーム原子吸光法を採用していたが、いずれの機関も干渉抑制剤として硫酸ナトリウムを添加していた。しかし、機関 J においては、試料の前処理時に干渉抑制剤を添加していたものの、標準液に干渉抑制剤を添加せずに検量線等を作成したことから、正確な定量がなされていないと思料する。

今回の調査では、試料Bに夾雑成分を添加していることを事前に伝達していたものの、通常の実務において、事前に妨害物質の有無とその濃度を想定することは容易ではない。定性分析等による夾雑成分の有無確認及び推定や、必要に応じて干渉抑制剤を添加するといったプロセスが、各機関の実務標準作業に組み込まれていることが望ましい。

7.4 分析結果の確認について

全ての機関において、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が、回答項目の記入ミス又は未記入が6機関で認められたことから、さらに機関内における報告様式等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。また、今回の調査を契機に、機関内においてMicrosoft Excel等の表計算ソフトウェア上の表記桁数や計算式等を点検することが望ましい。

8 総括評価等

今回の精度管理調査の結果は、いずれの試料と機関においてもSmirnov-Grubbs検定による外れ値が生じなかった点においては良好であったものの、検量線の濃度設定誤りや前処理等において規格どおりでない操作が見受けられたことから、各機関の実務操作及びデータ解析の方法について規格等に照らし、適切であるかを十分確認することが必要であると考えられる。