

# UILI-ILP（国際試験所間比較試験）のこれまでの実施状況と

## 報告値の分析方法別解析結果について

○高橋厚<sup>1)</sup>，松村徹<sup>1)</sup>，関口和弘<sup>2)</sup>，中安史隆<sup>3)</sup>，馬場左起子<sup>4)</sup>，  
須藤欣一<sup>5)</sup>，西村貴洋<sup>5)</sup>，海野さと子<sup>5)</sup>

(<sup>1)</sup> いであ（株），(<sup>2)</sup> 内藤環境管理（株），(<sup>3)</sup>（株）ユニケミー，

<sup>4)</sup>（株）環境管理センター，<sup>5)</sup>（一社）日本環境測定分析協会：UILI-ILP 委員会）

### 1. はじめに

環境分野における化学分析は、昨今、世界的にも、多項目、極微量の分析とともに分析精度の向上が求められ、更に将来的には、ワンストップテストの実現も求められている。(一社)日本環境測定分析協会(日環協/JEMCA)では、2001年より国際民間分析試験所連合(UILI: Union Internationale des Laboratories Indépendants)のBoard Memberとして活動しており、UILIは2005年より国際的な化学分析比較試験(ILP: Inter Laboratory Practice)を実施している。

UILI-ILPは、毎年試料の媒体や分析項目を変えながら、これまで計23回の国際試験所間比較試験を実施しており、参加国は日本を中心として、アメリカ、アルゼンチン、インド、オランダ、カナダ、スイス、スペイン、ドイツ、ブラジル、フランス、ベルギー、ポルトガル、メキシコ、ナイジェリア、中国及び韓国など、多数の民間試験所が参加している。

本発表では、これまでのUILI-ILPの実施状況と概要及びその特徴を紹介の上、一部項目について報告値の分析方法別解析結果などを報告する。

### 2. UILI-ILPのこれまでの実施状況

表-1に日環協がプロバイダーとして共催したUILI-ILPのこれまでの実施状況の概要を示した。

表-1 UILI-ILPのこれまでの実施状況(日環協共催)

実施回	試験名称	対象項目	実施回*	試験名称	対象項目
1	粉体中の重金属	金属5項目	8	純水中の金属分析	金属15項目
2	粉体中のPAHs(多環報告族炭化水素)及び金属	PAHs12項目、 金属8項目	9	純水中の金属元素分析	金属11項目
3	粉体中のPOPs(残留性有機汚染物質)及び金属	POPs22項目、 金属8項目	10	天然水中の陽イオン及び陰イオン	9項目
4	水中の重金属	金属16項目	14	天然水中の硝酸、けい酸及びりん酸	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SiO <sub>2</sub> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
5	天然水中の陽イオン及び陰イオン	8項目	18	天然水中の陽イオン及び陰イオン	11項目
6	高濃度塩水中の金属分析	金属6項目	22	粉体(含有)中の総水銀及びPCB	T-Hg、PCB
7	飲料水及び塩水中の金属分析	金属10項目	23	天然水及び塩水中の金属、全りん、ふっ素化合物	金属6項目、 T-P、F

注) 第11-13回、第15-17回、第19-21回はUILI主催

2020 年度までに計 23 回実施し、試験媒体として水質を中心にしながら、粉体を織り交ぜつつ、水質についてもマトリックス成分として塩水を入れたケースを入れるなど工夫している。対象項目については、試験所からの希望が多い金属や陽イオン及び陰イオンを中心にしながら、PCB や POPs、PAHs など微量の有機汚染物質なども対象としてきた。

参加機関数は、これまで 100-150 機関の範囲で推移してきたものの、直近 2 年はコロナ禍もあって微減傾向にあり、残念ながら海外の参加機関も減少してきている。

### 3. UILI-ILP の試験方法及び解析方法

本技能試験では、UILI 国際試験所間比較試験参加各国の諸事情への配慮の観点から、いずれの実施回も分析方法を特に定めず実施している。また、報告値の取扱いは、JIS Z 8401 規則 B (数値の丸め方) に従い下記の桁数でとりまとめ、データの解析手法として「APLAC “T002”」及び「ISO 13528:2015」の規格及び手法を採用している。

表-2 に例として、第 23 回に実施した銅の統計解析結果概要及び  $z$  スコアの出現率を示した。UILI-ILP では、評価に用いる付与値として全報告値の中央値を採用し、試料ごとの  $z$  スコアの他、試験所間と試験所内についても解析を行っている。また、この解析結果を用いて、図-1 のようなユーデンプロットを用いた複合評価図も報告書に記載している。

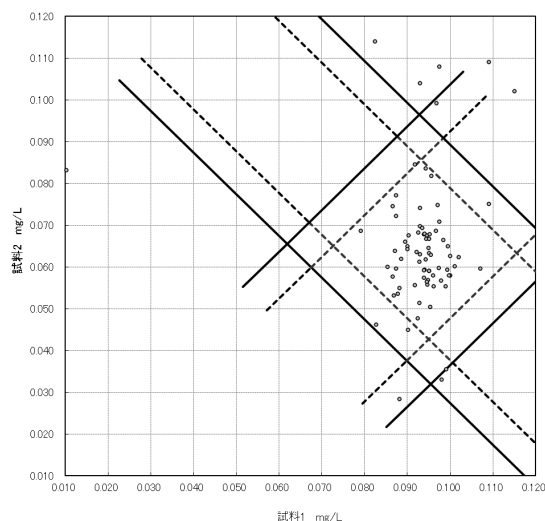


図-1 第 23 回 UILI-ILP における銅の複合評価図

表-2 第 23 回 UILI-ILP における銅の統計解析結果概要及び  $z$  スコアの出現率

統計解析結果	試料 1	試料 2	試験所間	試験所内
試験所の数	85	85	85	85
中央値 (メジアン) : $Q_2$	0.0944	0.0639	0.1119	0.0211
第 1 四分位数 : $Q_1$	0.0903	0.0580	0.1070	0.0161
第 3 四分位数 : $Q_3$	0.0975	0.0741	0.1168	0.0268
四分位範囲 $IQR=Q_3-Q_1$	0.0072	0.0161	0.0098	0.0107
正規四分位範囲 $IQR \times 0.7413$	0.0053	0.0119	0.0073	0.0079
ロバストな変動係数 $(IQR \times 0.7413 / Q_2) \times 100$	5.7	18.7	6.5	37.4
$ z  \leq 2$ (%)	84.7 (72)	81.2 (69)	76.5 (65)	81.2 (69)
$2 <  z  < 3$ (%)	7.1 (6)	4.7 (4)	5.9 (5)	5.9 (5)
$3 \leq  z $ (%)	8.2 (7)	14.1 (12)	17.6 (15)	12.9 (11)

(括弧内の数字は該当する報告試験所の数)

この複合評価図は、試験所間  $z$  スコアが  $|z| = 3$  と  $|z| = 2$  の線各 2 本、及び試験所内  $z$  スコアが  $|z| = 3$  と  $|z| = 2$  の線各 2 本の合計 8 本の線によって、図-2 の 10 区画 (①~⑩) に分割される。通常の技能試験において  $z$  スコアが  $3 \leq |z|$  であった試験所は、表-3 のどの区間に属しているかをチェックすることで、その原因を把握する一助となるため、非常に有用なツールである。例えば図-1 をみると、図の上部③及び⑦に外れている点があつか確認できるが、その場合はいずれも大きい方にかたよりのあり、③ばらつきは小さい、⑦ばらつきも大きい、と判断できる。(ただし試料②は塩水であったためかロバストな変動係数が大きく、その影響を受けている可能性もある。)

試料 1 の付与値 > 試料 2 の付与値の場合

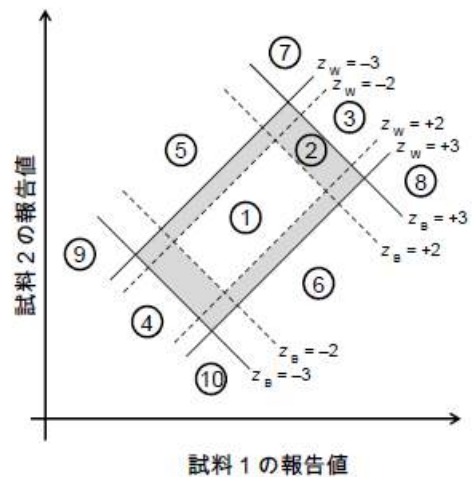


図-2 複合評価図の模式図

表-3 複合評価図の 10 区画の評価

区間	試験所間 $z$ スコア	試験所内 $z$ スコア	評価
①	$ z_B  \leq 2$	$ z_W  \leq 2$	かたよりのなく、ばらつきもない。
②	$2 <  z_B  < 3$ 又は/及び $2 <  z_W  < 3$ (図-2 中の網掛け部分)		かたよりの、ばらつきのいずれか、又は両方に疑わしい点がある。
③	$z_B \geq 3$	$-3 < z_W < 3$	大きい方にかたよりのあるが、ばらつきは小さい。
④	$z_B \leq -3$	$-3 < z_W < 3$	小さい方にかたよりのあるが、ばらつきは小さい。
⑤	$-3 < z_B < 3$	$z_W \leq -3$	かたよりのないがばらつきが大きい(A、B のいずれかが大きく離れている場合もある。)
⑥	$-3 < z_B < 3$	$z_W \geq 3$	
⑦	$z_B \geq 3$	$z_W \leq -3$	大きい方にかたよりのあり、ばらつきも大きい(A、B のいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑧	$z_B \geq 3$	$z_W \geq 3$	
⑨	$z_B \leq -3$	$z_W \leq -3$	小さい方にかたよりのあり、ばらつきも大きい(A、B のいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑩	$z_B \leq -3$	$z_W \geq 3$	

#### 4. 報告値の分析方法別解析結果の一例

最後に一例として、第 18 回で実施した天然水中の陽イオン及び陰イオンの 11 項目の中から、りん酸イオンの複合評価図を図-3 に示す。全体として右上方向の細長い形状となり、表-3 の④方向にプロットされる結果が散見された。そこで、報告内容の詳細を確認したところ、分析方法の違いによる可能性が示唆され、吸光光度法による測定値が中央値付近に集まっているのに対し、イオンクロマトグラフ法による測定値は 20%~30%程度低い傾向にあった。

その原因として、第 18 回の試料は 2 試料ともりん酸イオンが 1 mg/L 程度、硫酸イオンが 1000 mg/L と濃度差が大きく、イオンクロマトグラフ法を採用してりん酸イオンを測定する場合、前処理にバリウムカラム等を使用して硫酸イオンを除去した結果、同時にりん酸イオンの回収率も下がってしまった可能性があること、また、残存する硫酸イオンの影響により、りん酸イオンのピーク処理に誤差要因を生じさせた可能性が考えられた (図-4)。

なお、第 14 回の比較試験でも、りん酸イオンの測定時に pH 調整など十分に行わない場合、イオンクロマトグラフ法では吸光光度法と比べ低めに検出されたことから、りん酸イオンをイオンクロマトグラフ法で定量する際は、試料濃度や装置、測定条件に留意して分析を行うことが重要である。

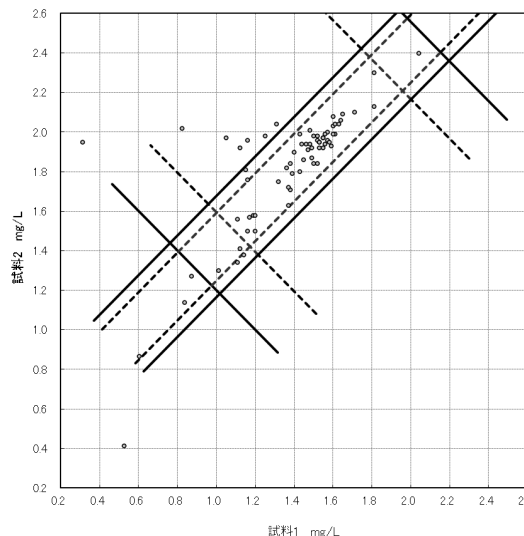
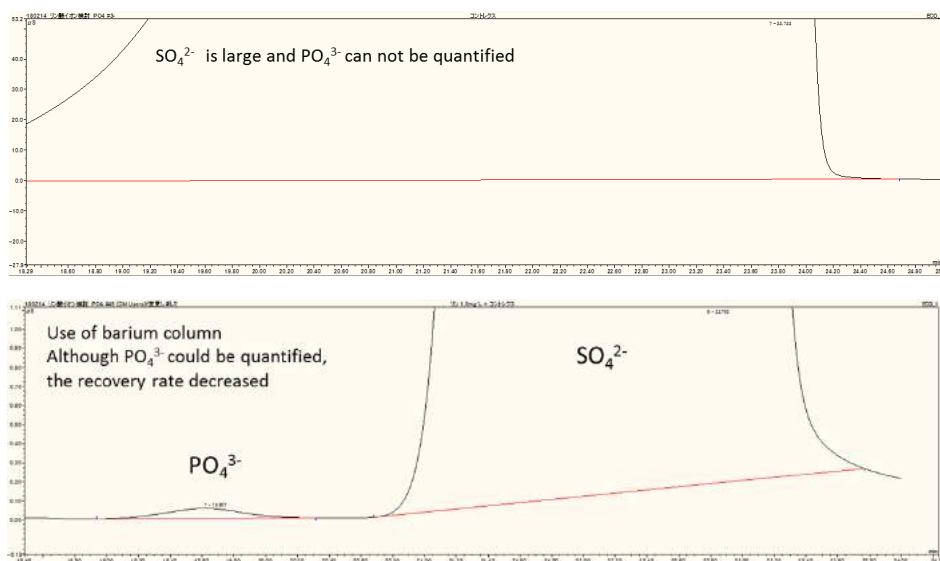


図-3 第 18 回 UIIL-ILP における  
りん酸イオンの複合評価図

図-4 第 18 回 UIIL-ILP の試料のイオンクロマトグラフのりん酸イオン及び硫酸イオンのクロマトグラム (上段：前処理なし、下段：バリウムカラムによる前処理後)



このような比較試験は、試験所が適切な試験データを提供できる能力を持つことを実証するために有効な手段であり、試験所等の品質管理や改善に役立つとともに、外部と比較することによって自機関の試験結果のかたよりやばらつきに気が付くことがある。今後もこのような試験に継続的に参加いただくことで、自社の能力向上の一助としていただければ幸いである。

## 5. 参考文献

- ・ ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043) に基づく技能試験結果の解説(改訂版) (平成 23 年：日環協技能試験実行委員会)