

平成30年度環境測定分析統一精度管理調査 ブロック会議

模擬排水試料
(金属等の分析)

平成31年3月 5日 高知
平成31年3月 6日 長野
平成31年3月 8日 仙台
平成31年3月15日 京都
平成31年3月20日 鹿児島



1. 概要

1.1 調査対象

- 共通試料1
模擬排水試料
- 基本精度管理調査
3回の併行測定が必須
- 分析対象項目
 - (1) カドミウム
 - (2) 鉛
 - (3) ひ素
 - (4) 鉄
 - (5) マンガン
 - (6) 総水銀
 - (7) アルキル水銀
 - (8) 全燐

1.2 試料

成分名	設定濃度 (mg/L)	排水基準等 (mg/L)
カドミウム	0.00500	0.03
鉛	0.0150	0.1
ヒ素	0.0800	0.1
鉄	0.700	10
マンガン	0.500	10
無機水銀	0.00110	0.005
アルキル水銀	0.000100	検出されないこと
メチル水銀	0.0000500	定量下限値 : 0.0005 mg/L
エチル水銀	0.0000500	
全燐 (トリポリリン酸ナトリウム)	5.00	16
(共存物質)		
硝酸	0.005 mol/L	金属測定 of 安定化剤
L-システイン	10 mg/L	水銀測定 of 安定化剤
塩化ナトリウム	3000 mg/L	海水の 1/10 程度の濃度

1.3 分析方法

模擬排水試料(実施要領より抜粋)

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年環境庁告示第64号。以下、「排水基準告示」というに定める方法による分析する。

(なお、アルキル水銀については本実施要領に添付する「推奨方法」を用いてもよい)

...

なお、以上の方法に基づき作成した「推奨方法」を添付している。

1.4 分析方法(推奨方法)

分析方法	Cd	Pb	As	Fe	Mn	総Hg	アルキルHg	全P
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	◎	◎		◎	◎			
ICP質量分析法	◎	◎	◎	○	◎			
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法			◎					
水素化物発生原子吸光法			◎					
水素化物発生ICP発光分光分析法			◎					
還元気化原子吸光法						◎		
ガスクロマトグラフ法 (EDD)							◎	
薄層クロマトグラフ分離-原子吸光法							◎	
フェニル化处理/ キャピラリーガスクロマトグラフ質量分析法							△	
ペルオキシ二硫酸カリウム分解法								◎
硝酸-過塩素酸分解法								◎
硝酸-硫酸分解法								◎
流れ分析法								◎

(注) ◎ :排水基準告示に規定する方法、○:水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(平成15年厚生労働省告示第261号)、△:本実施要領の「推奨方法」に記載する方法

1.5 回答数等

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %*1
		N≠3	ND等	Grubbs	室内 精度	計	
カドミウム	387	0	3	25	4	32	8.25
鉛	384	0	3	14	4	21	5.45
ひ素	373	0	0	20	2	22	5.90
鉄	378	0	0	12	4	16	4.22
マンガン	395	0	0	13	1	14	3.54
総水銀	356	0	0	22	1	23	6.46
アルキル水銀*2	101	—	—	—	—	—	—
	メチル水銀	101	—	—	—	—	—
	エチル水銀	101	—	—	—	—	—
全燐	363	0	0	15	3	18	4.96

1.6 棄却限界値と平均値

分析項目	Grubbsの検定		室内変動	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 (%)	外れ値等棄却後の 平均値(mg/L)
カドミウム	0.00323	0.00634	8.62	0.00478
鉛	0.00837	0.0206	11.2	0.0145
ひ素	0.0582	0.102	7.23	0.0802
鉄	0.486	0.886	7.67	0.686
マンガン	0.368	0.607	6.48	0.487
総水銀	0.000738	0.00146	8.74	0.00110
アルキル水銀*1	—	—	—	—
メチル水銀	—	—	—	—
エチル水銀	—	—	—	—
全燐	4.12	5.69	4.24	4.91

*1: アルキル水銀の排水基準は検出されないこととされ、また工場排水には0.0005 mg/Lの定量限界が定められている。分析技術の進歩向上により、一部の分析機関においてはそれ以下の濃度の分析も可能となっている事を考え、本調査ではアルキル水銀については定量限界未満の試料を作製・配布し、その分析精度等について検討を行った。101の分析機関から報告があり、その内79機関から、定量限界未満との回答があり、これは正しい測定と言える。

1.7 室間精度等-1

分析項目	棄却 *1	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	調製濃度 (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %				
Cd	前	384	0.00531	0.00635	120	0.000400	0.113	0.00479	0.00500
	後	356	0.00478	0.000412	8.62	0.00329	0.00628	0.00477	
Pb*2	前	381	0.0155	0.0233	150	0.00143	0.467	0.0148	0.0150
	後	364	0.0145	0.00162	11.2	0.00878	0.0204	0.0148	
As	前	373	0.0826	0.0723	87.6	0.00412	1.44	0.0801	0.0800
	後	351	0.0802	0.00580	7.23	0.0617	0.100	0.0801	
Fe*3	前	375	0.684	0.0878	12.8	0.0311	1.15	0.689	0.700
	後	362	0.686	0.0525	7.65	0.494	0.866	0.689	
Mn	前	395	0.508	0.482	95.0	0.0219	9.99	0.490	0.500
	後	381	0.487	0.0316	6.47	0.372	0.597	0.490	

*1: Grubbs検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n≠3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

*2: 棄却前のデータの内、小数点の入力ミスとみられる1データを除外して計算している。

*3: 棄却前のデータの内、小数点の入力ミスとみられる3データを除外して計算している。

1.7 室間精度等-2

分析項目	棄却 *1	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	調製濃度 (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %				
Mn	前	395	0.508	0.482	95.0	0.0219	9.99	0.490	0.500
	後	381	0.487	0.0316	6.47	0.372	0.597	0.490	
総 Hg	前	356	0.0147	0.125	853	0.000455	1.47	0.00109	0.00110
	後	333	0.00110	0.0000959	8.74	0.000743	0.00146	0.00108	
全燐	前	363	5.12	4.97	97.2	0.0170	96.3	4.93	5.00
	後	345	4.91	0.208	4.24	4.27	5.63	4.94	

*1: Grubbs検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n≠3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

1.7 室間精度等-3

【参考】*1 (室間精度等)

分析項目	棄却 *2	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	調製濃度 (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %				
アルキル水銀	前	22	0.000296	—	152	—	—	0.000101	0.000100
	後	21	0.000212	—	104	—	—	0.0000950	
メチル水銀	前	20	0.000187	—	178	—	—	0.0000558	0.0000500
	後	18	0.0000904	—	93.8	—	—	0.0000525	
エチル水銀	前	16	0.0000945	—	115	—	—	0.0000430	0.0000500
	後	15	0.0000725	—	91.9	—	—	0.0000430	

*1:アルキル水銀の排水基準は検出されないこととされ、また工場排水には0.0005 mg/Lの定量限界が定められている。分析技術の進歩向上により、一部の分析機関においてはそれ以下の濃度の分析も可能となっている事を考え、本調査ではアルキル水銀については定量限界未満の試料を作製・配布し、その分析精度等について検討を行った。101の分析機関から報告があり、その内79機関から、定量限界未満との回答があり、これは正しい測定と言える。一方で一部の機関からは、定量限界未満の測定値の報告もあったので参考として記載する。

*2: Grubbs検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n≠3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

1.8 室内精度等-1

分析項目	棄却 *1	室内 測定 回数	回答数	室内併行測定精度*2		室内併行測定精度 CV %			調製濃度 (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値	
Cd	後	3	356	0.000094	1.96	0.000	8.28	1.12	0.00500
Pb	後	3	364	0.000368	2.54	0.000	10.2	1.13	0.0150
As	後	3	351	0.00127	1.58	0.000	7.14	0.938	0.0800
Fe	後	3	362	0.0120	1.75	0.000	7.63	0.742	0.700
Mn	後	3	381	0.00670	1.37	0.000	5.53	0.642	0.500
総水銀	後	3	333	0.0000212	1.94	0.000	7.38	0.564	0.00110
全燐	後	3	345	0.0545	1.11	0.000	3.96	0.589	5.00

* 1:Grubbs検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n≠3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

* 2:分散分析の結果(S.D.、CV%)を示している。

1.8 室内精度等-2

【参考】*1

分析項目	棄却 *1	室内 測定 回数	回 答 数	室内併行測定精度*2		室内併行測定精度 CV %			調製濃度 (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値	
アルキル水銀 *4	前	—	22	—	—	—	—	—	0.000100
	後	—	21	—	—	—	—	—	
	メチル水銀	前	3	0.0000315	16.1	0	25.9	4.60	0.0000500
		後	3	0.00000701	7.75	0	25.9	4.84	
	エチル水銀	前	3	0.00000427	4.52	0	37.7	3.54	0.0000500
		後	3	0.00000441	6.09	0	37.7	3.70	

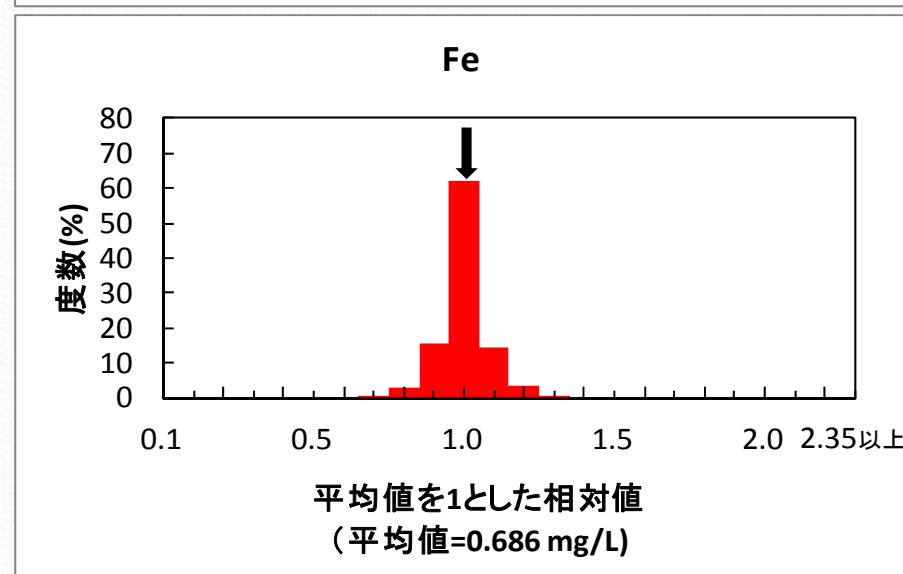
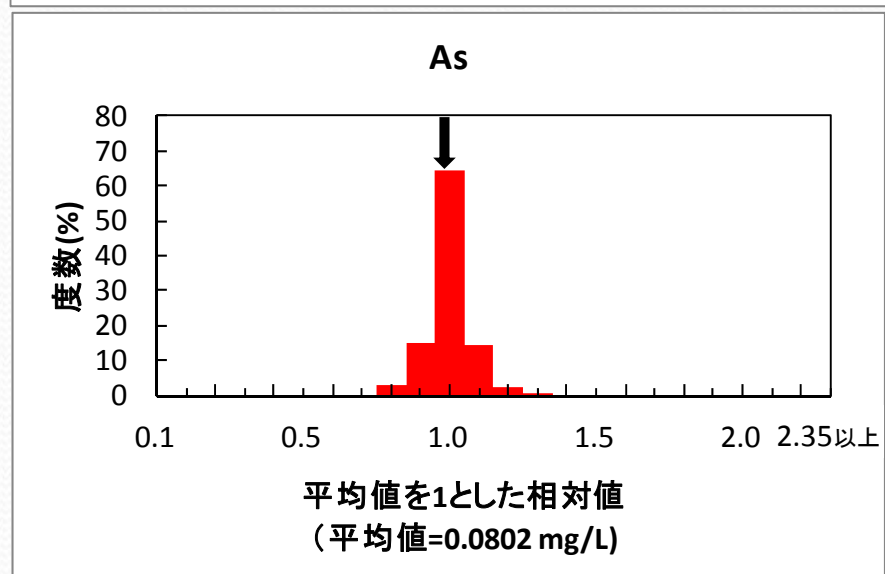
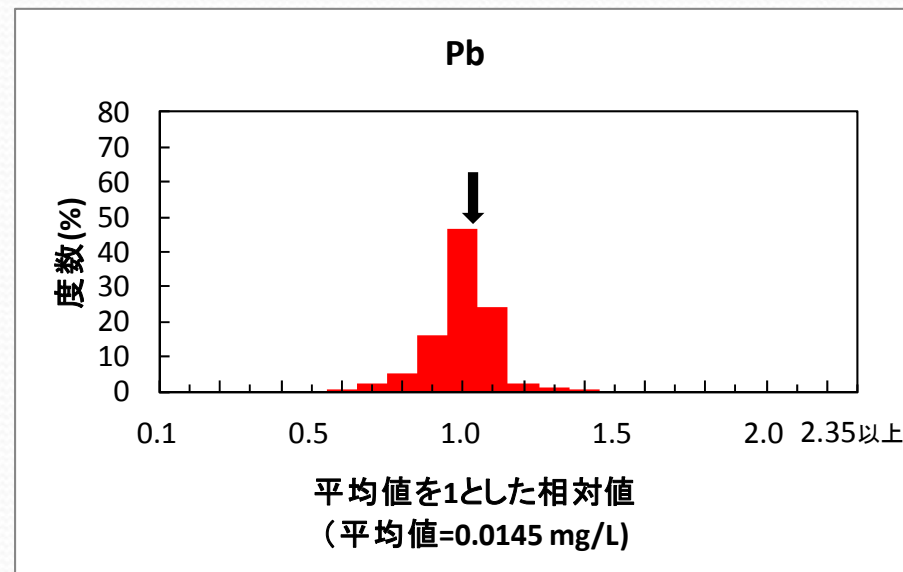
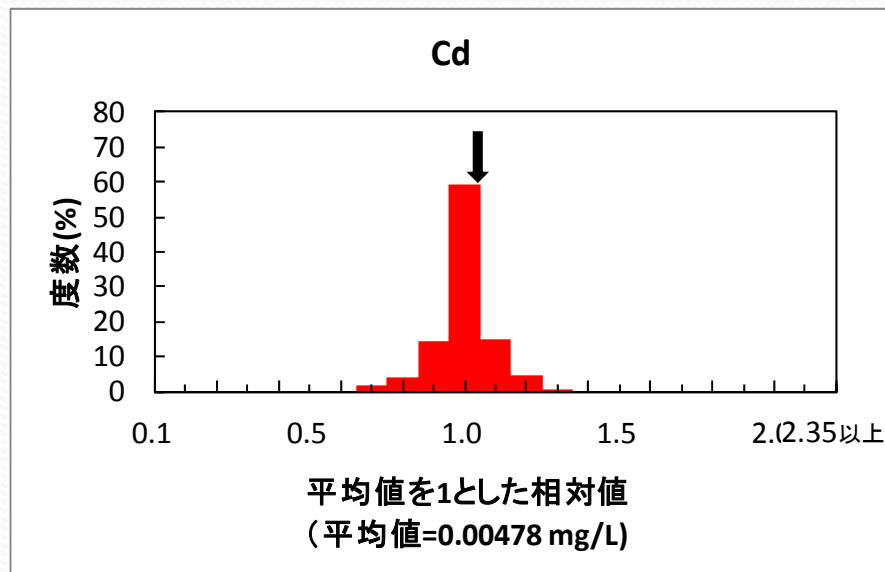
*1:アルキル水銀の排水基準は検出されないこととされ、また工場排水には0.0005 mg/Lの定量限界が定められている。分析技術の進歩向上により、一部の分析機関においてはそれ以下の濃度の分析も可能となっている事を考え、本調査ではアルキル水銀については定量限界未満の試料を作製・配布し、その分析精度等について検討を行った。101の分析機関から報告があり、その内80機関から、定量限界未満との回答があり、これは正しい測定と言える。

*2:Grubbs検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、分析結果が「ND等」であるものは含まない。

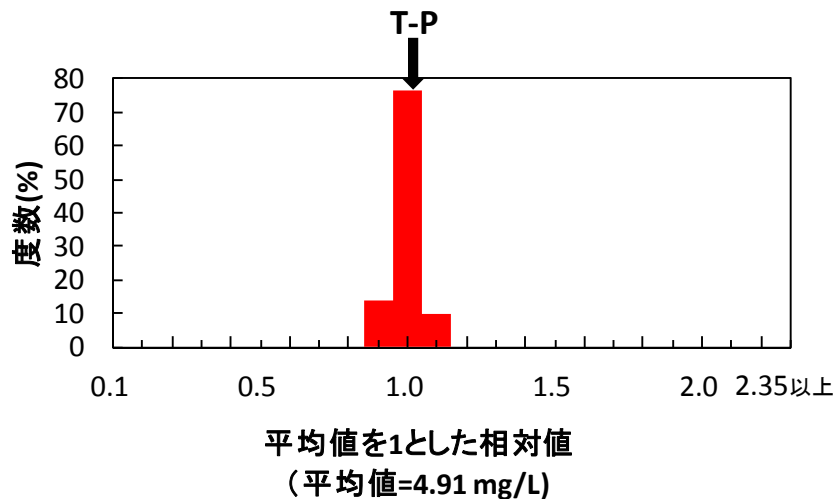
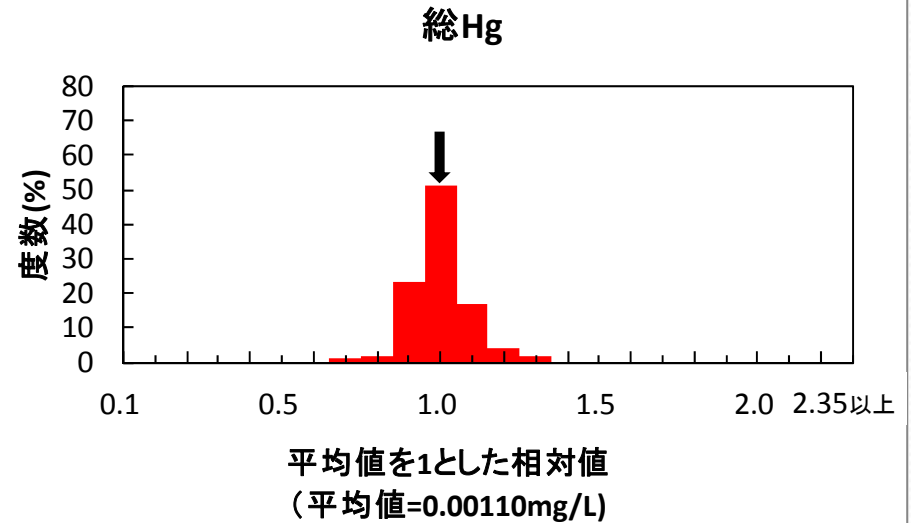
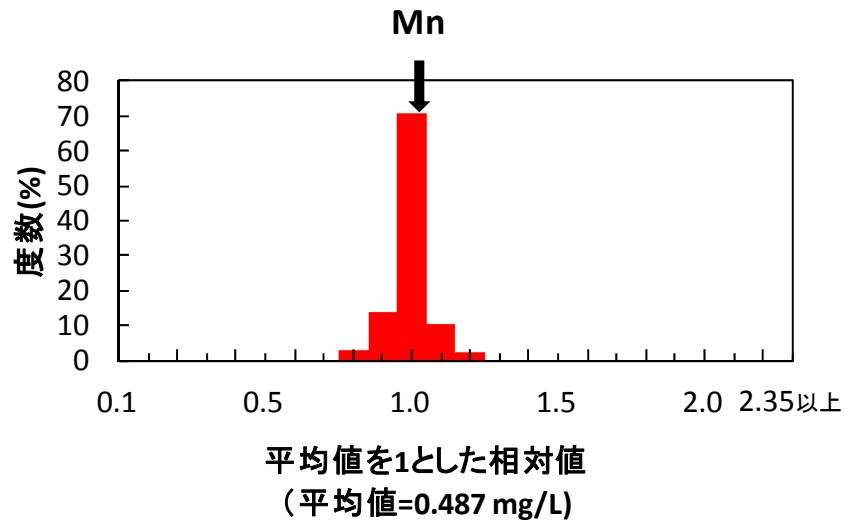
*3:分散分析の結果(S.D.、CV%)を示している。

*4:メチル水銀の平均値とエチル水銀の平均値を合計したものをアルキル水銀の測定値としている。

1.9 ヒストグラム(1)

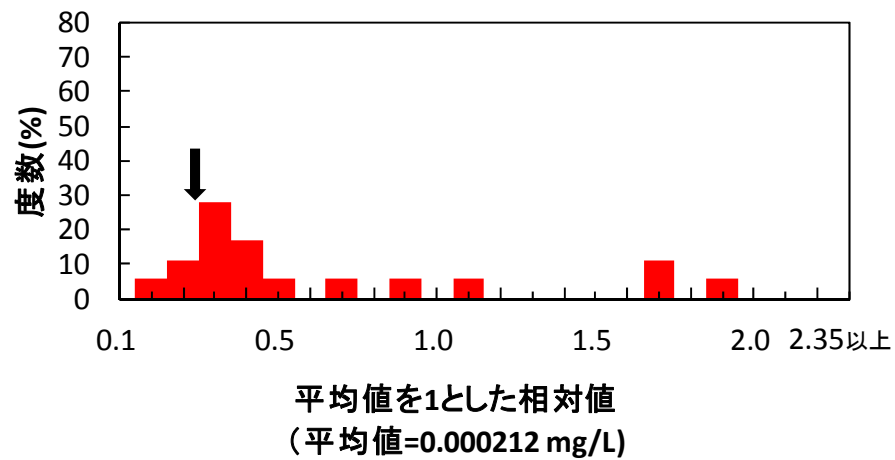


1.10 ヒストグラム(2)

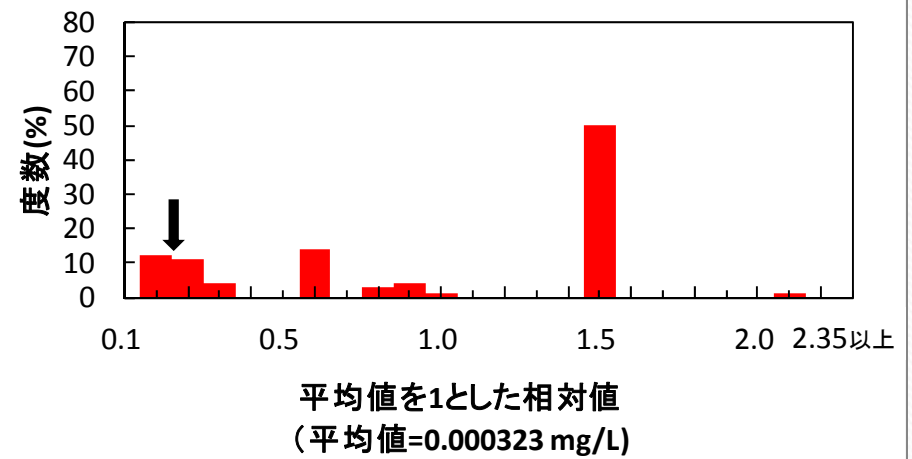


1.10 ヒストグラム(3)

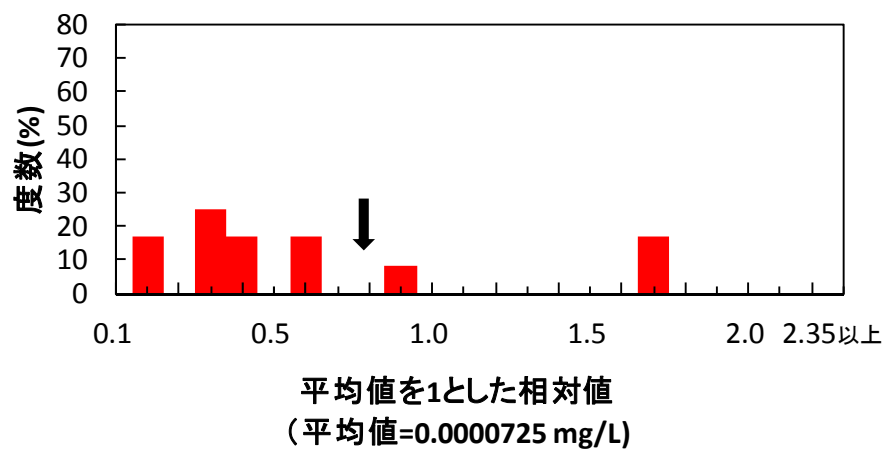
(参考) R-Hg



(参考) R-Hg(Me)



(参考) R-Hg(Et)



2. 個別の結果について

2-1 カドミウム

2-2 鉛

2-3 ひ素

2-4 鉄

2-5 マンガン

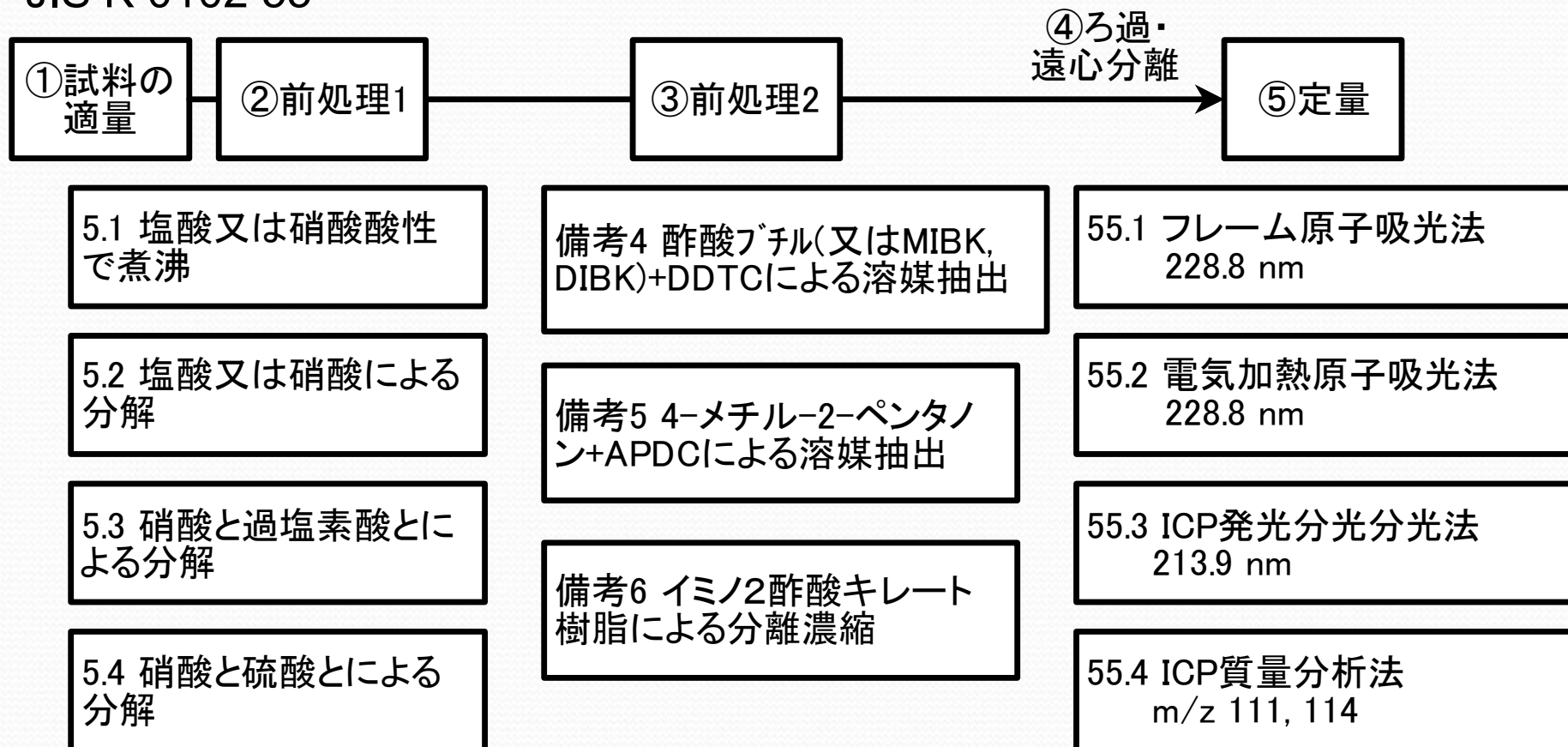
2-6 総水銀

2-7 アルキル水銀

2-8 全燐

2.1.1 Cdの分析フロー

JIS K 0102 55



2.1.2 外れ値の原因(Cd)

○ N≠3 0回答

○ ND 3回答

○ Grubbsで小さい値 8回答

- ・マトリックスを取り除く操作を行わなかった 2回答
- ・前処理時のロス 2回答

○ Grubbsで大きい値 15回答

- ・波長の選定 2回答
- ・回答時の転記ミス 2回答
- ・20倍希釈前の値の報告
- ・標準液に問題
- ・マトリックスの影響

○ 室内精度大きな値 5回答

- ・不明

2.1.3 要因別の解析(Cd)

○前処理方法による違いは見られなかった

・

○フレイム原子吸光法

・溶媒抽出等有の場合の平均値は0.00512 mg/Lで、無の場合の0.00473 mg/Lに比べ大きな値になっている。室間精度は4つの分析方法中で最も小さくなった。

○電気加熱原子吸光

・標準添加法で大きな値で外れ値となったものが5回答と目につくが、原因は不明であった。

○ICP発光分光分析法

・イットリウム内標準を用いて228.8 nmで測定した場合、マトリックスの影響を受けて大きな値となって外れ値になる可能性が示唆された。

○ICP質量分析法

・インジウム（171回答、平均値0.00477 mg/L、室間精度5.45%）に比べ、イットリウム（14回答、平均値0.00460 mg/L、室間精度9.73%）は平均値がやや小さく、室間精度はやや大きい。ロジウム（13回答、平均値0.00474 mg/L、室間精度12.03%）は室間精度が大きかった。

2.1.4 過去の結果との比較(Cd)

平成	試料	回答数	平均値	室間精度		調製濃度 (mg/L)	主なマトリックス
				S.D.	CV %		
17	模擬水質	408	0.00271	0.000365	13.5	0.0028	NaCl 15 mg/L
25	模擬水質	373	0.00237	0.000310	13.1	0.0025	海水の1/10 (NaCl等3440 mg/L)
30	模擬排水	356	0.00478	0.000412	8.62	0.0050	NaCl 3000 mg/L

* 排水基準 : 0.03 mg/L

* 経年的に室間精度の向上が見られる。

カドミウム(まとめ)

- カドミウムの外れ値等棄却後の平均値及び室間精度CVは0.00478 mg/L及び8.62%であった。分析方法は、ICP質量分析法が最も多く、次に、ICP発光分光分析法、電気加熱原子吸光分析法、フレイム原子吸光方法の順となった。分析方法別の平均値及び室間精度CVの比較ではフレイム原子吸光法及びICP質量分析法に比べ、電気加熱原子吸光法及びICP発光分光分析法は室間精度が大きかった。

2. 個別の結果について

2-1 カドミウム

2-2 鉛

2-3 ひ素

2-4 鉄

2-5 マンガン

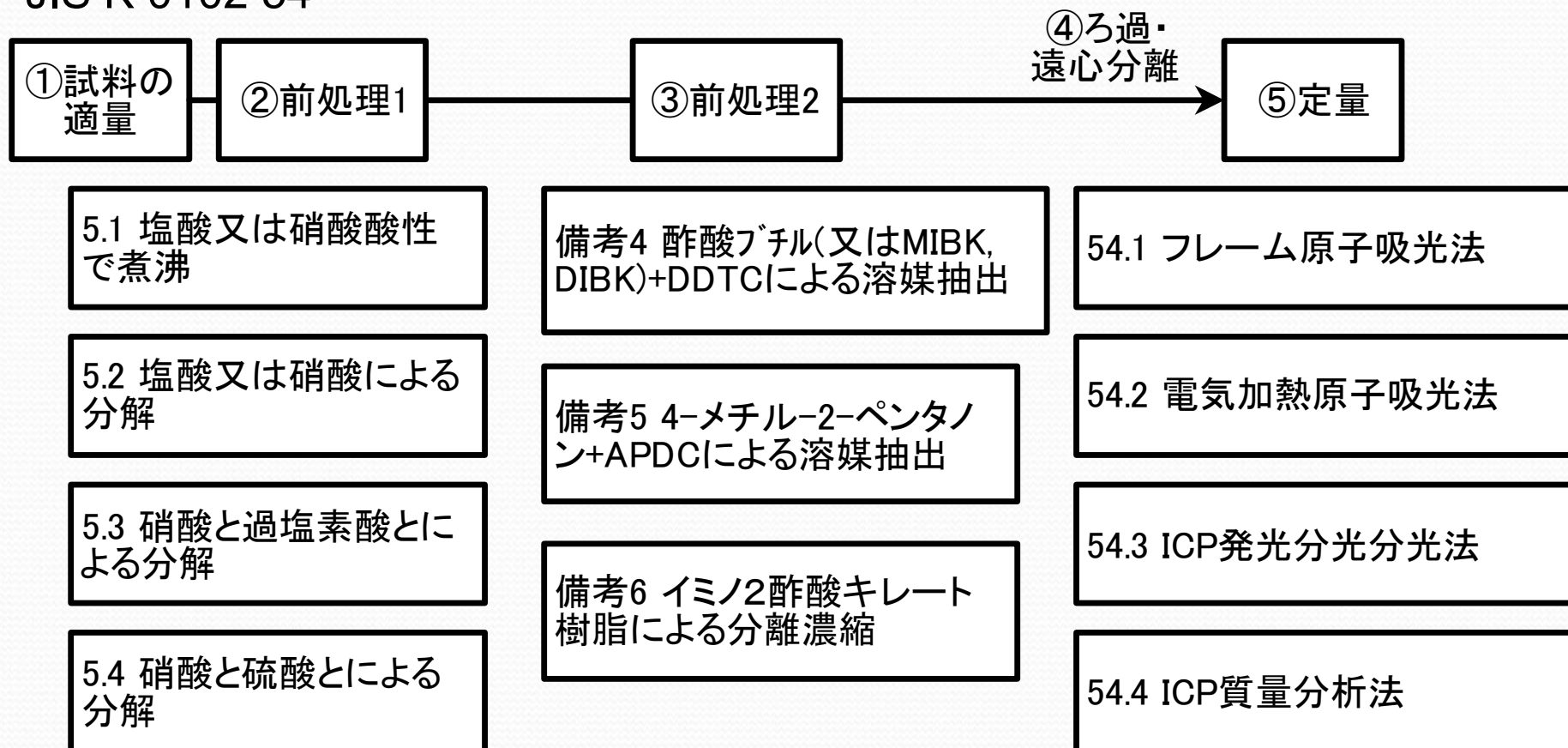
2-6 総水銀

2-7 アルキル水銀

2-8 全燐

2.2.1 Pbの分析フロー

JIS K 0102 54



*

2.2.2 外れ値の原因(Pb)

○ N≠3 3回答

○ Grubbsで小さい値 9回答

- ・マトリックスの影響を取り除く操作を行わなかった 3回答
- ・前処理時のロス 2回答
- ・計算・報告時のミス 4回答

○ Grubbsで大きい値 4回答

- ・汚染
- ・回答時の転記ミス
- ・20倍希釈前の値を報告
- ・計算間違い

○ 室内精度大きな値 4回答

- ・波長選択、装置不良、汚染

2.2.3 要因別の解析(Pb)

○前処理方法による違いは見られない

・

○ICP発光分光分析法

- ・絶対検量線法は明らかに平均値が小さく、室間精度は大きくなっていた。
- ・基本的にバックグラウンド補正は必須。

○ICP質量分析法

・イットリウム（9回頭、平均値0.0132 mg/L、室間精度14.9%）は明らかに平均値が小さく、室間精度が大きかった。イットリウムはICP発光分光分析法で主に用いられるため、ICP質量分析法でも使われることがあるが、鉛の定量には不適切である。

2.2.4 過去の結果との比較(Pb)

区分	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		調製濃度 (mg/L)	主な マトリックス
				S.D.	CV %		
17年度	模擬水質	395	0.00981	0.00127	13.0	0.0096	NaCl 15 mg/L
25年度	模擬水質	363	0.00866	0.00109	12.6	0.0088	海水の1/10 (NaCl等3440 mg/L)
30年度	模擬排水	364	0.0145	0.00162	11.2	0.015	NaCl 3000 mg/L

* 排水基準 : 0.1 mg/L

* 経年的に室間精度の向上が見られる。

鉛(まとめ)

- 鉛の外れ値等棄却後の平均値及び室間精度CVは0.0145 mg/L及び11.2%であった。分析方法は、ICP質量分析法が最も多く、次に、ICP発光分光分析法、電気加熱原子吸光分析法、フレイム原子吸光方法の順となった。分析方法別の平均値及び室間精度CVの比較では、電気加熱原子吸光法とICP発光分光分析法で、他の2つの方法に比べ平均値がやや小さく、室間精度CVは大きくなった。

2. 個別の結果について

2-1 カドミウム

2-2 鉛

2-3 ひ素

2-4 鉄

2-5 マンガン

2-6 総水銀

2-7 アルキル水銀

2-8 全燐

2.3.1 ひ素の分析フロー

排水基準告示の検定方法

JIS K 0102 55

○水素化物発生法

・ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法(DDTC-Ag-ABS法)

前処理(酸分解) ⇒ 予備還元 ⇒ 定量 (注1)

○水素化物発生法

・水素化物発生原子吸光法(HG-AAS法)

・水素化物発生ICP発光分光分析法(HG-ICP/AES法)

前処理(酸分解) ⇒ 予備還元 ⇒ 定量 (注1) (注2)

○ICP質量分析法(ICP/MS法)

前処理(酸分解) ⇒ 定量

(注1) 吸光光度法(ABS法)は亜鉛で還元して水素化物発生し定量、AAS法及びICP/AES法はテトラヒドロホウ酸ナトリウムで還元して水素化物発生し定量であり、予備還元の操作も異なる。

(注2) AAS法とICP/AES法は、前処理(酸分解)及び予備還元の操作は同じ。

2.3.2 分析方法別回答数(ひ素)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1.DDTC-Ag-ABS 法	2	0	0	1	0	0	1
2.HG-AAS 法	107	0	0	10	2	1	13
3.HG-ICP/AES 法	67	0	0	1	3	1	5
4.ICP/MS 法	195	0	0	2	1	0	3
5 その他	2	0	0	0	0	0	0
計	373	0	0	14	6	2	22

(注) その他の方法は、ICP/AES 法(ランタン共沈分離後に測定) 及び ICP/MS 法(詳細は不明) である。

2.3.3 外れ値の原因(ひ素)

外れ値等(22回答)の原因 (推定した原因を含む)

- 計算違い又は報告間違い 8回答
- 標準液濃度の差異がある(標準液調製による間違い) 1回答
- 空試験値が大きい(この値の引きすぎた) 1回答
- 空試験値が大きい(室内変動が大きくなった) 1回答
- 水素化物発生条件が標準液と異なる 1回答
- 前処理が不適切である(発色していない) 1回答
- その他の回答 不明:外れ値の原因を特定(推定)できなかった

2.3.4 分析方法別の解析結果（ひ素）

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1.DDTC-Ag-ABS 法	1	0.0797	—	—
2.HG-AAS 法	94	0.0791	0.00692	8.74
3.HG-ICP/AES 法	62	0.0793	0.00391	4.93
4.ICP/MS 法	192	0.0810	0.00547	6.75
5.その他	2	0.0728	—	—

（注）偏り（平均値の差）と精度の違いは以下の水準間に認められる。（危険率 5%）

平均値：2 と 4

精度：2 と 3、2 と 4、3 と 4

2.3.5 要因別の解析(ひ素)

●水素化物発生法 (HG-AAS法、HG-ICP/AES法)

○前処理

- ・「硝酸・硫酸分解」、「硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解」、「硝酸・硫酸・過塩素酸分解」が多かった。
- ・前処理の方法による分析結果への大きな影響は見られなかった。
- ・前処理をしなかった8回答を含め、実際の試料では適切な前処理は必要と考えられる。

前処理に関する解析結果例 (HG-AAS法及びHG-ICP/AES法) 回答数5以上を抜粋

前処理	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV%
1. 塩酸・煮沸	9	0.0784	0.00269	3.43
7. 硝酸・硫酸分解	101	0.0793	0.00630	7.94
8. 硝酸・硫酸・過マンガン酸分解	12	0.0804	0.00559	6.9511
9. 硫酸・硝酸・過塩素酸分解	13	0.0806	0.00404	5.01
11. 実施しない	8	0.0782	0.00688	8.80

(注) 水準間に偏り(平均値の差)及び精度の違いはみられない(危険率5%)。

2.3.5 要因別の解析(ひ素)

●水素化物発生法 (HG-AAS法、HG-ICP/AES法)

○予備還元

- ・「使用した試薬はよう化カリウムとアスコルビン酸」、「塩酸濃度は約1.8 mol/L」、「反応時間は室温で約60分」とした回答が多かった。
- ・予備還元の方法（使用した試薬、塩酸濃度、反応時間）による分析結果への大きな影響は見られなかった。
- ・予備還元をしなかった3回答を含め、実際の試料では適切な予備還元は必要と考えられる。

予備還元時に関する解析結果例 (HG-AAS法及びHG-ICP/AES法) 回答数3以上を抜粋

予備還元時の試薬	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV%
1. 塩酸、よう化カリウム	27	0.0796	0.00640	8.04
2. 塩酸、よう化カリウム、アスコルビン酸	113	0.0794	0.00532	6.70
4. よう化カリウム、アスコルビン酸	6	0.0751	0.0127	16.9
7. なし(不明を含む)	3	0.0799	0.00416	5.20

(注1) 2と4の水準間に精度の違いが認められる(危険率5%)。

○定量 (注2) 4については、塩酸を含む可能性がある。

- ・予備還元後の試料溶液、テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液、塩酸溶液の3液を定量的に導入して連続的に水素化物発生する方法が多かった。
- ・定量の方法による分析結果への大きな影響は見られなかった。

2.3.5 要因別の解析(ひ素)

●ICP/MS法

○前処理

- ・「硝酸による煮沸」、「硝酸による分解」が多かった。
- ・前処理の方法による分析結果への大きな影響は見られなかった。
- ・前処理をしなかった回答は21あり、実際の試料では前処理は必要と考えられる。

前処理に関する解析結果例 (ICP/MS 法) 回答数 5 以上を抜粋

前処理	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV%
2. 硝酸・煮沸	94	0.0807	0.00516	6.39
4. 硝酸分解	69	0.0812	0.00568	6.99
11. 実施しない	21	0.0804	0.00480	5.96

(注) 水準間に偏り(平均値の差)及び精度の違いはみられない(危険率5%)。

2.3.5 要因別の解析(ひ素)

●ICP/MS法

○定量

・試料中には塩化ナトリウム3 g/L (Cl: 約1.8 g/L) を含有し、スペクトル干渉($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ による干渉)の低減・補正が必要である。その方法としてはコリジョン・リアクションセル(回答数189)、補正式による補正(1)、二重収束形のMSで測定(0)、水素化物として導入し測定(0)であり、なにもしない(2)であった。コリジョン・リアクションセルでは、ヘリウムによるコリジョンモードが多く、水素やメタンによるリアクションモードは少なかった。

・非スペクトル干渉の補正法としてほとんどの回答で内標準法が用いられていた。内標準元素としてはガリウム、イットリウム、インジウム、ロジウム、ゲルマニウムが多かった。ロジウムを用いた場合、室間精度CV%はガリウムやイットリウムに比べて大きく、平均値もガリウムやイットリウムに比べて大きい値であった(ロジウムは機種によって、あるいはコリジョン・リアクションガスの選択によって、マトリックス元素に対する挙動が他の元素と異なる場合があることが知られており、注意が必要である)。

・定量の方法(コリジョン・リアクションガスの流量、質量数等)による分析結果への大きな影響は見られなかった。

定量に関する解析結果例 (ICP/MS法: 内標準元素) 回答数5以上を抜粋

内標準元素	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV%
1. イットリウム	62	0.0802	0.00425	5.30
2. インジウム	26	0.0832	0.00579	6.96
3. ロジウム	12	0.0830	0.00910	11.0
5. ガリウム	66	0.0808	0.00560	6.93
6. ゲルマニウム	10	0.0823	0.00310	3.77

(注) 1と3、3と6の水準間に精度の違いが認められる(危険率5%)。

2.3.6 過去の結果との比較-1(ヒ素)

年度	試料	平均値	室間精度 CV	備考
16	下水汚泥の焼却残さ	16.0 mg/kg	32.8%	底質調査方法
17	模擬水質	0.00328 mg/L	19.6%	NaCl 15 mg/L
18	土壌	4.27 mg/kg	26.2%	底質調査方法
20	廃棄物（ばいじん）溶出液	0.0392 mg/L	13.3%	水による溶出液
24	土壌	0.817 mg/kg	31.2%	農用地土壌
25	模擬水質	0.00761 mg/L	12.1%	人工海水の1/10 (NaCl 2350 mg/L、その他の化合物)
	底質(海域)	6.02 mg/kg	17.4%	H24追跡調査(農用地土壌での分析)
30	模擬排水	0.0802 mg/L	7.23%	NaCl 3000 mg/L

* 経年的な室間精度の向上

2.3.6 過去の結果との比較-2(ヒ素)

分析方法	H17			H25			H30		
	回答数	平均値 mg/L	室間精 度CV %	回答数	平均値 mg/L	室間精 度CV %	回答数	平均値 mg/L	室間精 度CV %
1.HG-AAS法	253	0.00331	19.8	150	0.00744	13.2	94	0.0791	8.7
2.HG-ICP/AES法	95	0.00318	18.6	67	0.00746	10.6	62	0.0793	4.9
3.ICP/MS法	10	0.00334	5.6	143	0.00787	11.0	192	0.0810	6.8
調製濃度	0.0034 mg/L			0.0075 mg/L			0.0800 mg/L		
告示の方法	H17ではICP/MS法は水質環境基準や排水基準の方法でなかった								

- * ICP/MS法の回答数は、経年的に増加
- * 水素化物発生法の各平均値は、調製濃度よりも若干低値
- * ICP/MS法の平均値は、塩化物イオンが低濃度では(H17)調製濃度程度
塩化物イオン濃度が増えると(H25、30)調製濃度より高値

ひ素(まとめ)

- 外れ値等棄却後の平均値及び室間精度CVは0.0802 mg/L及び7.23%であった。分析方法は、ICP/MS法が最も多く、次に、HG-AAS法、HG-ICP/AES法の順で、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法は2回答と少なかった。
- 水素化物発生法では、HG-AAS法とHG-ICP/AES法に違いはみられなかったが、小さい値の外れ値が多くみられ、調製濃度より若干低い値となっていた。水素化物発生法では操作により低値になる傾向があり、適切な前処理の実施や適切な予備還元の実施等 (JIS K 0102に従った分析) が重要と考えられる。
- ICP/MS法では、調製濃度より若干大きい値となり、水素化物発生法 (HG-AAS法、HG-ICP/AES法) との違いがみられた。ICP/MS法は高い値になっていたことから、共存する塩化物イオンからのスペクトル干渉が必ずしも確実に除去できていないことを疑わせる結果が含まれていた可能性が考えられる。コリジョン・リアクションセルでは、より適切な操作等が望まれる。

2. 個別の結果について

2-1 カドミウム

2-2 鉛

2-3 ひ素

2-4 鉄

2-5 マンガン

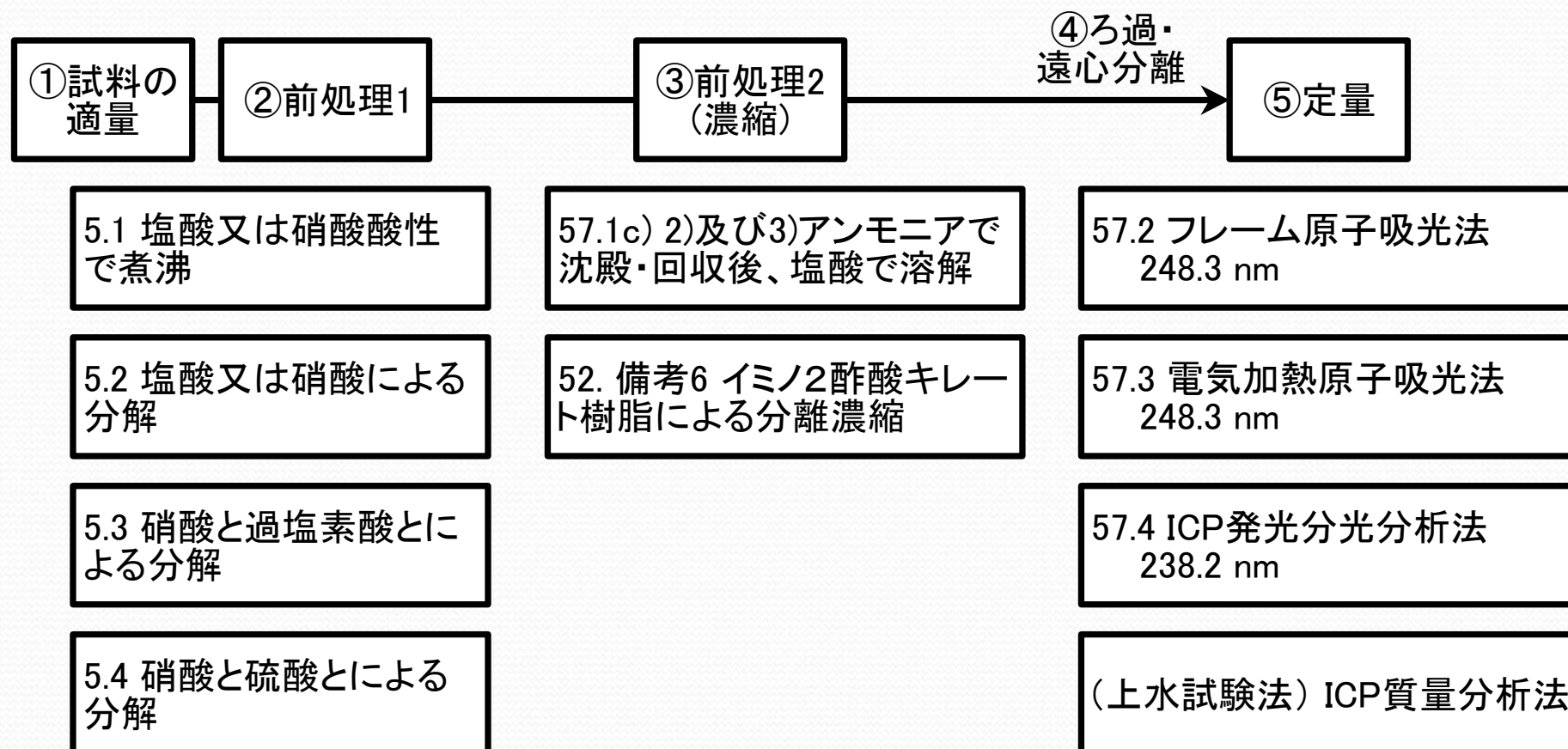
2-6 総水銀

2-7 アルキル水銀

2-8 全燐

2.4.1 Feの分析フロー

JIS K 0102 57



*排水基準：10 mg/L

2.4.2 外れ値の原因(鉄)

○計算ミスや記入ミス 7回答(全16回答中)

○ $N \neq 3$ 0答

○Grubbsで小さい値 4回答

・

○Grubbsで大きい値 8回答

・

○ 室内精度大きな値 4回答

・

2.4.3 要因別の解析(鉄)

○検量線

- ・絶対検量線について室間精度(CV)が10.1%と非常に大きく、標準添加法(2.26%)と内部標準法(5.79%)と差異が認められた。

○ICP発光分光分析法

- ・平均値が他の分析法と比べて低値となっていた。

○過去の結果との比較

- ・水質試料中の鉄についての調査は近年実施されていない。

鉄(まとめ)

- 鉄の外れ値等棄却後の平均値及び室間精度CVは0.686 mg/L及び7.67%であった。分析方法は、ICP発光分光分析法が最も多く、次に、ICP質量分析法、フレイム原子吸光分析法、電気加熱原子吸光法の順となった。分析方法別の平均値及び室間精度CVの比較では、ICP発光分光分析法の平均値がやや小さかったものの、室間精度CVは5～8%程度であった。
- 棄却された回答のほとんどは計算違いや不適切な操作であった。日常的な装置の点検やバリデーションを実施すれば防げられるケースも散見された。

2. 個別の結果について

2-1 カドミウム

2-2 鉛

2-3 ひ素

2-4 鉄

2-5 マンガン

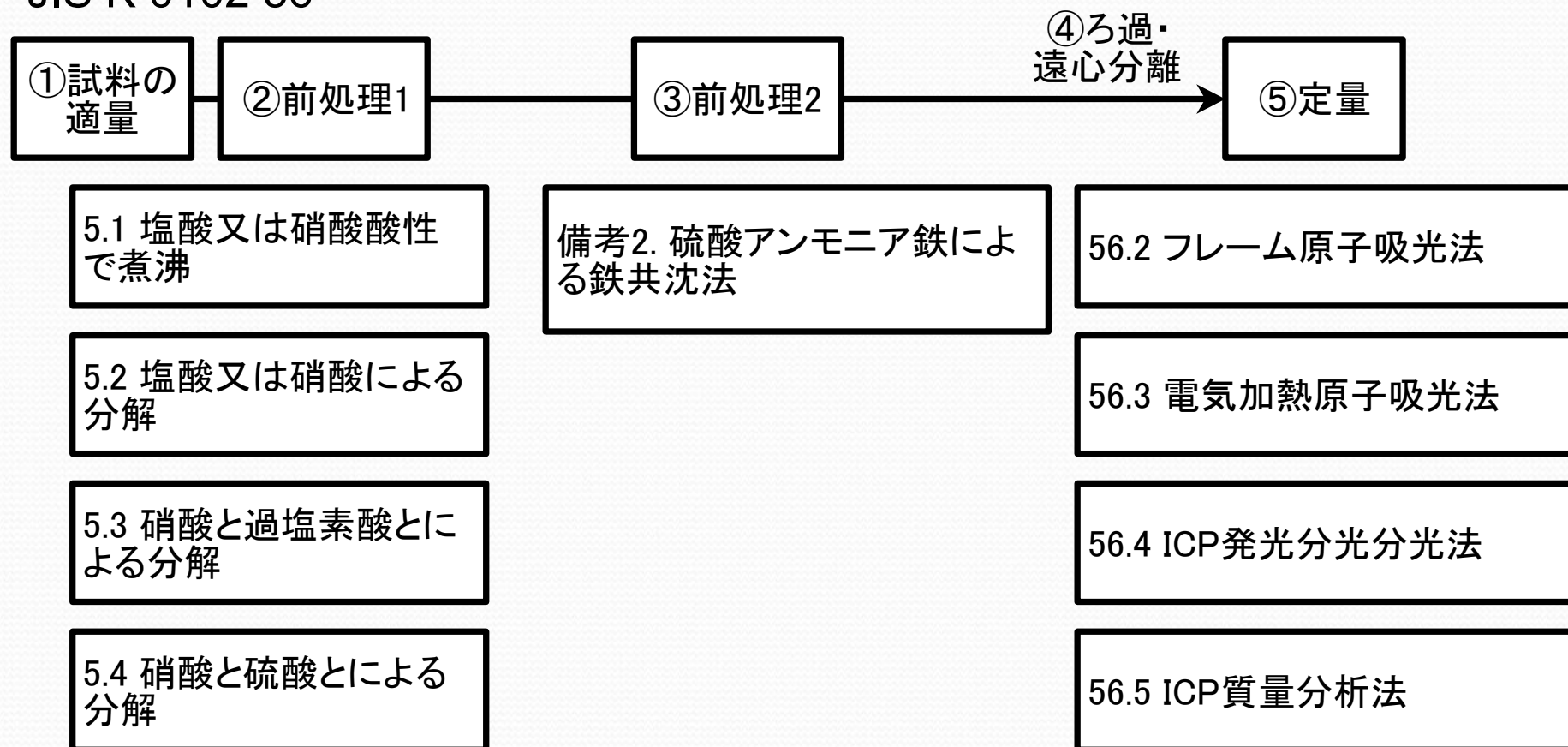
2-6 総水銀

2-7 アルキル水銀

2-8 全燐

2.5.1 Mnの分析フロー

JIS K 0102 56



*排水基準：10 mg/L

2.5.3 外れ値の原因(Mn)

○ 計算ミスや記入ミス 7回答 (全14回答中)

○ N≠3 0答

○ Grubbsで小さい値 9回答

・ICP発光分光分析で絶対検量線の適用に由来すると思われるもの 3回答

○ Grubbsで大きい値 4回答

・装置の調整不十分 1回答

○ 室内精度大きな値 1回答

・試料の汚染が疑われる 1回答

2.5.4 要因別の解析(Mn)

○ICP発光分光分析法

- ・ 平均値が他の分析法と比較して低値。
- ・ 今回の試料はNaClを3000 mg/L含んでおり、非スペクトル干渉が大きな問題
- ・ 低希釈倍率で分析した場合、絶対検量線法で低値となり、内標準法を適用する場合にも適切な内標準元素を選択しないと補正が十分機能しないので注意が必要。

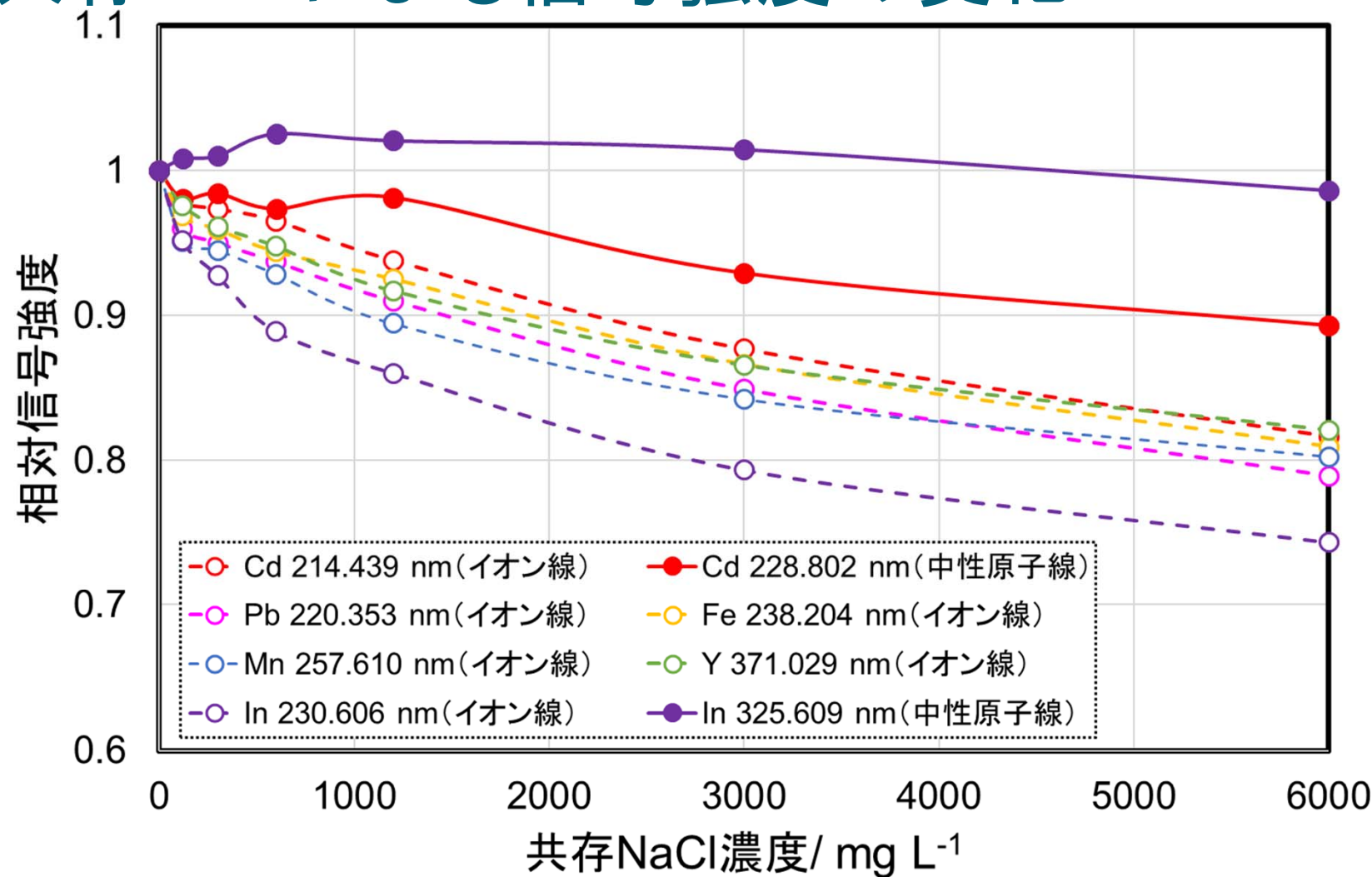
○過去の結果との比較

- ・ 水質試料中のマンガンについての調査は近年実施されていない。

マンガン(まとめ)

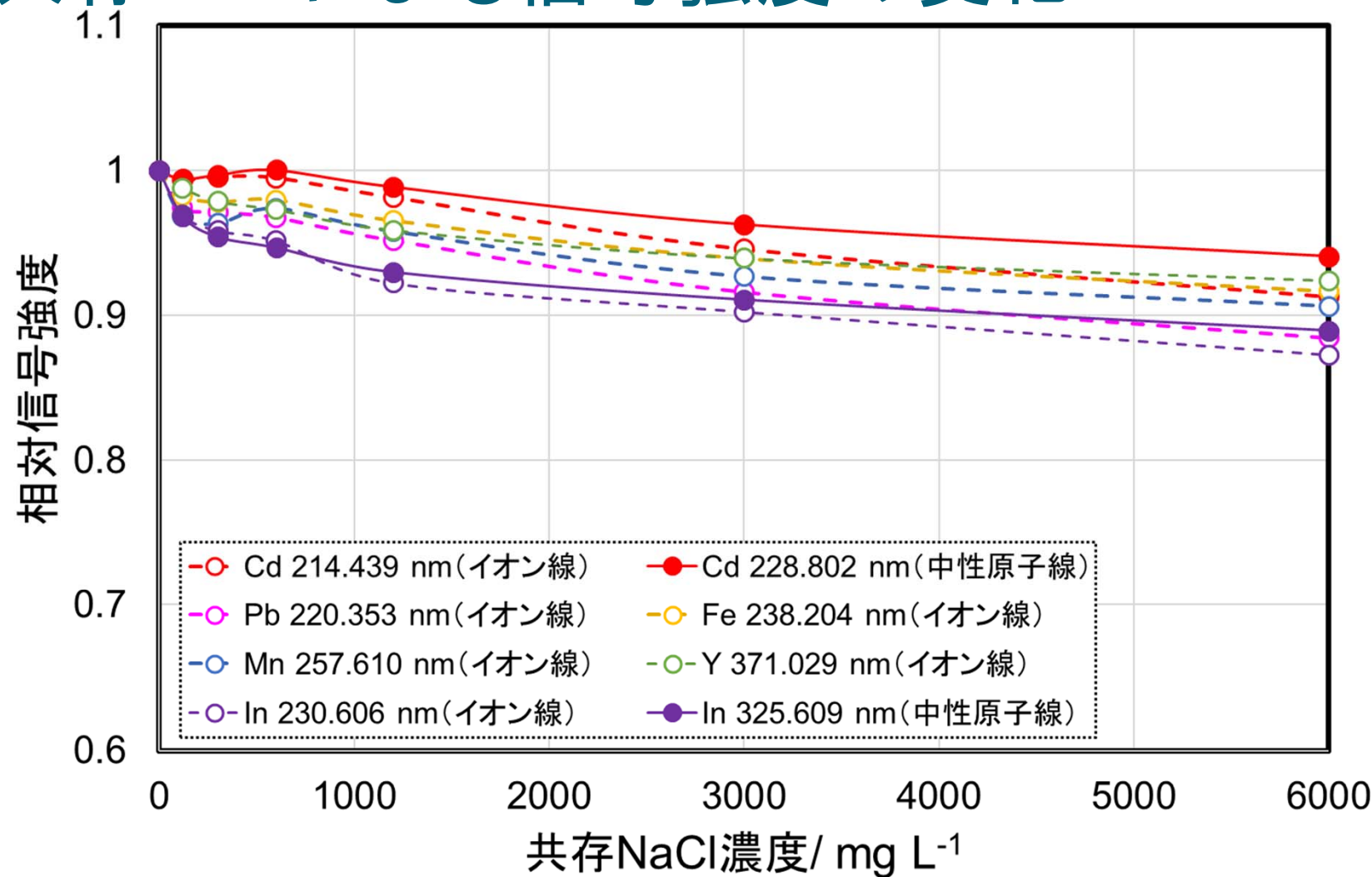
- マンガンの外れ値等棄却後の平均値及び室間精度CVは0.487 mg/L及び6.47%であった。分析方法は、ICP発光分光分析法が最も多く、次に、ICP質量分析法、フレイム原子吸光分析法、電気加熱原子吸光方法の順となった。分析方法別の平均値及び室間精度CVの比較では、ICP発光分光分析法の平均値がやや小さく、室間精度CVは5～7%程度であった。
- ICP発光分析法において内標準として使用していたInの中性原子線(303.936 nm)がマトリックスの影響によって減弱し、過補正(Grubbs大の外れ値)となった事例が過去に引き続いて見られており、この場合には、鉄やマンガンのイオン線に対してはYやYbのイオン線を用いるべきであることに測定者は留意する必要がある。

マルチ型ICP-AES(軸方向測光)における 共存NaClによる信号強度の変化



希釈倍率が小さいと内標準法による補正が困難となる

マルチ型ICP-AES(横方向測光)における 共存NaClによる信号強度の変化



横方向測光では波長による感度変化の差が小さい

2. 個別の結果について

2-1 カドミウム

2-2 鉛

2-3 ひ素

2-4 鉄

2-5 マンガン

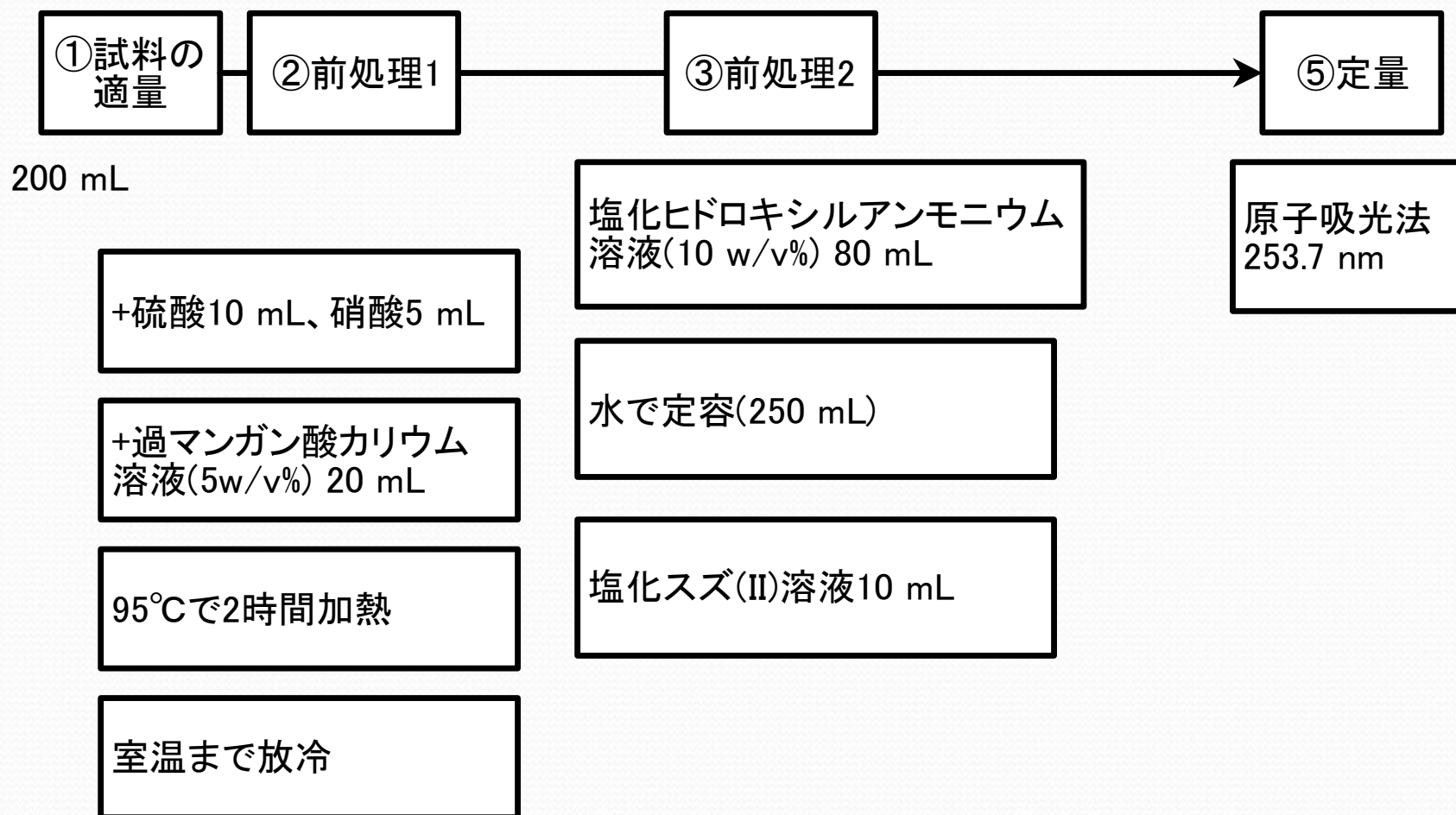
2-6 総水銀

2-7 アルキル水銀

2-8 全燐

2.6.1 総水銀の分析フロー

環告59号付表1



* JIS K 0102 66.1では検量線作成用標準品に対しては前処理1を行わない。

2.6.2 外れ値の原因(総水銀)

○外れ値:全23回答

○ N≠3 0答

○ Grubbsで小さい値 5回答

・希釈倍率の謝り、検量線の下限濃度近傍または方法定量下限近傍での定量

○ Grubbsで大きい値 17回答

・前処理時の希釈倍率や水銀測定時の分取量比などの計算の誤り、検量線の下限濃度近傍又は方法定量下限値以下での定量、前処理時のヒドロキシルアンモニウムによる遊離塩素の還元処理や酸化分解処理の不足、測定装置の不備

○ 室内精度大きな値 1回答

・測定装置の不備 1回答

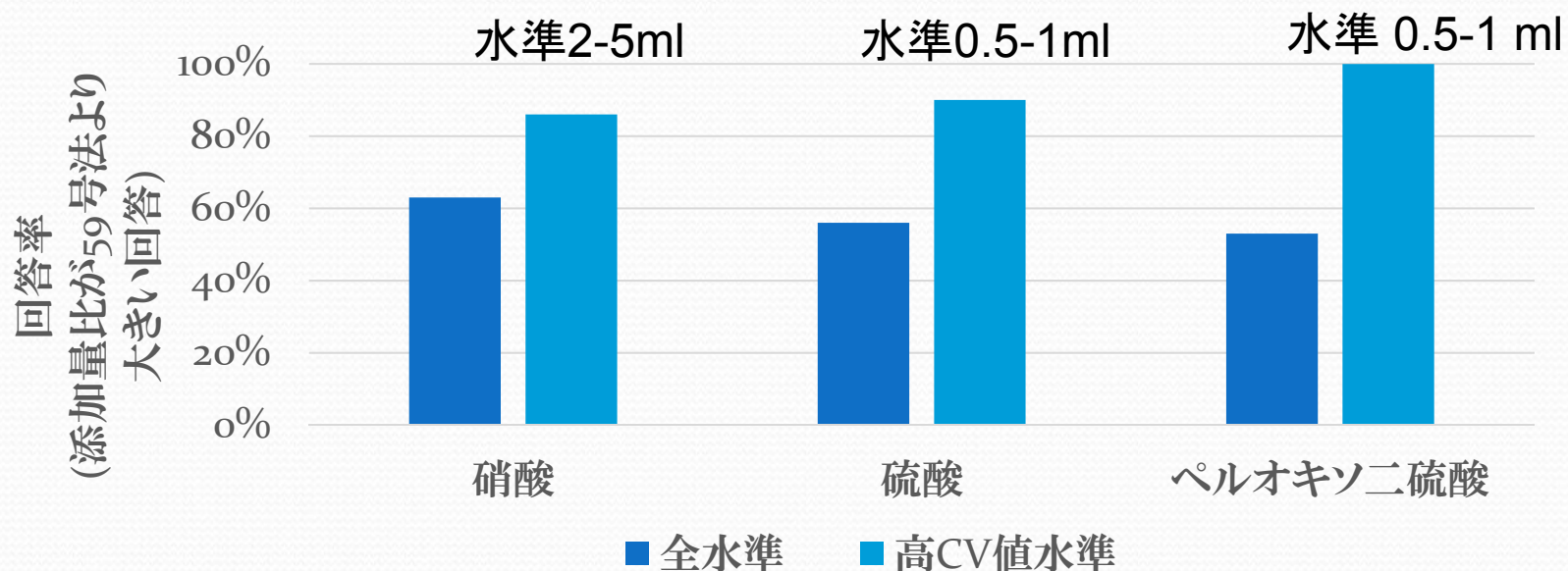
2.6.3 要因別の解析(総水銀)

○分析値の傾向

・外れ値等棄却後の回答について、平均値は設定濃度とほぼ一致したが、室間精度CVは8.74%とわずかに大きい傾向。

○前処理(酸、酸化剤の添加・分解)

・室間精度CV値が増大 → 分析用試料の分取量に対する硝酸、硫酸、またはペルオキシ二硫酸カリウムの添加量比が環境省告示59号付表1法より大きい回答が多い。



2.6.4 過去の結果との比較

年度 (平成)	試料	主な水銀 源	棄 却	回答 数	平均値 水試料mg/L 土壌はmg/kg	室間精度		棄却 率 (%)
						S.D.	CV%	
12	模擬水質 硫酸酸性水溶液	無機水銀 イオン	前	393	0.00225	0.0130	577.1	4.1
			後	377	0.000682	0.000107	15.8	
14	土壌 火山灰土壌	不明	前	328	0.618	5.90	954.8	6.4
			後	307	0.0483	0.0102	21.1	
18	土壌 火山灰土壌	不明	前	359	0.101	0.501	494	3.3
			後	347	0.0583	0.0118	20.2	
30	底質試料	不明	前	72	0.489	0.182	37.2	9.0
			後	65	0.489	0.056	11.5	
30	模擬排水	無機水銀 イオン (0.001) アルキル 水銀 (0.0001)	前	356	0.0147	0.125	853	6.4
			後	333	0.00110	0.0000959	8.74	

* 排水基準 : 0.005 mg/L

* 経年的に室間精度の向上が見られる。

総水銀（まとめ）

- 総水銀の外れ値等棄却後の平均値及び室間精度CVは0.00110 mg/L及び8.74%であった。分析方法は、ほとんどが還元気化原子吸光法(329回答)で、加熱気化原子吸光法は3回答と少なかった。分析方法別の平均値及び室間精度CVに違いはなかった。
- 棄却された主な原因は、検量線範囲や高値の定量下限の問題、前処理の還元や酸化分解処理の不十分さ、測定装置の不備であった。
- 総水銀の正確な分析のためには、測定者は操作や器具による汚染の抑制、測定装置の整備、定量に適した検量線範囲、定量下限値、分析用試料量、前処理時の添加試薬量や加熱温度に注意を払う必要がある。

2. 個別の結果について

2-1 カドミウム

2-2 鉛

2-3 ひ素

2-4 鉄

2-5 マンガン

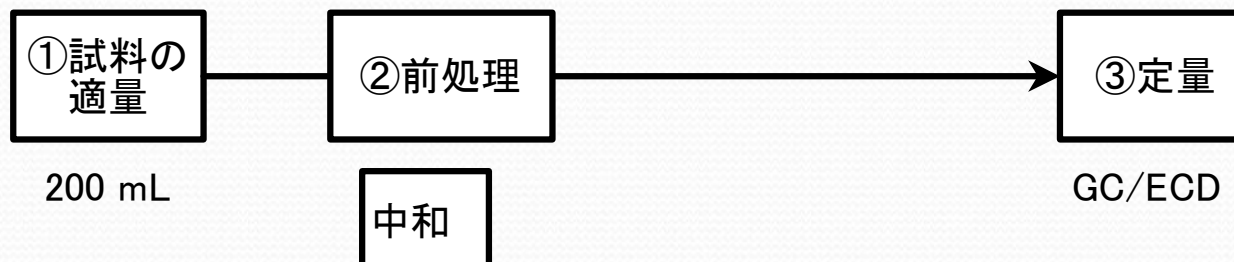
2-6 総水銀

2-7 アルキル水銀

2-8 全燐

2.7.1 アルキル水銀の分析フロー(1)

環告59号付表2



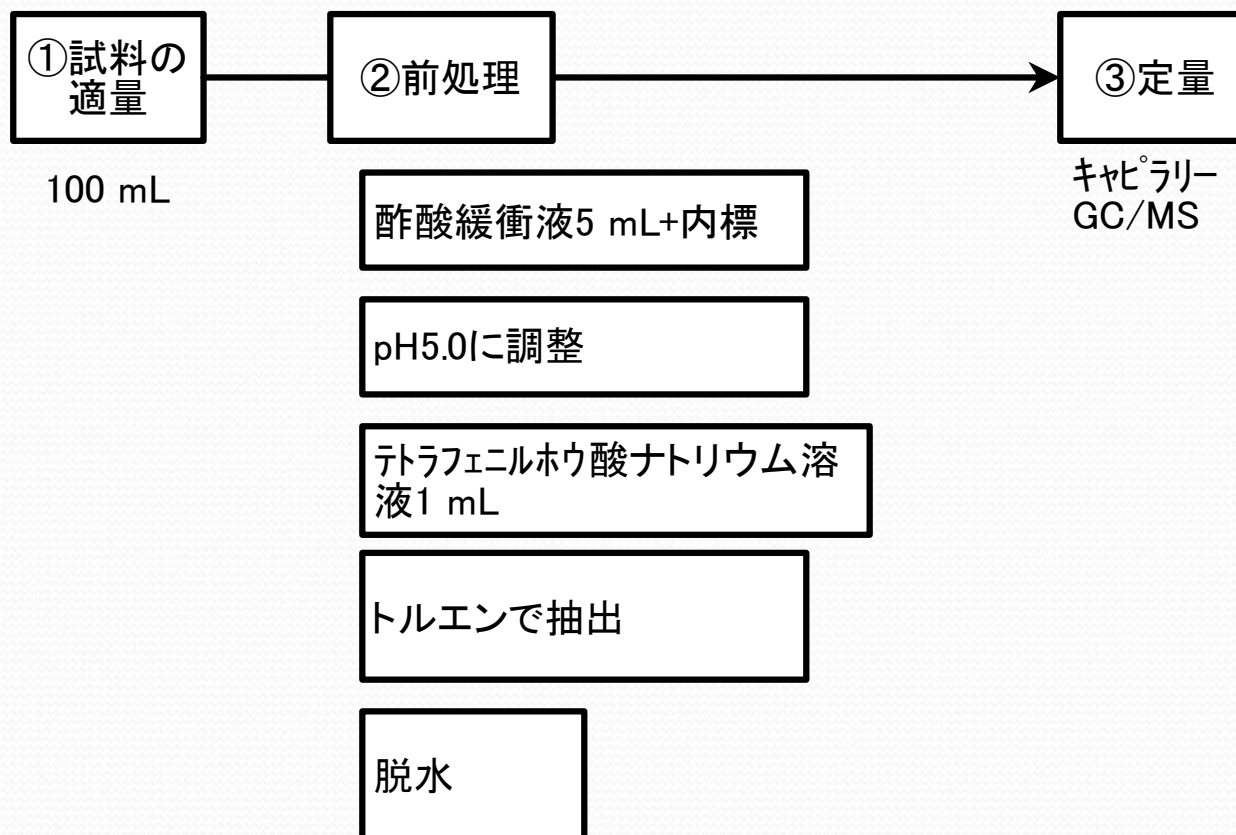
○環境水中のアルキル水銀濃度をモニタリングする高感度な測定法としては、「環境省水銀分析マニュアル」により抽出・濃縮し（ジチゾン-トルエン抽出後、 Na_2S -エタノール転溶）、EPA1630（GC-加熱分解-原子蛍光検出）により定量する方法がある。この方法の海水試料中の検出限界濃度（ 3σ ）は約1.0 pg/Lである。

参考文献:「水銀の全球多媒体モデル構築と海洋生物への移行予測に関する研究(5-1405)」平成26年度～平成28年度環境省環境研究総合推進費終了研究等成果報告書

○JIS K 0102 66.2では「有害物質（水濁法）」であるベンゼンに替えてトルエンを用いて抽出する方法に改正されている。

2.7.1 アルキル水銀の分析フロー(2)

実施要領に記載の方法(フェニル化後キャピラリーGC/MS)



2.7.2 個別の解析

- 排水基準：「検出されないこと」
- 環告59号別表1 備考2：「検出されないこと」とは、測定方法の項に掲げる方法により測定した場合において、その結果が当該方法の定量限界を下回ることをいう。
- 環告59号付表 2：この測定方法の定量限界は0.0005 mg/Lである。
- 設定値は0.000100 mg/Lで定量限界の1/5である（メチル水銀とエチル水銀の割合は1対1）。
- およそ8割の機関より「ND」との回答があり、「ND（検出されず）」との報告は正しい回答であることから、外れ値アンケート、及び詳細な解析は実施しなかった。

アルキル水銀(まとめ)

- 定量限界未満ながら、分析法の高感度化を実現し、測定値を回答した機関が21あった。
- 参考までに、この報告値を用いて平均値(中央値)及び室間精度CVを計算した結果ではアルキル水銀(合算値、 $n = 21$)では0.000212 (0.0000950) mg/L及び104%、メチル水銀($n = 18$)では0.0000904 mg/L及び93.8%、エチル水銀($n = 15$)では0.0000725 mg/L及び91.9%であった(以上は【参考値】である)。

2. 個別の結果について

2-1 カドミウム

2-2 鉛

2-3 ひ素

2-4 鉄

2-5 マンガン

2-6 総水銀

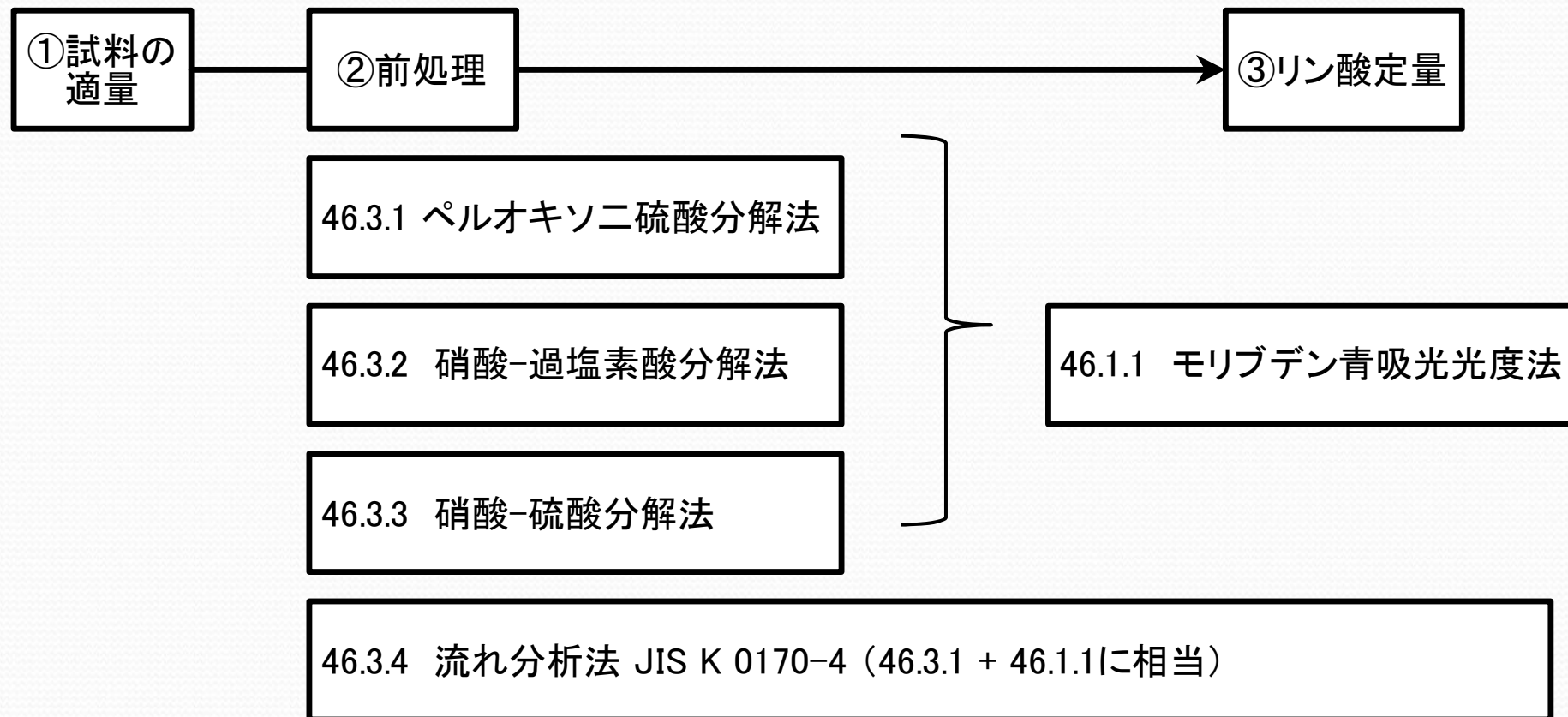
2-7 アルキル水銀

2-8 全燐

2.8.1 全燐の分析フロー

排水基準告示の検定方法

JIS K 0102 46.3



2.8.2 分析方法別回答数(全燐)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	238	0	0	5	4	2 (4)	11
2. 硝酸-過塩素酸分解法	17	0	0	2	0	0 (1)	2
3. 硝酸-硫酸分解法	5	0	0	0	1	0	1
4. 流れ分析法	100	0	0	3	0	1 (1)	4
5. その他	3	0	0	0	0	0	0
計	363	0	0	10	5	3	18

(注)室内精度(室内変動)の () 内は Grubbs での外れ値となっている回答数を示す。

(注)その他の方法は、一部流れ分析としたペルオキシ二硫酸カリウム分解法である。

2.8.3 外れ値の原因(全燐)

外れ値等(18回答)の原因 (推定した原因を含む)

- 計算間違い又は報告間違い 8回答
- 標準液濃度の差異がある(標準液調製による間違い) 2回答
- 機器の変動がある(流れ分析) 2回答
- 不適切な検量線である(極端に高濃度までの検量線) 1回答
- 空試験値が大きい 1回答
- 発色試薬の不良である 1回答
- 不適切な器具を使用する
(メスシリンダーで定容、目盛の読み間違い) 1回答
- その他の回答 不明:外れ値の原因を特定(推定)できなかった

2.8.4 分析方法別の解析結果(全燐)

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	227	4.98	0.176	3.54
2. 硝酸-過塩素酸分解法	15	4.86	0.168	3.47
3. 硝酸-硫酸分解法	4	4.91	0.226	4.60
4. 流れ分析法	96	4.74	0.191	4.02
5. その他	3	4.86	0.235	4.83

(注) 精度の違いは水準間に見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる。(危険率%)

平均値: 1 と 4

2.8.5 要因別の解析(全燐)

●ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

○分解

- ・ガラス製の分解瓶に試料50 mLとり、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液10 mLを加えて、120℃、30分間加熱分解をした回答が多かった。
- ・分解法（分解瓶の種類、試料量、分解温度・時間等）による分析結果への大きな影響は見られなかった。

分解法に関する解析結果例（分解瓶）

分解瓶	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV%
1. 四フッ化エチレン	18	4.95	0.174	3.51
2. ガラス	215	4.97	0.176	3.54

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない（危険率5%）。

2.8.5 要因別の解析(全燐)

●ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

○燐酸イオンの定量（モリブデン青吸光光度法）

- ・感度を上昇させる操作（溶媒抽出、長光路セルの使用）を行って吸光度測定は少なく
- ・測定波長は880 nmが多かった（他は710 nmであった）。
- ・定量（溶媒抽出の有無、長光路セルの使用、波長等）による分析結果への大きな影響は見られなかった。

測定に関する解析結果例（測定波長）

測定波長(nm)	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV%
1. 880	203	4.97	0.178	3.59
2. その他	21	5.01	0.184	3.67

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない（危険率5%）。

●硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法

- ・試料量、酸の使用量、溶媒抽出の有無、長光路セルの使用、波長等による分析結果への大きな影響は見られなかった。

2.8.5 要因別の解析(全燐)

ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

●流れ分析法

- ・分析の方式としては、CFA法が多く、FIA法は少なかった。
- ・測定波長は800 nmと880 nmがあり、800 nmが多かった。
- ・燐化合物を用いたペルオキシ二硫酸カリウムによる加水分解及び酸化分解率の確認、標準液を用いた繰り返し性の確認の実施率は低かった。
- ・分析条件（分析の方式、測定波長、加水分解及び酸化分解率の確認の有無と分解率、繰り返し性の確認の有無と繰り返し性CV%等）による分析結果への大きな影響は見られなかった。

流れ分析に関する解析結果(分析の方式)

方式	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
FIA	8	4.74	0.198	4.18
CFA	89	4.74	0.193	4.08
その他	2	4.89	—	—

(注1)その他の2回答はいずれもcfaであったが、その詳細は不明

(注2)偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

2.8.5 要因別の解析(全燐)

ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

●流れ分析法

流れ分析に関する解析結果例（加水分解及び酸化分解率の確認）

確認の実施	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV%
1. する	11	4.76	0.150	3.17
2. しない	86	4.75	0.197	4.15

(注) 偏り（平均値の差）、精度の違いはみられない（危険率5%）

流れ分析に関する解析結果例（繰り返し性の確認、繰り返し性CV%）

確認の実施 繰り返し性 CV%		回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
				S. D. (mg/L)	CV%
1. する	1.1 CV% 1未満	19	4.81	0.161	3.34
	1.2 CV% 1～2	7	4.79	0.189	3.96
	1.3 CV% 2以上	5	4.77	0.217	4.56
	全体(1.1～1.3)	34	4.80	0.176	3.66
2. しない		63	4.72	0.198	4.19

(注1) 1.1～1.3にはCV%の記入のないものがあるため、回答数の合計と全体の回答数34と一致していない。

(注2) 偏り（平均値の差）、精度の違いはみられない（危険率5%）。

2.8.6 過去の結果との比較(全燐)

年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV (%)	備考 (燐を含む試薬) (主な共存物質)
13	模擬水質	478	0.150	6.4	トリポリリン酸ナトリウム 塩化ナトリウム30 mg/L
18	土壌	324	1.52	6.8	—
26	模擬水質	394	0.0707	5.5	リン酸水素カリウム、トリポリ リン酸ナトリウム、塩化ナトリウ ム150 mg/L
30	模擬排水	345	4.91	4.2	トリポリリン酸ナトリウム 塩化ナトリウム3000 mg/L

* 全燐の濃度、共存物質の種類・濃度が変化しても、室間精度は大きな変化なし

2.8.6 過去の結果との比較(全燐)

分析方法		H13			H26			H30		
		回答数	平均値 mg/L	室間精度 CV %	回答数	平均値 mg/L	室間精度 CV %	回答数	平均値 mg/L	室間精度 CV %
1.ペルマンゲニウム二硫酸カリウム分解法		427	0.150	6.2	230	0.0709	5.0	227	4.98	3.5
2.硝酸-過塩素酸分解法		27	0.152	7.9	6	0.0731	7.5	15	4.86	3.5
3.硝酸-硫酸分解法		15	0.150	6.6	7	0.0694	9.0	4	4.91	4.6
4.流れ分析法		9	0.141	9.8	97	0.0698	6.3	96	4.74	4.0
備考	調製濃度 mg/L	0.15			0.072			5.0		
	告示の方法	H19では流れ分析法は水質環境基準や排水基準の方法ではなかった								

* 流れ分析法の回答数は、H26から増加

* 流れ分析法の平均値は、調製濃度よりも低値であり、他の方法よりも低値

全燐(まとめ)

- 全燐の外れ値等棄却後の平均値及び室間精度CVは4.91 mg/L及び4.24%であった。分析方法は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が最も多く、次に流れ分析法、硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法の順となった。
- ペルオキシ二硫酸カリウム分解法、硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法の3法については、平均値に差はみられず、調製濃度との一致性も良かった。
- 流れ分析法とペルオキシ二硫酸カリウム分解法との間には、平均値の違いが認められ、流れ分析法は低値となる傾向であった(調製濃度より低い値となった)。
- 流れ分析法では標準液等を用いた分解率(回収率)の確認や繰り返し性(CV)の確認は重要であるが、その実施率は低く、流れ分析法を採用するすべての機関で定期的に実施されることが望まれる。