

# 平成16年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

## 廃棄物試料

### (重金属類の分析)

平成17年7月	5日	広島
平成17年7月	12日	福岡
平成17年7月	21日	仙台
平成17年7月	26日	大阪
平成17年8月	1日	東京

# 試料

•基本精度管理調査  
3回の併行測定の結果

分析対象項目  
カドミウム (Cd)  
鉛 (Pb)  
砒素 (As)

•共通試料 1  
廃棄物 (下水汚泥の焼却残渣)

50 において乾燥、夾雑物を除去  
100メッシュのふるいを通過した部分  
混合・均質化  
200mlのポリエチレン瓶に分注

# 分析方法（推奨方法）

- ・底質調査方法」（昭和63年環境庁水質保全局水質管理課）  
JIS K 0102に定める方法

共通試料1（廃棄物試料）に関する分析方法の概要

分析方法	カドミウム、鉛	砒素
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法		
フレイム原子吸光法		
電気加熱原子吸光法		
水素化物発生原子吸光法		
ICP発光分光分析法		
水素化物発生ICP発光分光分析法		
ICP質量分析法		

注）：底質調査方法  
：（JIS K 0102や排水の検定方法等に採用されている）

# 分析方法 (推奨方法)

## 廃棄物試料中の「カドミウム及び鉛」の分析フロー例

### (1) フレーム原子吸光法

(試験溶液の調製)

試料の適量

硝酸10ml

塩酸20ml

加熱 液量が約半分まで

硝酸20ml

加熱 液量が約20mlまで

水50ml

加熱

ろ過 ろ紙 5種

洗浄水：塩酸(1+10)

ろ液・洗液

加熱 2～3mlまで

水

100ml とする(試験溶液)

(定量)

(試験溶液を直接測定、試験溶液を希釈して測定  
又は溶媒抽出して測定)

# 分析方法 (推奨方法)

廃棄物試料中の「カドミウム及び鉛」の分析フロー例

## (2) 電気加熱原子吸光法

試験溶液の調製

(フレイム原子吸光法と同じ)

分取

硝酸ハジム溶液

定量 (標準添加法)

# 分析方法（推奨方法）

廃棄物試料中の「カドミウム及び鉛」の分析フロー例

## （3）ICP発光分析法

試験溶液の調製

（フレイム原子吸光法と同じ）

定量（試験溶液を直接測定、試験溶液を希釈して測定

又は溶媒抽出して測定）

（絶対検量線法又は内標準法）

# 分析方法 (推奨方法)

廃棄物試料中の「カドミウム及び鉛」の分析フロー例

## (4) ICP質量分析法

試験溶液の調製

(フレイム原子吸光法と同じ)

(試験溶液の希釈)

定量 (試験溶液を直接測定、試験溶液を希釈して測定)

(絶対検量線法又は内標準法)

# 分析方法 (推奨方法)

## 廃棄物試料中の「砒素」の分析フロー例

### (1) ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法

(試験溶液の調製：硝酸・硫酸・過塩素酸による分解)

試料の適量

硝酸15ml

硫酸(1+1) 15ml

加熱 液量が約15mlまで

硝酸10ml

加熱 褐色のガスが発生しなくなるまで

硝酸5ml

過塩素酸2~3ml

加熱 硫酸の白煙が発生するまで

水

加熱 硫酸の白煙が発生するまで

水50ml

加熱

ろ過 ろ紙5種

洗浄水：塩酸(1+10)

ろ液・洗液

水

100mlとする(試験溶液)

(定量)

試験溶液の適量 水素化砒素発生瓶

水

40mlとする

塩酸(1+1)2ml、よう化カリウム溶液15ml、塩化すず溶液5ml

放置 10分間

亜鉛5g

DDTC-Ag溶液に吸収

400ml

5mlとする

吸光度測定 510nm

# 分析方法 (推奨方法)

## 廃棄物試料中の「砒素」の分析フロー例

### (2) 水素化物発生原子吸光法

(試験溶液の調製：硝酸・硫酸・過塩素酸による分解)

ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法と同じ

### (定量)

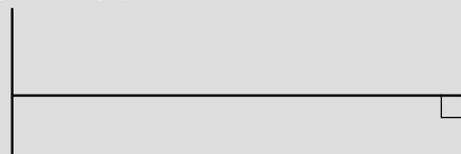
試験溶液の適量 反応容器

塩酸(1+1)4ml

20mlとする

よう化カリウム溶液(20w/v%)2ml (、塩化すず( )溶液、鉄( )溶液)

約15分間



(貯圧式)

(連続式)

(定量ポンプで連続的に発生)



発生した水素化砒素を原子吸光装置に導入

# 分析方法 (推奨方法)

## 廃棄物試料中の「砒素」の分析フロー例

### (3) 水素化物発生 ICP 発光分光分析法

(試験溶液の調製：硝酸・硫酸・過塩素酸による分解)  
ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法と同じ

#### (定量)

試験溶液の適量

塩酸、臭化カリウム溶液 (、水)

加熱

水

50ml とする

トリクロロホウ酸ナトリウム溶液、塩酸

(連続式)

(定量ポンプで連続的に発生)

発生した水素化砒素を ICP 発光分光分析装置に導入

# 回答数等

外れ値等により棄却した回答数（廃棄物試料）

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 %
		n 3	N D等	Grubbs	計	
カドミウム	441	0	0	27	27	6.1( 6.1)
鉛	439	0	0	10	10	2.3( 2.3)
砒素	404	0	0	6	6	1.5( 1.5)

注1) 棄却率 = ( 棄却数 ÷ 回答数 ) × 100。

注2) ( )内は統計的外れ値（Grubbsの方法による外れ値）の棄却率を示す。

# 棄却限界値と平均値

棄却限界値（廃棄物試料）

分析項目	Grubbsの方法		(参考) 外れ値棄却 後の平均値
	下限値	上限値	
カドミウム	2.64	7.36	5.00
鉛	39.6	289	164
砒素	0	35.9	16.0

注) 単位は「mg/kg」である。

# 室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等（廃棄物試料）  
（室間精度等）

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				S.D. (mg/kg)	CV %			
カドミウム	前後	441	6.17	13.4	223.3	0.0900	223	4.82
		414	5.00	0.619	12.4	2.87	7.24	4.81
鉛	前後	439	161	39.3	24.4	1.63	251	171
		429	164	32.6	19.9	40.9	251	171
砒素	前後	404	16.8	10.0	59.5	0.0149	164	17.3
		398	16.0	5.24	32.8	0.0149	33.5	17.3

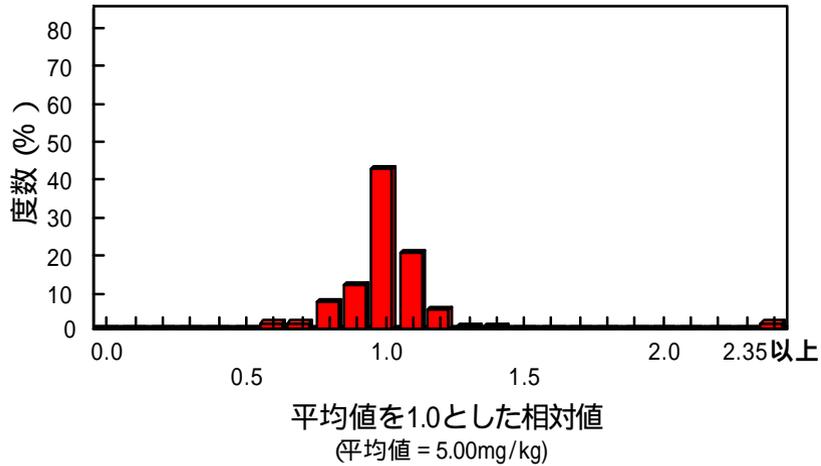
# 室内精度等

分析項目	棄却	室内測定回数 n	回答数	室内併行測定精度**		室内併行測定精度 CV %		
				S.D. (mg/kg)	CV %	最小値	最大値	中央値
カドミウム	後	3	414	0.142	2.2	0	20.2	1.4
鉛	後	3	429	6.35	3.9	0	26.1	1.7
砒素	後	3	398	0.614	3.8	0	17.2	2.0

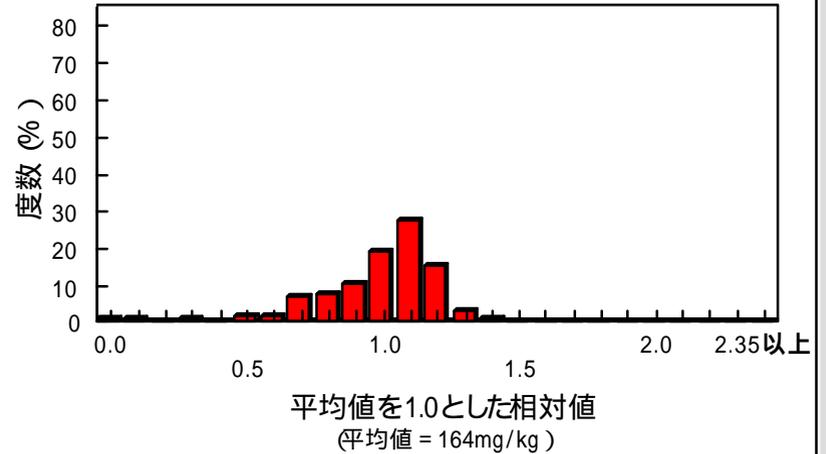
\*\*：分散分析の結果を示している。

# ヒストグラム

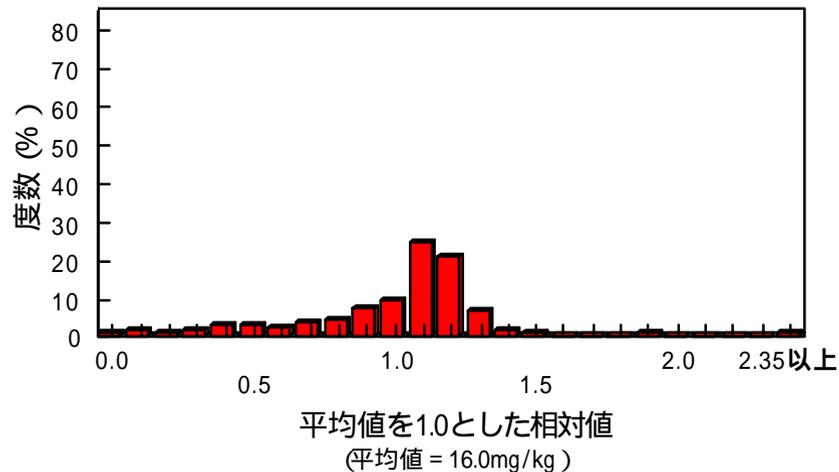
## カドミウム



## 鉛



## 砒素



# 分析方法別回答数 (Cd)

## 分析方法別回答数

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	計
1. フルム原子吸光法	250	0	1	5	6
2. 電気加熱原子吸光法	31	0	2	2	4
3. ICP発光分光分析法	127	0	2	14	16
4. ICP質量分析法	43	0	1	0	1
5. その他	0	0	0	0	0
合計	441	0	6	21	27

# 外れ値 (原因) (Cd)

27回答

・計算間違い、記載間違いと思われるもの 2

・汚染が疑われるもの 1

・原子吸光法

共存物質の影響及びバックグラウンド補正が不十分であると思われる

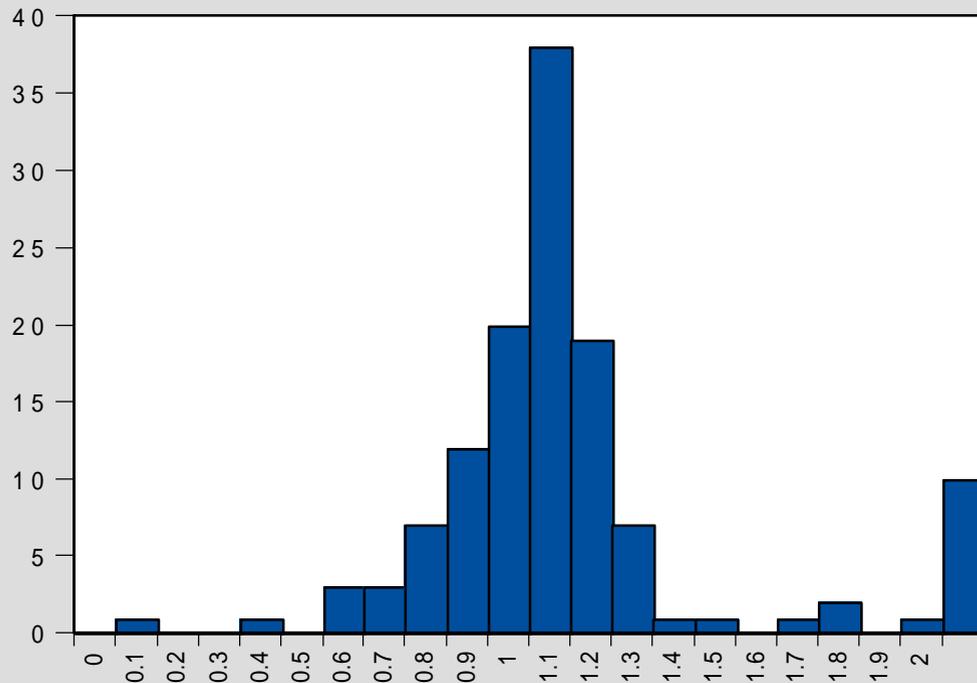
もの 7

・ICP発光分光分析法

測定波長の検討が不十分だと思われるもの 15

・不明 2

# 外れ値 (原因) (Cd)



ICP発光分光分析法

ICP発光分光分析法における測定波長

	214.438nm	220.353nm	226.502nm	228.802nm
回答数 (Grubbs棄却)	6	1	8	1
回答数	46	1	15	48

# 要因別の解析 (Cd)

外れ値等を棄却後の解析

*分析結果に影響のあった要因*

・分析機関区分

・分析機関の国際的な認証等の取得

・分析者の経験度 昨年度分析を行った試料数

分析業務経験年数

・分析に要した日数

・室内測定精度 (CV%)

・*分析方法*

・試料量

・*溶媒抽出の実施*

・電気加熱原子吸光法における試料の注入方法

・電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーの使用

・バックグラウンド補正

・空試験と試料の指示値の比

・試料と標準液の最高濃度の指示値の比

・*分析方法別の定量方法*

# 分析方法に関する解析 (Cd)

外れ値等を棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. フルム原子吸光法	234	4.97	0.465	9.4
2. 電気加熱原子吸光法	27	5.14	0.815	15.8
3. ICP発光分光分析法	111	5.03	0.814	16.2
4. ICP質量分析法	42	5.02	0.637	12.7
5. その他	0	-	-	-

注) 偏り (平均値の差) は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる (両側危険率 5%)。

精度: 1と2、1と3、1と4

# 溶媒抽出に関する解析 (Cd)

外れ値等を棄却後の解析

溶媒抽出	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
7-μ原子吸光法				
1 実施する	72	5.11	0.427	8.4
2 実施しない	161	4.91	0.469	9.6
ICP発光分光分析法				
1 実施する	31	5.19	0.736	14.2
2 実施しない	80	4.96	0.839	16.9

注1) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(両側危険率5%)。

平均値: 7-μ原子吸光法の1と2

注2) 検定は同じ方法間で行っている。

# 定量方法に関する解析 (Cd)

外れ値等を棄却後の解析

定量方法	数	回答	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				S.D. (mg/kg)	CV %
フーラム原子吸光法					
1. 絶対検量線	221	4.95	0.452	9.1	
2. 標準添加	7	5.54	0.626	11.3	
3. 内標準	0	-	-	-	
電気加熱原子吸光法					
1. 絶対検量線	15	4.97	0.762	15.3	
2. 標準添加	12	5.36	0.861	16.1	
3. 内標準	0	-	-	-	
ICP発光分光分析法					
1. 絶対検量線	67	4.87	0.884	18.2	
2. 標準添加	8	5.38	0.555	10.3	
3. 内標準	33	5.26	0.674	12.8	
ICP質量分析法					
1. 絶対検量線	3	5.17	0.552	10.7	
2. 標準添加	1	5.60	-	-	
3. 内標準	36	4.52	0.652	13.1	

注 1 ) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に認められる (両側危険率 5%)。

平均値：フーラム原子吸光法の1と2

ICP発光分光分析法の1と3

注 2 ) 検定については、同じ分析方法中の定量方法間で行っている。

# 分析方法別回答数 (Pb)

## 分析方法別回答数

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	計
1. フルム原子吸光法	244	0	4	0	4
2. 電気加熱原子吸光法	26	0	0	0	0
3. ICP発光分光分析法	132	0	4	0	4
4. ICP質量分析法	37	0	2	0	2
5. その他	0	0	0	0	0
合計	439	0	10	0	10

# 外れ値 (原因) (Pb)

10回答 (すべて小さい値)

計算間違い、記載間違いと思われるもの 2

分解が不十分になってしまった可能性があるもの 8

加熱操作での加熱温度の不足

分解過程での突沸による損失

生成した沈殿の洗浄不足

など

# 要因別の解析 (Pb)

外れ値等を棄却後の解析

*分析結果に影響のあった要因*

・分析機関区分

・分析機関の国際的な認証等の取得

・分析者の経験度 昨年度分析を行った試料数

分析業務経験年数

・分析に要した日数

・*室内測定精度 (CV%)*

・*分析方法*

・試料量

・*溶媒抽出の実施*

・電気加熱原子吸光法における試料の注入方法

・電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーの使用

・バックグラウンド補正

・空試験と試料の指示値の比

・試料と標準液の最高濃度の指示値の比

・*分析方法別の定量方法*

# 室内測定精度に関する解析 (Pb)

外れ値等を棄却後の解析

C V ( % )	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 2未満	227	173	26.8	15.5
2. 2以上 5未満	132	162	31.1	19.3
3. 5以上10未満	55	146	36.2	24.8
4. 10以上	15	124	50.6	40.6

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

平均値 : 1と2、1と3、1と4、2と3、2と4

精度 : 1と3、1と4、2と4

# 分析方法に関する解析 (Pb)

外れ値等を棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. グル-ム原子吸光法	240	166	32.0	19.3
2. 電気加熱原子吸光法	26	177	42.4	24.0
3. ICP発光分光分析法	128	154	29.9	19.4
4. ICP質量分析法	35	180	28.0	15.6
5. その他	0	-	-	-

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

平均値 : 1と3、1と4、2と3、3と4

精度 : 1と2、2と3、2と4

# 溶媒抽出に関する解析 (Pb)

外れ値等を棄却後の解析

溶媒抽出	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
ﾌﾟｰﾑ原子吸光法				
1 実施する	62	155	38.4	24.8
2 実施しない	178	169	28.7	16.9
ICP発光分光分析法				
1 実施する	28	152	30.4	19.9
2 実施しない	100	155	30.0	19.3

注 1 ) 偏り ( 平均値の差 ) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる ( 両側危険率 5 % ) 。

平均値 : ﾌﾟｰﾑ原子吸光法の1と2

精度 : ﾌﾟｰﾑ原子吸光法の1と2

注 2 ) 検定は同じ方法間で行っている。

# 定量方法に関する解析 (Pb)

外れ値等を棄却後の解析

定量方法	数	回答	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				S.D. (mg/kg)	CV %
フレム原子吸光法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	224 11 0	164 196 -	32.0 20.1 -	19.5 10.2 -	
電気加熱原子吸光法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	15 11 0	164 194 -	42.5 36.9 -	26.0 19.0 -	
ICP発光分光分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	76 10 39	147 172 162	30.9 29.4 25.4	21.0 17.1 15.6	
ICP質量分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	3 1 30	184 181 179	10.7 - 29.9	5.8 - 16.8	

注1) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(両側危険率5%)。

平均値: フレム原子吸光法の1と2

ICP発光分光分析法の1と2、1と3

注2) 検定については、同じ分析方法中の定量方法間で行っている。

# 代表的な分析実施上の留意点等 (Cd& Pb)

## 参加機関の代表的なコメント

### 「汚染の防止」

- 使用する器具等は酸による洗浄
- 作業途中の汚染がないように注意

### 「前処理」

- 突沸防止のための温度管理に留意

# 代表的な分析実施上の留意点等 (Cd & Pb)

## 参加機関の代表的なコメント

### 測定」

- ・フレイム原子吸光法
- ・電気加熱原子吸光法  
試験溶液を希釈して測定
- ・ICP発光分光分析法  
妨害物質の影響を考慮して波長を選択 : (Cd)  
妨害物質の影響を考慮
- ・ICP質量分析法  
試験溶液を希釈して測定

# 分析方法別回答数 (As)

分析方法別回答数

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	計
1. シェルビナー法 硝酸銀吸光光度法	32	0	0	0	0
2. 水素化物発生原子吸光法	263	0	0	2	2
3. 水素化物発生ICP発光分光分析法	100	0	0	3	3
4. その他 ICP質量分析法	5	0	0	0	0
5. ICP発光分光分析法	2	0	0	1	1
6. 電気加熱原子吸光法	2	0	0	0	0
合計	404	0	0	6	6

# 外れ値 (原因) (As)

13回答

Grubbs検定で棄却された大きい値 6回答

平均値の0.1132倍以下の値 (極端な低値) 7回答

外れ値の原因について参加機関から回答 少ない(3)

計算間違い、記載間違いと思われるもの 3

添付資料を十分に検討しても、なぜ外れたかの原因がわからないケー

スが多い 10

報告書に記載した以外の条件 (例えば還元剤の濃度、量、反応温度、反応時間など)が原因となっている可能性も排除できない

# 要因別の解析 (As)

外れ値等を棄却後の解析

*分析結果に影響のあった要因*

・分析機関区分

・分析機関の国際的な認証等の取得

・分析者の経験度 昨年度分析を行った試料数

分析業務経験年数

・分析に要した日数

・*室内測定精度 (CV%)*

・*分析方法*

・*試料量*

・試験溶液の調製方法 (過塩素酸の使用)

・*予備還元に用いた試薬*

・還元剤の種類

・バックグラウンド補正

・空試験と試料の指示値の比

・試料と標準液の最高濃度の指示値の比

・分析方法別の定量方法

# 室内測定精度に関する解析 (As)

外れ値等を棄却後の解析

CV (%)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 2未満	197	17.0	4.02	23.6
2. 2以上 5未満	154	14.8	5.85	39.5
3. 5以上10未満	38	15.9	6.01	37.8
4. 10以上	9	13.4	9.19	68.4

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

平均値 : 1と2

精度 : 1と2、1と3、1と4、2と4

# 分析方法に関する解析 (As)

外れ値等を棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. ジェルシリカバミド酸銀吸光光度法	32	16.1	3.02	18.8
2. 水素化物発生原子吸光法	261	16.0	5.58	35.0
3. 水素化物発生ICP発光分光分析法	97	15.9	4.73	29.8
4. その他 ICP質量分析法	5	17.0	7.14	41.9
5. ICP発光分光分析法	1	17.1	-	-
6. 電気加熱原子吸光法	2	9.02	-	-

注) 偏り (平均値の差) の違いは認められないが、精度の違いは以下の水準間に認められる (両側危険率5%)。

精度: 1と2、1と3、2と4、3と4

# 試料量に関する解析 (As)

外れ値等を棄却後の解析

試料量 (g)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 1.0未満	102	17.3	5.20	30.1
2. 1.0 ~ 2.0	118	15.3	5.06	33.1
3. 2.0 ~ 5.0	135	15.8	5.50	34.7
4. 5.0 ~ 10	10	13.0	7.05	54.1
5. 10以上	0	-	-	-

注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に認められる (両側危険率 5%)。

平均値 : 1と2、1と3、1と4

# 予備還元を試薬に関する解析 (As)

外れ値等を棄却後の解析

予備還元等に用いた試薬	回答数	平均値	室間精度		
			(mg/kg)	S.D. (mg/kg)	CV %
水素化物発生原子吸光法					
1. よう化カリウム	225	16.3	5.35	32.9	
2. 塩化すず( )	2	11.1	-	-	
3. 鉄( )溶液	0	-	-	-	
4. 臭化カリウム	0	-	-	-	
5. 上記1&2	2	6.12	-	-	
6. 上記1&3	2	14.3	-	-	
7. 上記1&アスコルビン酸	15	17.6	5.20	29.5	
8. 上記1&その他	5	15.2	3.85	25.4	
9. 上記1、2&その他	0	-	-	-	
10. その他	1	18.9	-	-	
11. なし	2	3.93	-	-	
水素化物発生ICP発光分光分析法					
1. よう化カリウム	49	17.3	4.17	24.1	
2. 塩化すず( )	0	-	-	-	
3. 鉄( )溶液	0	-	-	-	
4. 臭化カリウム	28	13.0	5.43	41.9	
5. 上記1&2	0	-	-	-	
6. 上記1&3	2	18.5	-	-	
7. 上記1&アスコルビン酸	8	18.4	1.30	7.1	
8. 上記1&その他	1	16.8	-	-	
9. 上記1、2&その他	1	20.6	-	-	
10. その他	1	12.9	-	-	
11. なし	4	12.8	3.14	24.4	

注1) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に認められる(両側危険率5%)。

平均値: 水素化物発生ICP発光分光分析法の1と4、1と11、4と7、7と11

精度: 水素化物発生ICP発光分光分析法の1と7、4と7

注2) 検定については、同じ分析方法中の定量方法間で行っている。

注3) 「その他」の試薬は、過マンガン酸カリウム、りんご酸、塩化ヒドロキシルアミン、フェニールヒドラジン、モリブデン等である。

# 代表的な分析実施上の留意点等 (As)

## 参加機関の代表的なコメント

### 「汚染の防止」

使用する器具等は酸による洗浄  
作業途中の汚染がないように注意

### 「前処理」

- 硫酸白煙を十分に発生、過塩素酸の白煙を十分に発生
- 硝酸の除去
- 突沸防止のための温度管理に留意

# 代表的な分析実施上の留意点等 (As)

## 参加機関の代表的なコメント

### 測定」

・ジエチルジチオカルバミト酸銀吸光光度法

・水素化物発生原子吸光法

予備還元時間に留意

検量線の直線範囲に留意

・水素化物発生ICP発光分光分析法

予備還元により化カリウムを使用

試料液と検量線用の標準液の組成をなるべく合わせる