

平成17年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

水質試料 (重金属類の分析)

平成18年8月 8日	仙台
平成18年8月23日	東京
平成18年8月29日	大阪
平成18年9月 5日	岡山
平成18年9月13日	福岡

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)
 - ほう素 (B)
 - 亜鉛 (Zn)

- ・共通試料1
模擬水質(河川水を想定)

塩化ナトリウム15mg/l添加した硝酸0.1mol/l水溶液
500mlのポリエチレン製の瓶に分注
瓶各2個配布(試料量としては約1000ml)

分析方法(推奨方法)

- ・「水質汚濁に係る環境基準について」
(昭和46年環境庁告示第59号)

共通試料1(模擬水質試料1)に関する分析方法の概要

分析方法	カドミウム、鉛、亜鉛	砒素	ほう素
メチレンブルー吸光光度法			
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) : 水質環境基準告示

回答数等

外れ値等により棄却した回答数

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	431	2	8	13	23	5.3(3.0)
鉛	423	2	8	18	28	6.6(4.3)
砒素	378	2	8	8	18	4.8(2.1)
ほう素	366	2	3 (4)	44	49	13.4(12.0)
亜鉛	377	2	3	19	24	6.4(5.0)

注1) * : ()内はn 3に該当する回答を含む。

注2) ** : 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

()内は統計的外れ値 (Grubbsの検定による外れ値) の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
カドミウム	0.00132	0.00410	0.00271
鉛	0.00497	0.0147	0.00981
砒素	0.000899	0.00565	0.00328
ほう素	0.0412	0.0898	0.0655
亜鉛	0.0138	0.0392	0.0265

注) 単位は「mg/l」である。

室間精度等

外れ値棄却前後の平均値、精度等

(室間精度等)

分析項目	棄却	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 (設定値) (mg/l)
				S.D. (mg/l)	CV %				
カドミウム	前	421	0.0103	0.152	1480	0.00125	3.13	0.00273	0.0028
	後	408	0.00271	0.000365	13.5	0.00139	0.00403	0.00272	
鉛	前	413	0.0420	0.634	1510	0.004	12.9	0.00968	0.0096
	後	395	0.00981	0.00127	13.0	0.00525	0.0144	0.00967	
砒素	前	368	0.0196	0.310	1580	0.00104	5.94	0.00329	0.0034
	後	360	0.00328	0.000630	19.2	0.00104	0.00564	0.00328	
ほう素	前	361	0.245	0.835	341	0.00571	6.85	0.0665	(0.068)
	後	317	0.0655	0.00649	9.9	0.0444	0.0882	0.0658	
亜鉛	前	372	0.0303	0.0309	102	0.00277	0.436	0.0261	0.026
	後	353	0.0265	0.00336	12.7	0.0191	0.0390	0.0259	

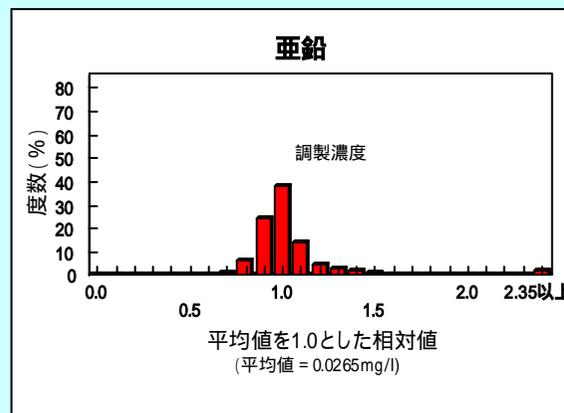
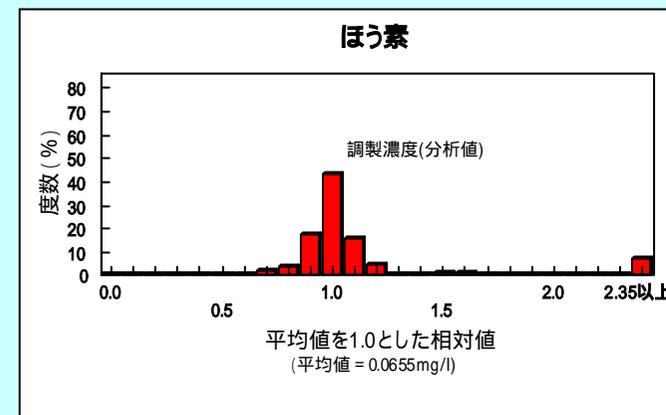
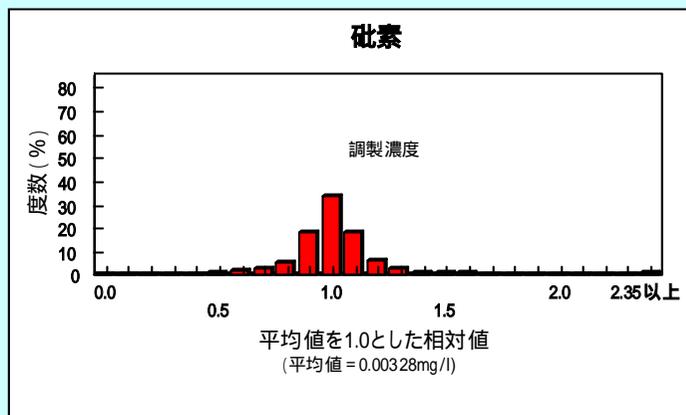
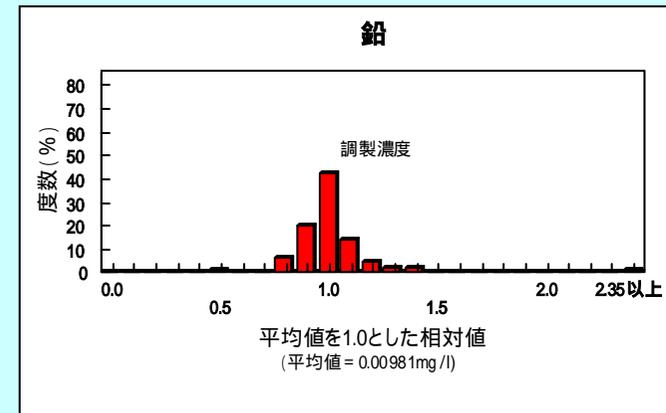
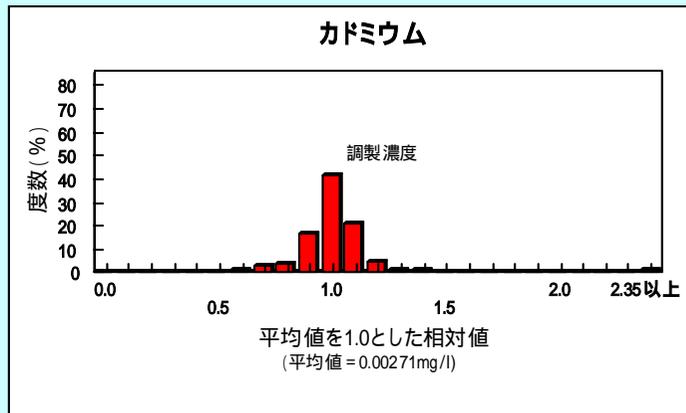
室内精度等

(室内精度)

分析項目	棄却	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度*		室内併行測定精度		CV %
				S.D. (mg/l)	CV %	最小値	最大値	中央値
カドミウム	後	3	408	0.000181	6.7	0.0	25.4	1.4
鉛	後	3	395	0.000571	5.8	0.0	20.6	2.1
砒素	後	3	360	0.000252	7.7	0.0	30.1	2.3
ほう素	後	3	317	0.00158	2.4	0.0	20.0	1.1
亜鉛	後	3	353	0.00213	8.1	0.0	29.4	1.6

*:分散分析の結果を示している。

ヒストグラム



分析方法 (Cd、Pb、Zn)

分析フロー例1 (フレイム原子吸光法)

亜鉛分析では超純水を使用する

試料の適量

準備操作

(前処理)

- | | |
|---------------|-----------------|
| 1. 塩酸酸性で煮沸 | 2. 硝酸酸性で煮沸 |
| 3. 塩酸による分解 | 4. 硝酸による分解 |
| 5. 塩酸と硝酸による分解 | 6. 硝酸と過塩素酸による分解 |
| 7. 硝酸と硫酸による分解 | 8. 前処理を行わない |

(溶媒抽出等)

1. 溶媒抽出
2. イオン交換樹脂カラムによる分離 (Cd)
3. 固相ディスク (イミノ酢酸プレート樹脂等) による分離 (Zn)
4. 行わない

定容とする (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)

分析方法 (Cd、Pb、Zn)

分析フロー例2 (電気加熱原子吸光法)

亜鉛分析では超純水を使用する

試料の適量

準備操作
(前処理) (フレイム原子吸光法と同じ)

定容とする(試験溶液)

分取
(硝酸パラジウム溶液)

定量
(標準添加法又は絶対検量線法)

分析方法 (Cd、Pb、Zn)

分析フロー例3 (ICP発光分光分析法)

亜鉛分析では超純水を使用する

試料の適量

準備操作

(前処理)

(フレイム原子吸光法と同じ)

(溶媒抽出等)

(フレイム原子吸光法と同じ)

定容とする(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)

(絶対検量線法又は内標準法)

分析方法 (Cd、Pb、Zn)

分析フロー例4 (ICP質量分析法)

亜鉛分析では超純水を使用する

試料の適量

準備操作

(前処理)

(フレイム原子吸光法と同じ)

定容とする(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)
(絶対検量線法又は内標準法)

分析方法別回答数 (Cd)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n	3	ND等	Grubbs		計
					小さな値	大きな値	
1.ル-ム原子吸光法	34	0	4	0	1	5	
2.電気加熱原子吸光法	120	2	0	1	6	9	
3.ICP発光分光分析法	150	0	4	1	3	8	
4.ICP質量分析法	127	0	0	0	1	1	
5.その他	0	-	-	-	-	0	
合計	431	2	8	2	11	23	

外れ値(原因)(Cd)

「ND」 8回答

- ・フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法
- ・濃縮又は分析方法の変更が望まれる

「Grubbs」 13回答

- ・計算間違い 6
(希釈倍率の取り扱いの間違いが多い)
- ・その他は不明

要因別の解析 (C d)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響がみられた要因

- ・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
- ・前処理方法
- ・準備操作 (溶媒抽出等の方法)
- ・溶媒抽出の実施 (フレーム原子吸光法、ICP 発光分光分析法)
- ・試料の注入方法 (電気加熱原子吸光法)
- ・モディファイアーの使用 (電気加熱原子吸光法)
- ・バックグラウンド補正
(フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法)
- ・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
- ・*定量方法*
- ・使用した水の種類

室内測定精度に関する解析 (C d)

C V (%)	回答 数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. 2未満	244	0.00271	0.000276	10.2
2. 2以上 5未満	111	0.00269	0.000373	13.9
3. 5以上10未満	34	0.00287	0.000580	20.2
4. 10以上	19	0.00254	0.000652	25.6

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、2と3、2と4

分析方法に関する解析 (Cd)

分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. グル-ム原子吸光法	29	0.00268	0.000332	12.4
2. 電気加熱原子吸光法	111	0.00282	0.000517	18.3
3. ICP発光分光分析法	142	0.00262	0.000324	12.4
4. ICP質量分析法	126	0.00271	0.000186	6.8
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 : 2と3、2と4、3と4

精度 : 1と2、1と4、2と3、2と4、3と4

定量方法に関する解析(Cd)

定量方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
フーラム原子吸光法				
1. 絶対検量線	29	0.00268	0.000332	12.4
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	0	-	-	-
電気加熱原子吸光法				
1. 絶対検量線	66	0.00274	0.000494	18.0
2. 標準添加	41	0.00292	0.000513	17.6
3. 内標準	0	-	-	-
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	78	0.00259	0.000378	14.6
2. 標準添加	3	0.00291	0.000166	5.7
3. 内標準	60	0.00265	0.000240	9.1
ICP質量分析法				
1. 絶対検量線	13	0.00268	0.000231	8.6
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	111	0.00272	0.000178	6.6

注1) 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: 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 (P b)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					
		n	3	N D等	Grubbs		計
					小さな値	大きな値	
1.ル-μ原子吸光法	22	0	3	0	0	3	
2.電気加熱原子吸光法	129	2	1	4	8	15	
3.ICP発光分光分析法	142	0	4	0	6	10	
4.ICP質量分析法	130	0	0	0	0	0	
5.その他	0	-	-	-	-	-	
合計	423	2	8	4	14	28	

外れ値(原因)(Pb)

「ND」 8回答

- ・1例を除き、フレーム原子吸光法、ICP発光分光分析法
- ・濃縮又は分析方法の変更が望まれる

「Grubbs」 18回答

- ・計算間違い 6
(希釈倍率の取り扱いの間違が多い)
- ・汚染 1
- ・バックグラウンド補正、ブランク補正せず 1
- ・その他、不明など

要因別の解析 (P b)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響がみられた要因

- ・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
- ・前処理方法
- ・準備操作 (溶媒抽出等の方法)
- ・溶媒抽出の実施 (フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法)
- ・試料の注入方法 (電気加熱原子吸光法)
- ・モディファイアーの使用 (電気加熱原子吸光法)
- ・バックグラウンド補正
(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)
- ・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
- ・*定量方法*
- ・使用した水の種類

室内測定精度に関する解析 (P b)

C V (%)	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. 2未満	192	0.00966	0.000886	9.2
2. 2以上 5未満	117	0.00973	0.00112	11.6
3. 5以上10未満	61	0.0103	0.00191	18.6
4. 10以上	25	0.0102	0.00205	20.2

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、2と3

精度 : 1と2、1と3、1と4、2と3、2と4

分析方法に関する解析 (P b)

分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. グル-ム原子吸光法	19	0.0104	0.00220	21.2
2. 電気加熱原子吸光法	114	0.0101	0.00153	15.1
3. ICP発光分光分析法	132	0.00954	0.00119	12.5
4. ICP質量分析法	130	0.00975	0.000773	7.9
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 : 2と3、2と4

精度 : 1と2、1と3、1と4、2と3、2と4、3と4

定量方法に関する解析 (Pb)

定量方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
7-λ原子吸光法				
1. 絶対検量線	19	0.0104	0.00220	21.2
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	0	-	-	-
電気加熱原子吸光法				
1. 絶対検量線	67	0.00990	0.00133	13.4
2. 標準添加	44	0.0105	0.00173	16.5
3. 内標準	0	-	-	-
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	73	0.00949	0.00130	13.7
2. 標準添加	2	0.0103	-	-
3. 内標準	56	0.00957	0.00106	11.1
ICP質量分析法				
1. 絶対検量線	15	0.00942	0.000582	6.2
2. 標準添加	1	0.00926	-	-
3. 内標準	113	0.00979	0.000791	8.1

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: 電気加熱原子吸光法の1と2

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 (Zn)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n	3	N D等	Grubbs		計
					小さな値	大きな値	
1. 炉-μ原子吸光法	69	0	1	2	4	7	
2. 電気加熱原子吸光法	22	0	0	1	1	2	
3. ICP発光分光分析法	178	2	2	2	7	13	
4. ICP質量分析法	108	0	0	0	2	2	
5. その他	0	-	-	-	-	-	
合計	377	2	3	5	14	24	

外れ値(原因)(Zn)

「ND」 3回答

- ・フレイム原子吸光法1、ICP発光分光 分析法2
- ・感度不足ではない 他の原因がありそう

「Grubbs」 19回答

- ・計算間違いが多い
(希釈倍率の取り扱いの間違いが多い)
- ・記載間違い
- ・汚染
- ・その他、不明など

要因別の解析 (Zn)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響がみられた要因

- ・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
- ・前処理方法
- ・準備操作 (溶媒抽出等の方法)
- ・溶媒抽出の実施 (フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法)
- ・試料の注入方法 (電気加熱原子吸光法)
- ・モディファイアーの使用 (電気加熱原子吸光法)
- ・バックグラウンド補正
(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)
- ・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
- ・*定量方法*
- ・*使用した水の種類*

室内測定精度に関する解析 (Zn)

CV (%)	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. 2未満	206	0.0260	0.00260	10.0
2. 2以上 5未満	94	0.0263	0.00336	12.8
3. 5以上10未満	32	0.0272	0.00481	17.7
4. 10以上	21	0.0304	0.00473	15.5

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4、2と4、3と4

精度 : 1と2、1と3、1と4、2と3、2と4

分析方法に関する解析 (Zn)

分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. グル-ム原子吸光法	62	0.0271	0.00327	12.0
2. 電気加熱原子吸光法	20	0.0263	0.00542	20.6
3. ICP発光分光分析法	165	0.0265	0.00358	13.5
4. ICP質量分析法	106	0.0261	0.00245	9.4
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4

精度 : 1と2、1と4、2と3、2と4、3と4

定量方法に関する解析 (Zn)

定量方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
フルム原子吸光法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	61 0 0	0.0272 - -	0.00329 - -	12.1 - -
電気加熱原子吸光法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	19 1 0	0.0261 0.0305 -	0.00547 - -	21.0 - -
ICP発光分光分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	101 2 60	0.0267 0.0268 0.0261	0.00409 - 0.00251	15.3 - 9.6
ICP質量分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	9 0 95	0.0268 - 0.0261	0.00395 - 0.00226	14.7 - 8.7

注 1) 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 : ICP発光分光分析法の1と3

ICP質量分析法の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。

使用した水の種類に関する解析 (Zn)

水の種類	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. 蒸留水	44	0.0278	0.00432	15.6
2. イオン交換水	30	0.0268	0.00356	13.3
3. 超純水	268	0.0263	0.00308	11.7
4. その他	6	0.0268	0.00533	19.9

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

精度 : 1と3、3と4

代表的な分析実施上の留意点等 (Cd、Pb、Zn)

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(特に前処理時)
- など

「濃縮」

- ・低濃度であり濃縮(特にPb)

等

分析方法 (As)

分析フロー例1 (水素化物発生原子吸光法)

前処理

試料の適量 ビ-カ-

硫酸(1+1)1ml

硝酸2ml

過マンガン酸カリウム溶液(3g/l) 溶液が着色するまで

加熱 硫酸の白煙を発生するまで

塩酸(1+1)4ml

加熱溶解

放冷

水

20mlとする(試験溶液)

予備還元 試験溶液の全量

よう化カリウム溶液(200g/l)2ml

塩化すず()溶液2ml

鉄()溶液1ml

放置 約15分間

測定

亜鉛1g

(貯圧式又は連続式)

発生した水素化砒素を原子吸光装置に導入

分析方法 (As)

分析フロー例2 (水素化物発生ICP発光分光分析法)

前処理

試料の適量 ビーカ-

硫酸(1+1)1ml

硝酸2ml

加熱 硫酸の白煙を発生するまで

塩酸(1+1)4ml

加熱溶解

放冷 (試験溶液)

予備還元

試験溶液の全量

水8ml

塩酸8ml

臭化カリウム溶液(1mol/l)8ml

加熱 約50℃、約50分間

水

50mlとする

測定

トリチン酸カリウム溶液(10g/l)、塩酸(1~6mol/l)

(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

分析方法別回答数 (As)

分析方法	回答数	棄却された回答数				
		n 3	ND 等	Grubbs		計
				小さな値	大きな値	
1.水素化物発生原子吸光法	265	1	6	0	5	12
2.水素化物発生ICP発光分光分析法	100	1	2	0	2	5
3.その他 電気加熱原子吸光法	3	0	0	0	1	1
4. ICP質量分析法	10	0	0	0	0	0
合計	378	2	8	0	8	18

外れ値(原因)(As)

「ND」 8回答

- ・すべての結果とも、調製濃度に近い結果を得ているが、定量下限(検出下限)に関する勘違いか、「ND」と報告している。
- ・下限値を「0.005mg/l」としている。

「Grubbs」 8回答

- ・計算間違いが多い又は記載間違い 4
- ・希釈のしすぎ 1
- ・その他、不明など

要因別の解析 (As)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響がみられた要因

- ・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
- ・前処理の方法 (前処理に用いた酸等)
- ・*予備還元等に用いた試薬*
- ・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*
- ・定量方法
- ・使用した水の種類

室内測定精度に関する解析 (As)

CV (%)	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. 2未満	168	0.00330	0.000438	13.3
2. 2以上 5未満	123	0.00329	0.000671	20.4
3. 5以上10未満	42	0.00321	0.000869	27.1
4. 10以上	27	0.00317	0.000317	30.2

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、1と4、2と3、2と4

分析方法に関する解析 (A s)

分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1.水素化物発生原子吸光法	253	0.00331	0.000654	19.8
2.水素化物発生ICP発光分光分析法	95	0.00318	0.000592	18.6
3.その他 電気加熱原子吸光法	2	0.00324	-	-
4. ICP質量分析法	10	0.00334	0.000186	5.6

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4、2と4

予備還元を試薬に関する解析 (As)

予備還元等に用いた試薬	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
1. よう化カルウム	210	0.00334	0.000674	20.2
2. 塩化すず()	0	-	-	-
3. 鉄()溶液	1	0.00289	-	-
4. 臭化カルウム	1	0.00287	-	-
5. 上記1&2	0	-	-	-
6. 上記1&3	1	0.00259	-	-
7. 上記1&アスコルビ`ン酸	27	0.00327	0.000288	8.8
8. 上記1、4&アスコルビ`ン酸	0	-	-	-
9. 上記1&チオ尿素	1	0.00325	-	-
10. チオ尿素	0	-	-	-
11. 亜硫酸	1	0.00289	-	-
12. なし	4	0.00260	0.00113	43.4
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. よう化カルウム	44	0.00333	0.000531	15.9
2. 塩化すず()	0	-	-	-
3. 鉄()溶液	0	-	-	-
4. 臭化カルウム	35	0.00305	0.000619	20.3
5. 上記1&2	0	-	-	-
6. 上記1&3	0	-	-	-
7. 上記1&アスコルビ`ン酸	9	0.00336	0.000229	6.8
8. 上記1、4&アスコルビ`ン酸	1	0.00371	-	-
9. 上記1&チオ尿素	0	-	-	-
10. チオ尿素	1	0.00316	-	-
11. 亜硫酸	0	-	-	-
12. なし	4	0.00259	0.000551	21.3

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: 水素化物発生原子吸光法の1と12

精度: 水素化物発生原子吸光法の1と7、7と12

平均値: 水素化物発生ICP発光分光分析法の1と12、4と7、7と12

精度: 水素化物発生ICP発光分光分析法の1と7、4と7、7と12

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。

空試験と試料の指示値の比 に関する解析 (As)

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
1. 0.1未満	247	0.00332	0.000657	19.8
2. 0.1以上0.3未満	0	-	-	-
3. 0.3以上 1 未満	0	-	-	-
4. 1 以上	0	-	-	-
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. 0.1未満	61	0.00330	0.000468	14.2
2. 0.1以上0.3未満	19	0.00318	0.000601	18.9
3. 0.3以上 1 未満	8	0.00245	0.000806	32.9
4. 1 以上	0	-	-	-

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3、2と3

精度: 水素化物発生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。

試料と標準液の最高濃度の指示値の比 に関する解析 (As)

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答 数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
1. 0.25未満	37	0.00339	0.00102	30.1
2. 0.25以上0.50未満	103	0.00335	0.000495	14.8
3. 0.50以上0.75未満	88	0.00326	0.000669	20.5
4. 0.75以上1.0 未満	16	0.00330	0.000364	11.0
5. 1.0 以上1.25未満	0	-	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	3	0.00316	0.000965	30.6
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. 0.25未満	51	0.00318	0.000653	20.6
2. 0.25以上0.50未満	24	0.00314	0.000457	14.5
3. 0.50以上0.75未満	7	0.00324	0.000570	17.6
4. 0.75以上1.0 未満	5	0.00362	0.000281	7.8
5. 1.0 以上1.25未満	0	-	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	1	0.00325	-	-

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2と4

精度: 水素化物発生原子吸光法の1と2、1と3、1と4、2と3、3と4、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。

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
- ・硝酸の除去
- ・飛散防止のための温度管理に留意

「測定」

- ・標準液と試料の酸濃度を合わせる

等

分析方法 (B)

分析フロー例1 (メチレンブルー吸光光度法)

試料の適量

水酸化ナトリウム溶液

中和

水

15mlとする

硫酸(3+97)3ml、メチレンブルー溶液(0.4g/l)3ml

1,2-ジクロロエタン10ml

振り混ぜ 1分間

水層

水層

ふっ化水素酸(1+9)3ml

放置 1時間

1,2-ジクロロエタン10ml

振り混ぜ 1分間

1,2-ジクロロエタン層

硫酸銀溶液(0.3g/l)5ml

振り混ぜ

1,2-ジクロロエタン層

吸光度測定 660nm

分析方法 (B)

分析フロー例2 (ICP発光分光分析法)

試料

(ろ過、遠心分離等)

定量

(試料を直接測定、試料を希釈して測定)

(絶対検量線法又は内標準法)

分析方法 (B)

分析フロー例3 (ICP質量分析法)

試料

(ろ過、遠心分離等)

定量

(試料を直接測定、試料を希釈して測定)

(絶対検量線法又は内標準法)

分析方法別回答数 (B)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数				計
		n 3	ND 等	Grubbs		
				小さな値	大きな値	
1. フロリダール-吸光光度法	25	0	0	0	23	23
2. ICP発光分光分析法	243	1	2(3)	4	16	23
3. ICP質量分析法	92	1	0	0	0	1
4. その他 アゾ 蛍光吸光光度法	6	0	1	0	1	2
合計	366	2	3(4)	4	40	49

注1) 「ND等」における () 内は「n 3」に該当する回答を含む。

外れ値(原因)(B)

「ND」 4回答

- ・ICP発光分光分析法
- ・調製濃度に近い結果を得ているが、定量下限(検出下限)に関する勘違いか、「ND」と報告している。
- ・下限値を「0.1mg/l程度」(環境基準値の1/10)としている。

「Grubbs」 44回答

- ・メチレンブルー吸光光度法 23回答(25回答中23が外れ値)
(平均値の30~100倍の大きい値)
配布試料に含まれている硝酸(約0.1 mol/l)の影響
その他として、例えば、試料瓶から溶出した物質があり、測定に影響を与える物質が含まれていた可能性等
- ・ICP発光分光分析法 20回答
メモリー効果の影響が多い。
他に、硬質ガラスからの汚染……2
オートサンプラーに試料位置を間違う、標準液濃度を誤る……各1
等
- ・その他の方法 1回答

要因別の解析 (B)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響がみられた要因

- ・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*
- ・試料のろ過等の操作 (ICP発光分光分析法、ICP質量分析法)
- ・*試料の希釈 (希釈倍率)* (ICP発光分光分析法、ICP質量分析法)
- ・バックグラウンド補正 (ICP発光分光分析法)
- ・*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*
- ・定量方法
(メチレンブルー吸光度法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法)
- ・使用した水の種類

室内測定精度に関する解析 (B)

C V (%)	回答 数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. 2未満	237	0.0657	0.00562	8.5
2. 2以上 5未満	60	0.0647	0.00740	11.4
3. 5以上10未満	13	0.0635	0.0103	16.3
4. 10以上	7	0.0664	0.0145	21.9

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、2と4

分析方法に関する解析 (B)

分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. フル-吸光光度法	2	0.0671	-	-
2. ICP発光分光分析法	220	0.0656	0.00678	10.3
3. ICP質量分析法	91	0.0655	0.00559	8.5
4. その他 フル-吸光光度法	4	0.0589	0.00933	15.8

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 : 3と4

試料の希釈 (希釈倍率) に関する解析 (B)

希釈倍率	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
ICP発光分光分析法				
1. 1 (希釈しない)	184	0.0659	0.00650	9.9
2. 1 ~ 10	21	0.0639	0.00921	14.4
3. 10 ~ 100	0	-	-	-
4. 100を超える	0	-	-	-

ICP質量分析法				
1. 1 (希釈しない)	74	0.0651	0.00497	7.6
2. 1 ~ 10	13	0.0661	0.00815	12.3
3. 10 ~ 100	4	0.0695	0.00660	9.6
4. 100を超える	0	-	-	-

注 1) 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 : ICP発光分光分析法の1と2

注 2) 検定は同じ方法間で行っている。

空試験と試料の指示値の比 に関する解析 (B)

指示値の比 (空試験 / 試料)	回答 数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. 0.1未満	185	0.0658	0.00579	8.8
2. 0.1以上0.3未満	78	0.0649	0.00764	11.8
3. 0.3以上 1 未満	30	0.0656	0.00766	11.7
4. 1 以上	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

試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析 (B)

指示値の比 (試料 / 標準液の最高濃度)	回答 数	平均値 (mg / l)	室間精度	
			S.D. (mg / l)	CV %
1. 0.25未満	126	0.0658	0.00666	11.6
2. 0.25以上0.50未満	68	0.0662	0.00504	7.6
3. 0.50以上0.75未満	93	0.0645	0.00537	8.3
4. 0.75以上1.0 未満	13	0.0690	0.00770	11.2
5. 1.0 以上1.25未満	0	-	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	2	0.0664	-	-

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 : 2と3、3と4

精度 : 1と2、1と3、2と4

代表的な分析実施上の留意点等 (B)

参加機関の代表的なコメント

(ICP 発光分光分析法、 ICP 質量分析法)

「汚染の防止」

- ・使用する試薬、器具等からの汚染がないように注意
(ガラス製の器具等を使用しない等)
- ・器具の洗浄

「測定」

- ・メモリー効果があるため、測定前に十分に純水を吸わせる
- ・メモリー効果が大きいので、試料ごとの間に洗浄を十分に行う
- ・標準液と試料の酸及び塩化ナトリウムの濃度を合わせる
- ・内標準元素の選定に留意 (ICP 質量分析法)

等