

# 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	

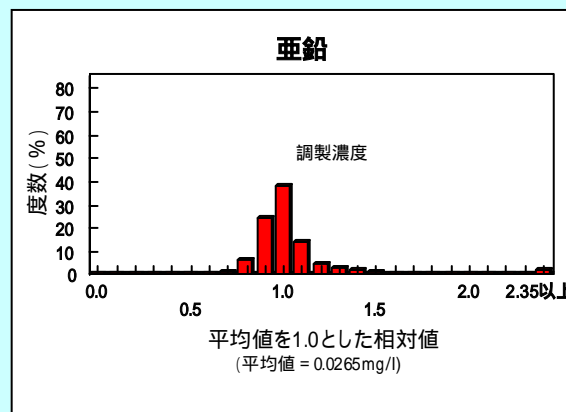
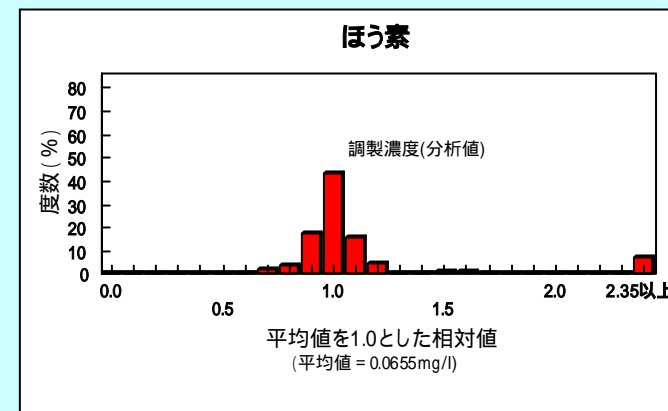
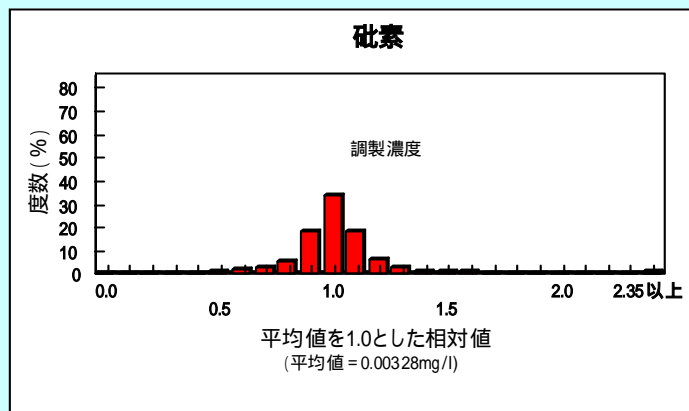
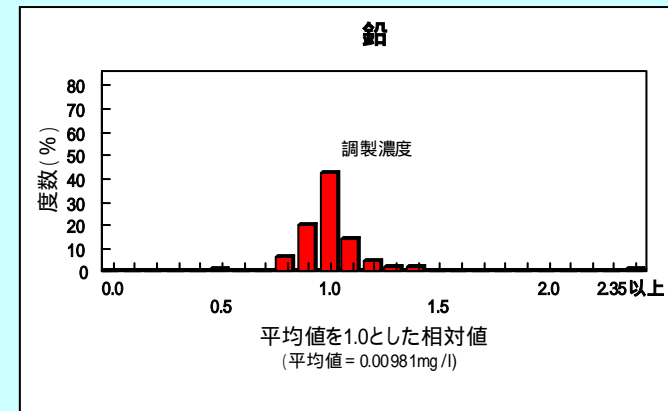
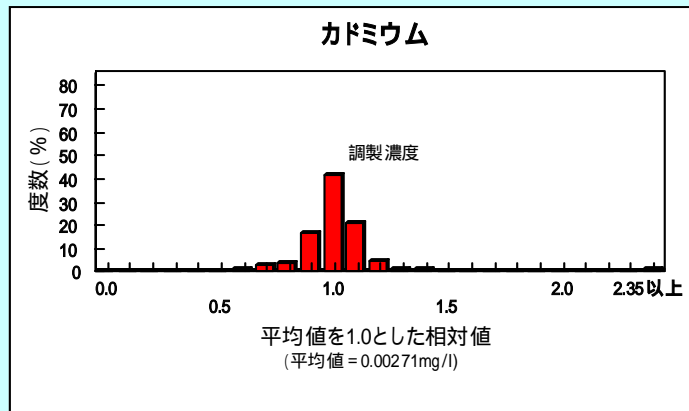
# 室内精度等

(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	N D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-ム原子吸光法	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 (P b)

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	ND等	Grubbs		計
					小さな値	大きな値	
1.ル-ム原子吸光法	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 ( A s )

## 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 %
<b>水素化物発生原子吸光法</b>				
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
<b>水素化物発生ICP発光分光分析法</b>				
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				
		n 3	ND 等	Grubbs		計
				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