

平成18年度環境測定分析統一精度管理調査 結果説明会

土壌試料
(重金属類の分析)

平成19年7月10日	広島
平成19年7月18日	大阪
平成19年7月24日	東京
平成19年8月 1日	仙台
平成19年8月 7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

水銀 (Hg)

砒素 (As)

全磷 (T - P)

- ・共通試料1

土壌試料

土壌(関東ローム土)

50 において乾燥後、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

250mlポリエチレン製の瓶に約70g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)

共通試料1(土壌試料)に関する分析方法の概要

分析方法	底質調査方法		
	水銀	砒素	全燐
吸光光度法		○	○
還元気化原子吸光法	○		
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			

(注) ○ : 底質調査方法に規定する方法

: (排水の検定方法等に採用されている)

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	%
水銀	367	1	7	12	20	5.4(3.3)
砒素	370	1	1	2	4	1.1(0.5)
全燐	348	1	1	22	24	6.9(6.3)

(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) × 1 0 0 。

() 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
水銀	0.0141	0.103	0.0583
砒素	0.0482	8.50	4.27
全燐	1.13	1.90	1.52

(注) 単位：水銀及び砒素は「mg/kg」、全燐は「mg/g」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 **	室間精度 **		最小値 **	最大値 **	中央値 **
				S.D. **	CV %			
水銀	前	359	0.101	0.501	494	0.0225	7.86	0.0576
	後	347	0.0583	0.0118	20.2	0.0225	0.102	0.0574
砒素	前	368	7.97	69.7	875	0.182	1340	4.53
	後	366	4.27	1.12	26.2	0.182	7.63	4.53
全燐	前	346	13.9	131	947	0.000416	1570	1.52
	後	324	1.52	0.103	6.8	1.15	1.87	1.52

** : 単位としては、水銀及び砒素が「mg/kg」、全燐が「mg/g」である。

室内精度等

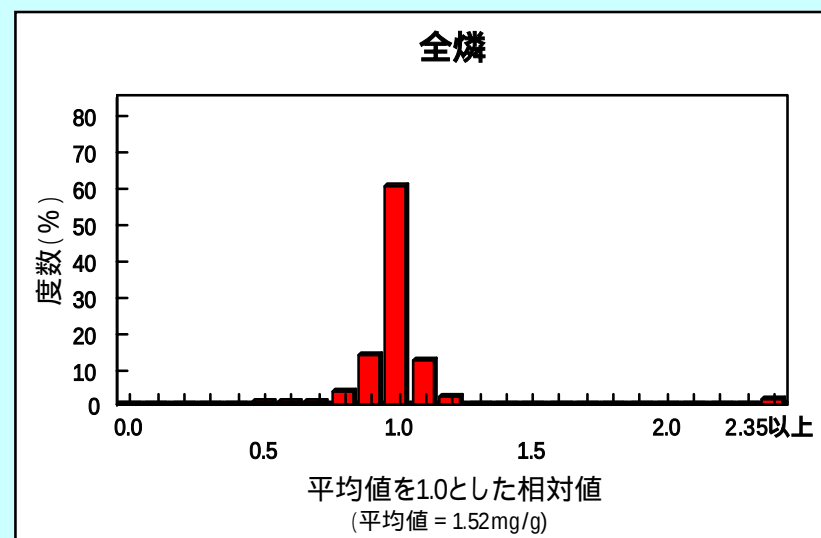
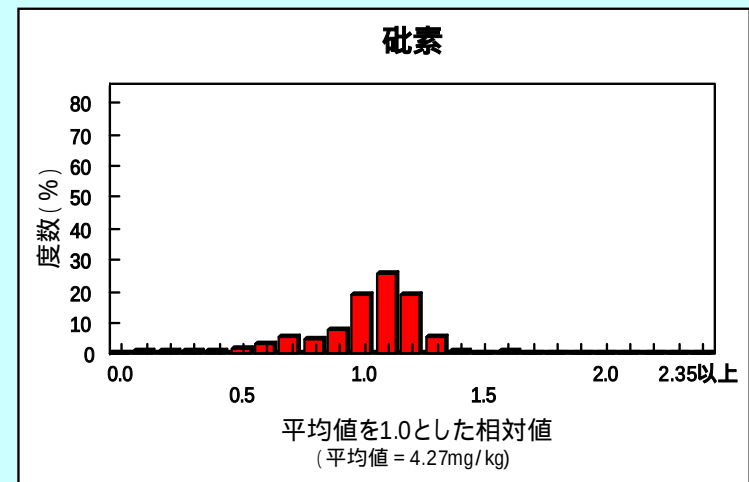
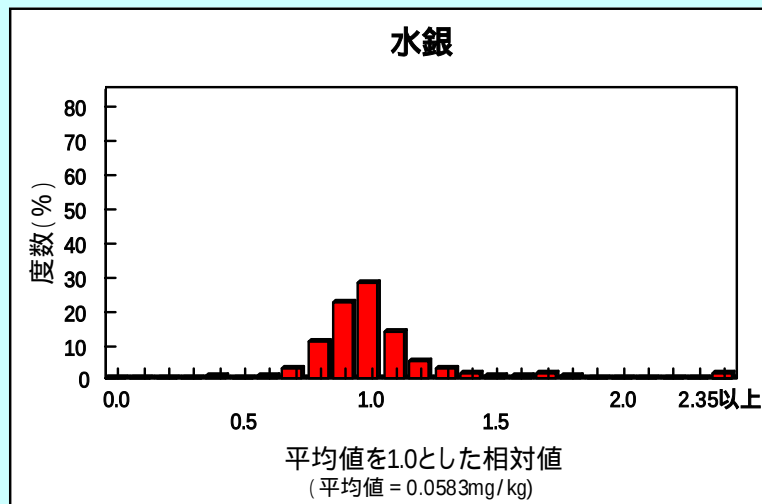
(室内精度)

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. **	CV %	最小値	最大値	中央値
水銀	後	3	347	0.00356	6.1	0.0	26.9	2.5
砒素	後	3	366	0.262	6.2	0.0	25.9	1.9
全燐	後	3	324	0.0640	4.2	0.0	33.6	1.0

**:単位としては、水銀及び砒素が「mg/kg」、全燐が「mg/g」である。

****:分散分析の結果を示している。

ヒストグラム



分析方法(Hg)

分析フロー例1 (硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解法)

試料の適量

← 硝酸(1+1)50ml

加熱

← 過マンガン酸カリウム溶液(3%)20ml

加熱

← 尿素溶液(10%)10ml

← 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(20%)滴加

ろ過 G F P

ろ液・洗液

← 水

200mlとする

(試験溶液)

← 硫酸(1+1)10ml

← 塩化すず()溶液10ml

還元気化原子吸光法

分析方法(Hg)

分析フロー例2 (硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法)

試料の適量

← 水

約50mI とする

← 硝酸20mI

← 硫酸(1+1)20mI

← 過マンガン酸カリウム溶液(3%)20mI

放置

← ペルオキシ二硫酸カリウム溶液(5%)10mI

加熱 約95 水浴中 2時間

← 尿素溶液(10%)10mI

← 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(20%)滴加

ろ過 G F P

ろ液・洗液

← 水

200mI とする

(試験溶液)

← 硫酸(1+1)10mI

← 塩化すず()溶液10mI

還元気化原子吸光法

分析方法(Hg)

分析フロー例3 (硝酸・塩化ナトリウム分解法)

試料の適量

← 硝酸(1+1) 90m l

← 塩化ナトリウム(20%) 20m l

加熱 約95℃ 水浴中 2時間

ろ過 G F P

ろ液・洗液

← 水

200m l とする

(試験溶液)

← 硫酸(1+1) 10m l

← 塩化すず() 溶液 10m l

還元気化原子吸光法

分析方法別回答数 (H g)

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.HNO ₃ ・KMnO ₄ 還流分解-還元気化原子吸光法	131	0	4	0	4	8
2.HNO ₃ ・H ₂ SO ₄ ・KMnO ₄ 分解-還元気化原子吸光法	218	1	3	0	7	11
3.HNO ₃ ・NaCl分解-還元気化原子吸光法	6	0	0	0	0	0
4.その他 - 加熱気化原子吸光法	6	0	0	0	1	1
5. マイクロ波分解-還元気化原子吸光法	3	0	0	0	0	0
6. 上記1.の変法	1	0	0	0	0	0
7. 上記2.の変法	2	0	0	0	0	0
合計	367	1	7	0	12	20

外れ値(原因)(Hg)

「ND」 7回答

- ・検出限界値の取り扱いに問題(4回答)
正しい値が得られているにもかかわらず
検出限界以下としていた機関が複数
- ・記載間違い等

「Grubbs」 12回答
(大きい値)

- ・計算間違い 6回答
- ・入力間違い 1回答
- ・汚染 2回答
- ・その他 不明等

要因別の解析(Hg)

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
- ・ 還元気化原子吸光装置の方式
- ・ 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
- ・ 使用した水の種類

室内測定精度に関する解析 (Hg)

C V (%)	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 2未満	132	0.0580	0.0114	19.6
2. 2以上 5未満	152	0.0587	0.0103	17.6
3. 5以上10未満	52	0.0587	0.0153	26.0
4. 10以上	11	0.0546	0.0168	30.8

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3、1と4、2と3、2と4

分析方法に関する解析 (H g)

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. HNO ₃ ・KMnO ₄ 還流分解-還元気化原子吸光法	123	0.0564	0.0102	18.2
2. HNO ₃ ・H ₂ SO ₄ ・KMnO ₄ 分解-還元気化原子吸光法	207	0.0592	0.0123	20.8
3. HNO ₃ ・NaCl分解-還元気化原子吸光法	6	0.0607	0.0180	29.7
4. その他 - 加熱気化原子吸光法	5	0.0618	0.00559	9.0
5. マイクロ波分解-還元気化原子吸光法	3	0.0589	0.00522	8.9
6. 上記1.の変法	1	0.0933	-	-
7. 上記2.の変法	2	0.0552	-	-

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、3と4

試料量に関する解析 (Hg)

試料量 (g)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 0.5未満	17	0.0616	0.00692	11.2
2. 0.5 ~ 1.0	32	0.0604	0.0119	19.7
3. 1.0 ~ 2.5	160	0.0604	0.0120	19.8
4. 2.5 ~ 5.0	58	0.0568	0.0121	21.3
5. 5.0 ~ 10.0	54	0.0536	0.00744	13.9
6. 10以上	25	0.0536	0.0155	28.9

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5、2と5、3と5、3と6

精度 : 1と2、1と3、1と4、1と6、2と5、3と5、4と5、5と6

代表的な分析実施上の留意点等 (Hg)

参加機関の代表的なコメント

「汚染の防止」

- ・器具等の洗浄、試薬、作業途中の汚染がないように注意等
- ・空試験値は大きくない

空試験と試料の指示値の比

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 0.1未満	285	0.0583	0.0114	19.6
2. 0.1以上0.3未満	51	0.0571	0.0139	24.3
3. 0.3以上 1 未満	2	0.0589	-	-
4. 1 以上	8	0.0635	0.0100	15.8

注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に認められない
(両側危険率5%)。

代表的な分析実施上の留意点等 (Hg)

参加機関の代表的なコメント

「試験溶液の調製：前処理」

- ・過マンガン酸カリウムを添加した際に、着色具合が見にくく感じた。
- ・分解時、過マンガン酸カリウムの色が消えないことを確認しながら分析した。
- ・有機物分解時の突沸に気をつけた。
- ・過マンガン酸カリウムの色がきえないように注意した(過マンガン酸カリウムの着色の有無に留意した)。
- ・有機物の分解終了点が見分けにくい。

分析方法 (As)

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)

前処理

試料の適量 ビーカー

↓ ← 硝酸15ml

↓ ← 硫酸(1+1)15ml

加熱 液量15mlまで

↓ ← 硝酸10ml

加熱 二酸化窒素の褐色のガスが発生しなくなるまで 繰り返す

↓ ← 硝酸5ml

↓ ← 過塩素酸2ml

加熱 過塩素酸及び硫酸の白煙が発生するまで

↓ ← 少量の水でビーカーの壁を洗浄

加熱 硫酸の白煙が発生させ、5mlまで

↓ ← 水50ml

加熱

↓

ろ過 ろ紙5種B

↓ ← 水

ろ液・洗液

↓ ← 水

100mlとする(試験溶液)

↓

試験溶液の適量

予備還元

試験溶液の適量

↓ ← 硫酸(1+1)

↓ ← 水

約40mlまで

↓ ← 塩酸(1+1)2ml

↓ ← よう化カリウム溶液(200g/l)15ml

↓ ← 塩化すず()溶液5ml

放置 約15分間

↓ ← 亜鉛5g

発生した水素化砒素をジエチルジチオカルバミン酸銀溶液に吸収

↓ ← クロロホルム

5mlとする

↓

吸光度測定 510nm

測定

分析方法 (As)

分析フロー例2 (水素化物発生原子吸光法)

前処理

ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法と同じ

(例1)

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)

↓

発生した水素化砒素を原子吸光装置に導入

(例2)

予備還元

試験溶液の適量

↓ ← 塩酸(1+1)4ml

↓ ← よう化カリウム溶液(200g/l)2ml

↓ ← 水

20mlとする

↓ ← テトラメチルアンモニウム溶液(10g/l)、塩酸(1mol/l)

(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3 (水素化物発生ICP発光分光分析法)

前処理

ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光度法と同じ

(例1 臭化カリウム使用)

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

↓ ← トリクロロホウ酸ナトリウム溶液(10g/l)、塩酸(1~6mol/l)
(連続式)
↓
発生した水素化砒素をICP発光分光分析装置に導入

(例2 よう化カリウム使用)

予備還元 試験溶液の適量

↓ ← 塩酸(1+1)4ml
↓ ← よう化カリウム溶液(200g/l)2ml
↓ ← 水
20mlとする

測定

↓ ← トリクロロホウ酸ナトリウム溶液(10g/l)、塩酸(1mol/l)
(連続式)
↓
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 (A s)

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.ジ`Iルジ`チカハ`ミト`酸銀吸光光度法	15	0	0	0	0	0
2.水素化物発生原子吸光法	256	1	1	0	1	3
3.水素化物発生ICP発光分光分析法	87	0	0	0	0	0
4.その他 ICP質量分析法	11	0	0	0	1	1
5. 電気加熱原子吸光法	1	0	0	0	0	0
合計	370	1	1	0	1	4

外れ値(原因)(As)

「ND」 1回答

- ・不明

「Grubbs」 2回答

- ・記載間違い 1

- ・計算間違い(希釈倍率の間違い) 1

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)
- ・吸収液の種類 (ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法)
- ・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 (A s)

C V (%)	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 2未満	191	4.42	1.02	23.0
2. 2以上 5未満	129	4.33	1.00	23.1
3. 5以上10未満	31	3.53	1.61	45.6
4. 10以上	15	3.52	1.36	38.6

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3、1と4、2と3、2と4

精度 : 1と3、2と3

分析方法に関する解析 (A s)

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1.ジ Iフルジチアルミト 酸銀吸光光度法	15	4.03	0.611	15.2
2.水素化物発生原子吸光法	253	4.31	1.13	26.2
3.水素化物発生ICP発光分光分析法	87	4.28	1.04	24.2
4.その他 ICP質量分析法	10	3.43	1.77	51.7
5. 電気加熱原子吸光法	1	5.72	-	-

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4、3と4

精度 : 1と2、1と3、1と4、2と4、3と4

試料量に関する解析 (A s)

試料量 (g)	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 0.5未満	53	4.46	1.20	26.9
2. 0.5 ~ 1.0	70	4.53	0.907	20.0
3. 1.0 ~ 2.5	209	4.26	1.07	25.1
4. 2.5 ~ 5.0	19	3.57	1.39	39.0
5. 5.0 ~ 10.0	11	3.59	1.37	38.2
6. 10以上	3	2.97	2.12	71.6

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4、1と5、1と6、2と4、2と5、2と6、3と4、3と5、3と6

精度 : 2と4、2と5、2と6、3と6

前処理に関する解析 (As)

前処理に用いた酸等	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
ジエチルジチオカルバミト 酸銀吸光光度法				
1 硫酸・硝酸・過塩素酸による加熱分解	10	4.24	0.576	13.6
2 硫酸・硝酸による加熱分解	5	3.60	0.465	12.9
3 硝酸・過塩素酸による加熱分解	0	-	-	-
4 硝酸による加熱分解	0	-	-	-
水素化物発生原子吸光法				
1 硫酸・硝酸・過塩素酸による加熱分解	196	4.34	1.05	24.1
2 硫酸・硝酸による加熱分解	55	4.21	1.40	33.3
3 硝酸・過塩素酸による加熱分解	1	4.65	-	-
4 硝酸による加熱分解	1	4.92	-	-
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1 硫酸・硝酸・過塩素酸による加熱分解	60	4.46	0.925	20.8
2 硫酸・硝酸による加熱分解	25	3.90	1.19	30.5
3 硝酸・過塩素酸による加熱分解	0	-	-	-
4 硝酸による加熱分解	2	3.87	-	-
ICP質量分析法				
1 硫酸・硝酸・過塩素酸による加熱分解	1	1.62	-	-
2 硫酸・硝酸による加熱分解	1	4.65	-	-
3 硝酸・過塩素酸による加熱分解	1	4.21	-	-
4 硝酸による加熱分解	7	3.40	1.96	57.5

注 1) 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：水素化物発生原子吸光法 1と2

水素化物発生ICP発光分光分析法 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。

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/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
1. よう化カリウム	212	4.33	1.12	25.8
2. 塩化すず()	0	-	-	-
3. 鉄()溶液	0	-	-	-
4. 臭化カリウム	0	-	-	-
5. アスコルビン酸	0	-	-	-
6. 上記1&2	5	4.38	0.879	20.1
7. 上記1&4	0	-	-	-
8. 上記1&5	22	4.72	0.588	12.5
9. 上記1、4&3	0	-	-	-
10. 上記1、4&5	0	-	-	-
11. チオ尿素	0	-	-	-
12. なし	14	3.47	1.62	46.7
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. よう化カリウム	38	4.42	1.08	24.5
2. 塩化すず()	0	-	-	-
3. 鉄()溶液	0	-	-	-
4. 臭化カリウム	27	4.00	1.11	27.8
5. アスコルビン酸	0	-	-	-
6. 上記1&2	1	5.10	-	-
7. 上記1&4	1	4.11	-	-
8. 上記1&5	14	4.72	0.500	10.6
9. 上記1、4&3	0	-	-	-
10. 上記1、4&5	1	4.93	-	-
11. チオ尿素	1	2.96	-	-
12. なし	4	3.47	0.969	27.9

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 1と12、8と12

精度: 水素化物発生原子吸光法 1と8、1と12、8と12

平均値: 水素化物発生ICP発光分光分析法 4と8、8と12

精度: 水素化物発生ICP発光分光分析法 1と8、4と8

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/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
1. 0.1未満	218	4.30	1.09	25.4
2. 0.1以上0.3未満	22	4.43	0.856	19.3
3. 0.3以上 1 未満	2	2.39	-	-
4. 1 以上	6	4.15	1.75	42.2
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. 0.1未満	64	4.37	0.945	21.6
2. 0.1以上0.3未満	13	4.28	1.10	25.7
3. 0.3以上 1 未満	6	3.38	1.68	49.7
4. 1 以上	3	4.10	0.986	24.1

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%)。

精度：水素化物発生原子吸光法 2と4

平均値：水素化物発生ICP発光分光分析法 1と3

精度：水素化物発生ICP発光分光分析法 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/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
1. 0.25未満	17	4.07	1.56	38.2
2. 0.25以上0.50未満	67	4.27	1.17	27.5
3. 0.50以上0.75未満	120	4.39	0.986	22.4
4. 0.75以上1.0 未満	39	4.46	1.07	23.9
5. 1.0 以上1.25未満	3	3.37	2.32	68.9
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	3	3.49	1.63	46.6
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. 0.25未満	17	3.92	1.43	36.5
2. 0.25以上0.50未満	33	4.39	0.669	15.2
3. 0.50以上0.75未満	16	4.28	1.32	30.8
4. 0.75以上1.0 未満	16	4.64	0.820	17.7
5. 1.0 以上1.25未満	1	4.68	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	0	-	-	-

注 1) 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：水素化物発生原子吸光法 1と3、2と5、3と5、4と5

精度：水素化物発生原子吸光法 1と2、1と4、2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 (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
- ・試薬及び器具からの汚染に留意

「前処理」

- ・硫酸白煙を十分に発生
- ・硝酸の除去
- ・突沸・飛散防止のための温度管理に留意
- ・有機物を完全に分解するよう硝酸分解の繰り返し

「測定」

- ・標準液と試料の酸濃度を合わせる
- ・原子吸光光度測定時の検量線は二次曲線とする

等

分析方法 (T - P)

分析フロー例1 (硝酸・過塩素酸分解法)

(試験溶液の調製)

試料の適量
|
← 水
← 硝酸5ml
加熱 液量が15 ~ 20ml まで
|
← 硝酸5ml
加熱 液量が10ml まで
|
← 硝酸5ml
加熱 液量が10ml まで
|
← 過塩素酸5ml
加熱 過塩素酸の白煙、白煙の還流
|
← 水約30ml
加熱
|
ろ過 G F P
|
ろ液・洗液
|
← 水
100ml とする
(試験溶液)

(測定)

試験溶液の適量
|
← 水酸化ナトリウム溶液 (20% 及び 4%)
中和 金属水酸化物の沈殿が生じる直前まで
|
← 水
約40ml とする
|
← リブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液3.5ml
50ml とする 15分間放置
|
15分間放置
|
吸光度測定 880nm 又は 710nm

分析方法(T - P)

分析フロー例1 (硝酸・硫酸分解法)

(試験溶液の調製)

試料の適量
|
← 水
← 硝酸5ml
加熱 液量が15 ~ 20ml まで
|
← 硝酸5ml
加熱 液量が10ml まで
|
← 硫酸5ml
← 硝酸5ml
加熱 硫酸の白煙を発生
|
← 硝酸5ml
加熱 硫酸の白煙を発生
|
← 水約30ml
加熱
|
ろ過 G F P
|
ろ液・洗液
|
← 水
100ml とする
(試験溶液)

(測定)

(硝酸・過塩素酸分解法と同じ)

試験溶液の適量
|
← 水酸化ナトリウム溶液(20%及び4%)
中和 金属水酸化物の沈殿が生じる直前まで
|
← 水
約40ml とする
|
← モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液3.5ml
50ml とする 15分間放置
|
15分間放置
|
吸光度測定 880nm又は710nm

分析方法別回答数(T - P)

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. 硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	156	0	0	9	4	13
2. 硝酸・硫酸分解 - モリブデン青吸光光度法 (以下3～9はモリブデン青吸光光度法)	166	0	1	4	3	8
3. その他 硝酸・硫酸・過塩素酸分解	11	0	0	0	1	1
4. 硝酸分解 (マイクロ波による分解を含む)	4	1	0	0	0	1
5. 硫酸分解	2	0	0	0	0	0
6. ふっ化水素酸を含む分解	2	0	0	0	0	0
7. 灰化 - 酸抽出	2	0	0	0	0	0
8. ペルマンニク二硫酸カリウム分解	1	0	0	1	0	1
9. 上記2.の変法 (モリブデン青吸光光度法以外の方法)	1	0	0	0	0	0
10. ICP発光分光分析法	2	0	0	0	0	0
11. ICP質量分析法	1	0	0	0	0	0
合計	348	1	1	14	8	24

外れ値(原因)(T - P)

「ND」 1回答

・発色操作の前のpH調整で生じた水酸化物をろ過したため、リン酸が水酸化物に共沈した状態で除去されたことが考えられる。

「Grubbs」 22回答(大きい値8回答、小さい値14回答)

大きい値8回答

- ・単位の誤り(mg/gで表記すべきところをmg/kgで表記) 3
- ・燐(P)で表記すべきところを燐酸イオン(PO_4^{3-}) 1
- ・計算間違い(希釈倍率を間違えたもの) 1
- ・分析方法に原因があると考えられるもの(詳細不明) 3
1件は検量線の吸光度が低値であることから発色不足

外れ値(原因)(T - P)

小さい値14回答

- ・計算間違い(希釈倍率を間違えたもの) 2
- ・記載間違い 1
- ・分析方法に原因があると考えられるもの 11
 - 不適切な前処理方法(ペルオキシ二硫酸カリウム分解法) 1
 - モリブデン青発色操作時のpH調整ミス及び生成した水酸化物を誤って
ろ過したもの 2
 - 硝酸・過塩素酸分解の後にペルオキシ二硫酸カリウム分解 1
 - その他 不明

要因別の解析 (T - P)

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
- ・測定波長
- ・*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 (T - P)

C V (%)	回答 数	平均値 (mg/g)	室間精度	
			S.D. (mg/g)	CV %
1. 2未満	253	1.52	0.0938	6.2
2. 2以上 5未満	60	1.49	0.125	8.4
3. 5以上10未満	7	1.47	0.101	6.9
4. 10以上	4	1.42	0.169	11.9

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2、1と4

精度 : 1と2、1と4

分析方法に関する解析(T - P)

分析方法	回答数	平均値 (mg/g)	室間精度	
			S.D. (mg/g)	CV %
1. 硝酸・過塩素酸分解 - モリブデン青吸光光度法	143	1.49	0.0999	6.7
2. 硝酸・硫酸分解 - モリブデン青吸光光度法 (以下3～9はモリブデン青吸光光度法)	158	1.53	0.0962	6.3
3. その他 硝酸・硫酸・過塩素酸分解	10	1.60	0.0917	5.7
4. 硝酸分解 (マイクロ波による分解を含む)	3	1.46	0.106	7.2
5. 硫酸分解	2	1.40	-	-
6. ふっ化水素酸を含む分解	2	1.62	-	-
7. 灰化 - 酸抽出	2	1.53	-	-
8. ペルオキシ二硫酸カリウム分解	0	-	-	-
9. 上記2.の変法 (モリブデン青吸光光度法以外の方法)	1	1.59	-	-
10. ICP発光分光分析法	2	1.31	-	-
11. ICP質量分析法	1	1.76	-	-

注) 精度の違いは認められないが、偏り(平均値の差)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、2と3、3と4

空試験と試料の指示値の比 に関する解析 (T - P)

指示値の比 (空試験 / 試料)	回答 数	平均値 (mg/g)	室間精度	
			S.D. (mg/g)	CV %
1. 0.1未満	309	1.52	0.0993	6.5
2. 0.1以上0.3未満	8	1.49	0.168	11.2
3. 0.3以上 1 未満	0	-	-	-
4. 1 以上	5	1.41	0.136	9.6

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4

精度 : 1と2

試料と標準液の最高濃度の指示値の比 に関する解析 (T - P)

指示値の比 (試料 / 標準液の最高濃度)	回答 数	平均値 (mg/g)	室間精度	
			S.D. (mg/g)	CV %
1. 0.25未満	21	1.49	0.0957	6.4
2. 0.25以上0.50未満	118	1.53	0.108	7.0
3. 0.50以上0.75未満	116	1.50	0.0991	6.6
4. 0.75以上1.0 未満	54	1.54	0.0829	5.4
5. 1.0 以上1.25未満	6	1.43	0.137	9.5
6. 1.25以上1.5 未満	1	1.49	-	-
7. 1.5 以上	6	1.43	0.0971	6.8

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5、2と7、3と4、4と5、4と7

精度 : 2と4

代表的な分析実施上の留意点等

(T - P)

参加機関の代表的なコメント

「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
- ・器具の洗浄

「試験溶液の調製：前処理」

- ・試料の酸分解を十分に行う(有機物の完全な分解に留意)
- ・分解中の突沸に注意
- ・分解時に試料を乾固させないように注意
- ・分解の終点の見極めが重要
- ・分解の終点の見極めが難しい
- ・有機物の分解に留意

代表的な分析実施上の留意点等 (T - P)

参加機関の代表的なコメント

「測定」

- ・ 酸分解後のアルカリ添加が難しい
- ・ 中和作業が困難である
(水酸化ナトリウム溶液の添加終了点が難しい)
- ・ p H の調整に留意