

# 平成20年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

廃棄物(ばいじん)溶出液試料  
(重金属類の分析)

平成21年7月	7日	福岡
平成21年7月	14日	仙台
平成21年7月	22日	大阪
平成21年7月	28日	東京
平成21年8月	4日	岡山

# 試料

- ・基本精度管理調査  
3回の併行測定
- ・分析対象項目  
カドミウム(Cd)  
鉛(Pb)  
砒素(As)  
カルシウム(Ca)
- ・共通試料1  
廃棄物(ばいじん)溶出液試料

# 試料

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取

溶出液を調製

- ・ 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」  
（昭和48年環境庁告示第13号）に定める方法  
（埋立処分を行おうとするばいじんに係る方法）  
ばいじん（単位g）：溶媒（純水、単位mL） = 重量体積比10%  
振とう器で6時間振とう  
ガラス繊維ろ紙（GFP）でろ過してろ液を得る
- ・ ろ液は硝酸（特級）を用いて酸性（pH1.0）
- ・ 分析対象のカドミウム、鉛及び砒素を各0.04mg/L添加
- ・ ろ過、混合・均質化

500mLのポリエチレン製の瓶に約500mL入れる

参加機関へは瓶を各2個（全体として1000mL程度）送付

# 分析方法 (推奨方法)

カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、砒素(As)

「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」  
(昭和48年環境庁告示第13号)に定める方法

カルシウム(Ca)

JIS K 0102 に定める方法  
「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に規定されていない

# 分析方法(推奨方法)

分析方法	カドミウム 鉛	砒素	カルシウム
キレート滴定法			1
吸光光度法			
フレイム原子吸光法			1
電気加熱原子吸光法			
水素化物発生原子吸光法			
I C P 発光分光分析法			1
水素化物発生 I C P 発光分光分析法			
I C P 質量分析法		( )	
イオンクロマトグラフ法			1

(注) : 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に定める方法

及び 1: JIS K 0102 に定める方法

# 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	ND等	Grubbs	計	
カドミウム	409	0	2	11	13	3.2 ( 2.7)
鉛	419	0	0	13	13	3.1 ( 3.1)
砒素	353	0	1	25	26	7.4 ( 7.1)
カルシウム	336	0	0	14	14	4.2 ( 4.2)

(注) 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

## 棄却限界値

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	外れ値棄却 後の平均値 (mg/L)
カドミウム	0.0108	0.0619	0.0364
鉛	7.61	17.0	12.3
砒素	0.0197	0.0587	0.0392
カルシウム	4690	6550	5620

# 空間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等

( 空間精度等 )

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	空間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)
				S.D. (mg/L)	CV %			
カドミウム	前	407	0.0653	0.567	868	0.00182	11.5	0.0373
	後	396	0.0364	0.00673	18.5	0.0109	0.0587	0.0374
鉛	前	419	12.1	1.95	16.1	0.0305	22.3	12.5
	後	406	12.3	1.24	10.0	8.01	16.3	12.5
砒素	前	352	0.116	1.41	1220	0.00227	26.5	0.0399
	後	327	0.0392	0.00520	13.3	0.0200	0.0566	0.0399
カルシウム	前	336	5620	658	11.7	5.92	9210	5630
	後	322	5620	249	4.4	4700	6550	5620



# 室内精度等

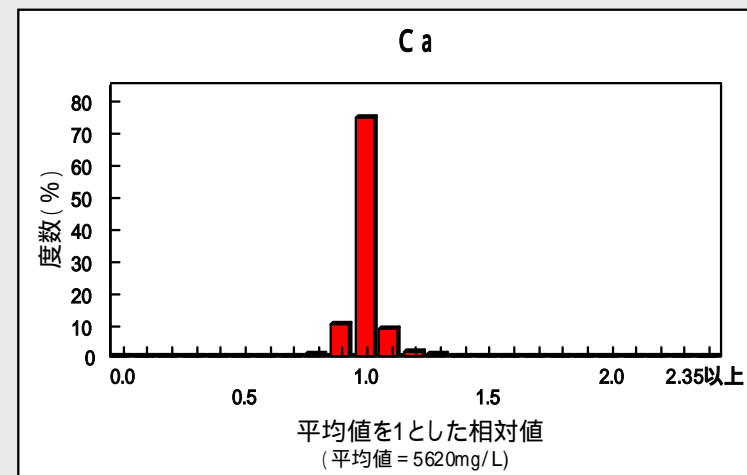
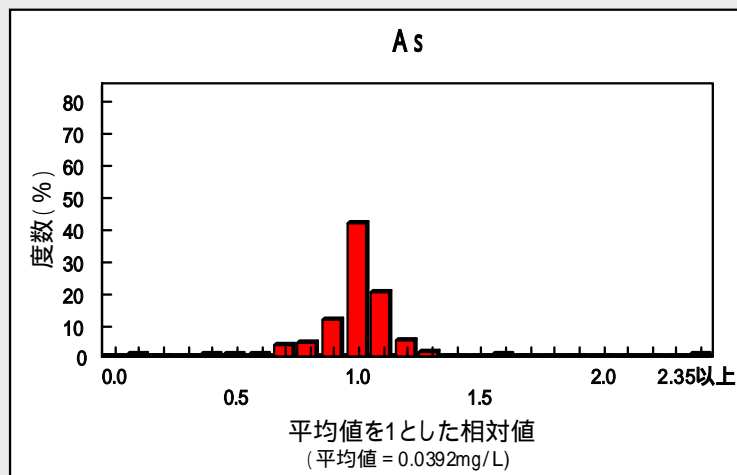
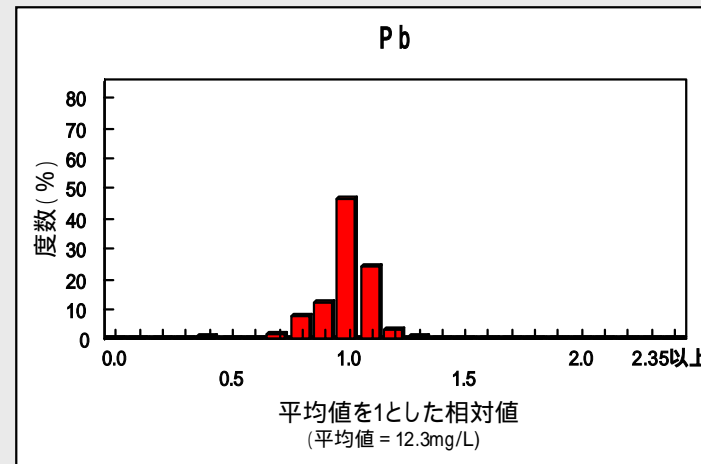
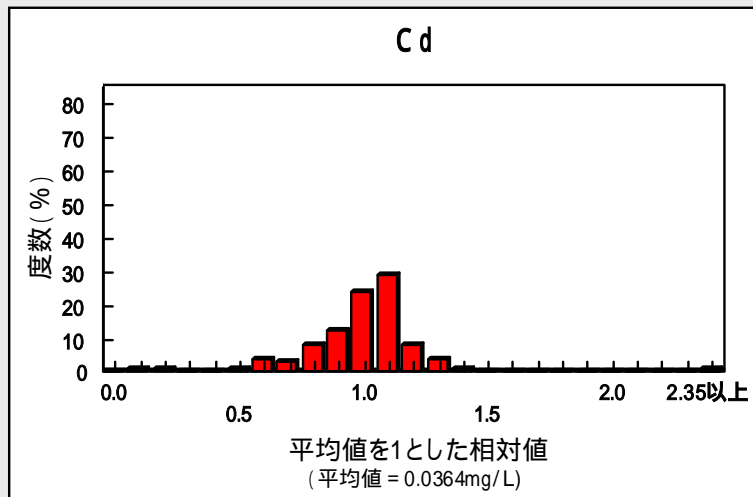
(室内精度)

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	396	0.00149	4.1	0	19.2	1.3
鉛	後	3	406	0.418	3.4	0	23.2	0.9
砒素	後	3	327	0.00202	5.2	0	25.0	1.6
カルシウム	後	3	322	143	2.5	0	17.6	0.7

(注1) \*:「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。

(注2) \*\*:分散分析の結果を示している。

# ヒストグラム



# 分析方法別回答数 ( C d )

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. フルム原子吸光法	102	0	0	0	2	2	
2. 電気加熱原子吸光法	57	0	1	0	1	2	
3. ICP発光分光分析法	167	0	1	5	1	7	
4. ICP質量分析法	83	0	0	1	1	2	
5. その他	0	-	-	-	-	0	
合計	409	0	2	6	5	13	

# 分析フロー (Cd & Pb)

## フレイム原子吸光法

### 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. 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)

# 分析フロー (Cd & Pb)

## 電気加熱原子吸光法

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)

# 分析フロー (Cd & Pb)

## ICP発光分光分析法

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)

# 分析フロー (Cd & Pb)

## ICP質量分析法

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)

# 外れ値の原因 (Cd)

マトリックスの影響を取り除く操作が行われなかったこと  
によるもの (7機関)  
小さい値 (7機関中6機関)

その他

前処理の問題 (1機関)  
検量線の作成ミス (2機関)  
検出下限の設定違い (1機関)  
報告ミス (1機関)  
不明 (1機関)



# 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
- ・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)
- ・超音波ネブライザーの使用 (ICP発光分光分析法)
- ・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 (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)
- ・使用した水の種類

# 室内測定精度に関する解析 (Cd)

CV (%)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 2未満	272	0.0369	0.00568	15.4
2. 2以上 5未満	91	0.0370	0.00749	20.2
3. 5以上10未満	25	0.0304	0.00924	30.4
4. 10以上	8	0.0314	0.0110	35.1

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

精度 : 1と2、1と3、1と4

# 分析方法別の解析 (Cd)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. フルム原子吸光法	100	0.0380	0.00492	12.9
2. 電気加熱原子吸光法	55	0.0363	0.00889	24.5
3. ICP発光分光分析法	160	0.0358	0.00704	19.6
4. ICP質量分析法	81	0.0356	0.00613	17.2
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

精度 : 1と2、1と3、1と4、2と3、2と4

# 準備操作 (溶媒抽出等の方法) (Cd)

溶媒抽出等の方法 *	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 溶媒抽出	128	0.0393	0.00384	9.8
2. イオン交換樹脂カラムによる分離	1	0.0363	-	-
3. その他 **	5	0.0320	0.00843	26.4
4. 実施しない	262	0.0350	0.00735	21.0

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 : 1と3、1と4

精度 : 1と3、1と4

注2) \* : 不明の場合には、「実施しない」に区分している。

注3) \*\* : キレート固相抽出4回答、不明1回答である。

# 溶媒抽出 (Cd)

溶媒抽出 *	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 実施する	63	0.0399	0.00379	9.5
2 実施しない	37	0.0347	0.00493	14.2
電気加熱原子吸光法				
1 実施する	12	0.0420	0.00553	13.2
2 実施しない	41	0.0347	0.00916	26.4
ICP発光分光分析法				
1 実施する	46	0.0378	0.00300	7.9
2 実施しない	110	0.0351	0.00798	22.7
ICP質量分析法				
1 実施する	7	0.0388	0.00241	6.2
2 実施しない	74	0.0353	0.00629	17.8

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 : フーラム原子吸光法 1 と 2、電気加熱原子吸光法 1 と 2、ICP 発光分光分析法 1 と 2

精度 : ICP 発光分光分析法 1 と 2、ICP 質量分析法 1 と 2

注 2 ) 検定は同じ方法間で行っている。

# 定量方法(Cd)

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	97 1 0	0.0380 0.0272 -	0.00483 - -	12.7 - -
電気加熱原子吸光法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	39 16 0	0.0341 0.0417 -	0.00922 0.00510 -	27.0 12.2 -
ICP発光分光分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	74 16 70	0.0333 0.0417 0.0371	0.00699 0.00645 0.00605	21.0 15.4 16.3
ICP質量分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	6 0 74	0.0262 - 0.0363	0.00121 - 0.00483	46.1 - 13.3

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: 電気加熱原子吸光法1と2、ICP発光分光分析法1と2、1と3、2と3  
ICP質量分析法1と3

精度: 電気加熱原子吸光法1と2、ICP質量分析法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。

# 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. フルム原子吸光法	132	0	0	0	0	0	
2. 電気加熱原子吸光法	23	0	0	2	0	2	
3. ICP発光分光分析法	190	0	0	8	2	10	
4. ICP質量分析法	74	0	0	1	0	1	
5. その他	0	-	-	-	-	0	
合計	419	0	0	11	2	13	

# 分析フロー (P b)

1. ルーム原子吸光法
2. 電気加熱原子吸光法
3. ICP発光分光分析法
4. ICP質量分析法

すべての方法とも、C d と同じ



# 外れ値の原因 ( P b )

外れ値 13 うち小さい値 1 1

- ・マトリックスの影響を取り除く操作が行われなかったことによるもの ( 6機関 )

- ・その他

- 装置の問題 ( 1機関 )

- 検量線の作成ミス ( 2機関 )

- 計算違い ( 1機関 )

- 報告ミス ( 1機関 )

- 不明 ( 2機関 )

# 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
- ・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、 I C P 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 )
- ・超音波ネブライザーの使用 ( I C P 発光分光分析法 )
- ・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、 I C P 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 ( フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、 I C P 発光分光分析法、 I C P 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 ( 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	337	12.3	1.15	9.3
2. 2以上 5未満	56	12.6	1.43	11.4
3. 5以上10未満	11	11.6	2.07	17.8
4. 10以上	2	12.8	-	-

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

# 分析方法別の解析 ( 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	132	12.2	1.43	11.8
2. 電気加熱原子吸光法	21	12.9	1.52	11.8
3. ICP発光分光分析法	180	12.2	1.15	9.4
4. ICP質量分析法	73	12.7	0.800	6.3
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2、1と4、2と3、3と4

精度 : 1と3、1と4、2と4、3と4

# 準備操作 (溶媒抽出等の方法) ( P b )

溶媒抽出等の方法 *	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 溶媒抽出	89	12.9	0.857	6.6
2. イオン交換樹脂カラムによる分離	1	12.7	-	-
3. その他	0	-	-	-
4. 実施しない	316	12.1	1.28	10.5

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 : 1と4

精度 : 1と4

注 2 ) \* : 不明の場合には、「実施しない」に区分している。

# 溶媒抽出 ( Pb )

溶媒抽出 *	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
フレイム原子吸光法				
1 実施する	55	12.9	0.923	7.1
2 実施しない	77	11.6	1.48	12.7
電気加熱原子吸光法				
1 実施する	3	13.8	2.21	16.1
2 実施しない	18	12.7	1.40	11.0
ICP発光分光分析法				
1 実施する	27	12.7	0.422	3.3
2 実施しない	152	12.1	1.21	10.0
ICP質量分析法				
1 実施する	4	13.1	0.528	4.0
2 実施しない	69	12.7	0.811	6.4

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 : フレイム原子吸光法 1 と 2、ICP 発光分光分析法 1 と 2

精度 : フレイム原子吸光法 1 と 2、ICP 発光分光分析法 1 と 2

注 2 ) 検定は同じ方法間で行っている。

# 定量方法 (Pb)

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	119 10 0	12.1 13.0 -	1.46 0.735 -	12.1 5.7 -
電気加熱原子吸光法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	13 8 0	12.3 13.7 -	1.19 1.69 -	9.6 12.4 -
ICP発光分光分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	82 14 83	11.8 12.9 12.5	1.24 0.739 0.958	10.5 5.7 7.7
ICP質量分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	3 1 68	12.8 13.0 12.7	0.40 - 0.82	3.1 - 6.5

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 : 電気加熱原子吸光法 1 と 2、ICP 発光分光分析法 1 と 2、1 と 3

精度 : フルム原子吸光法 1 と 2、ICP 発光分光分析法 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。

# まとめ (Cd & Pb)

マトリックス(カルシウム、ナトリウム、カリウム等)の濃度が高いため、マトリックスからの分離又はマトリックスの影響を取り除く操作が必要

- ・ **溶媒抽出**等の分離操作又は標準添加法の適用が望ましい  
(標準添加法では検量線の曲がりに注意)
- ・ 内標準法も有効な方法であるが、目的成分との濃度差が非常に大きい場合(特にCdの場合)十分な効果が得られない

準備段階で試料の状態を十分に把握し、必要な操作・条件を良く検討することが、分析の信頼性向上に必要



# 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				計	
		n	3	N D 等	Grubbs		
					小さな値		大きな値
1. シェルソチカハミト酸銀吸光光度法	4	0	1	0	0	1	
2. 水素化物発生原子吸光法	231	0	0	5	3	8	
3. 水素化物発生ICP発光分光分析法	79	0	0	4	3	7	
4. ICP質量分析法	37	0	0	2	7	9	
5. その他 ICP発光分光分析法	1	0	0	0	0	0	
6. 電気加熱原子吸光法	1	0	0	0	1	1	
合計	353	0	1	11	14	26	

# 分析フロー (As)

## ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法

<u>前処理</u>	試料の適量 ビーカー 硫酸3ml 硝酸5ml 加熱 硫酸の白煙を発生するまで 少量の水でビーカーの壁を洗浄 加熱 硫酸の白煙発生まで 少量の水 加熱 硫酸の白煙発生まで 水 水素化物発生瓶へ
<u>予備還元</u>	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
<u>測定</u>	亜鉛3g 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

# 分析フロー (As)

<u>前処理</u>	試料の適量 ビーカー <u>水素化物発生原子吸光法</u> 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 水10ml 塩酸(1+1)3ml
<u>予備還元</u>	よう化カリウム溶液(200g/l)2ml 放置 30分間 (試験溶液)
<u>測定</u>	テトリドロほう酸ナトリウム溶液(10g/l)、塩酸(1mol/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原子吸光分析装置に導入

# 分析フロー (As)

前処理 試料の適量 ビーカー 水素化物発生 ICP 発光分光分析法

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

水10ml  
塩酸(1+1)3ml

予備還元 よう化カリウム溶液(200g/l)2ml

放置 30分間

(試験溶液)

測定 トレトドメほう酸ナトリウム溶液(10g/l)、塩酸(1mol/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

# 分析フロー (As)

## ICP質量分析法

### 前処理

試料の適量 ビーカー

- |                |                  |
|----------------|------------------|
| 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     |

定容とする (試験溶液)

### 測定

定量 (試験溶液を直接測定、試験溶液を希釈して測定)

- |              |  |
|--------------|--|
| ・ スペクトル干渉の補正 | 補正式による補正   |
| ・ スペクトル干渉の低減 | 二重収束形の質量分析計による測定<br>コリジョン・リアクションセルの使用<br>水素化物発生による測定 |

# 外れ値の原因 (As)

水素化物発生原子吸光法

高値 3件

- ・ 前処理に使用した過マンガン酸カリウムの汚染など
- ・ 希釈倍率を大きくとりすぎて検出下限近くで分析 など

低値 5件

- ・ 予備還元が不適切
- ・ 前処理時の硝酸の除去が不完全 など

水素化物発生ICP発光分光分析法

高値 3件

- ・ 予備還元する際よう化カリウムは添加したが塩酸を添加し忘れ
- ・ mg/Lと $\mu\text{g/L}$ の単位の間違い
- ・ 希釈倍率の計算間違い

低値 4件

- ・ 予備還元剤に臭化カリウムを使用
- ・ 希釈倍率の間違い 3件

# 外れ値の原因 (As)

## ICP質量分析法

高値側 7件

- ・ コリジョン・リアクションセルの条件設定が不適切 1件
- ・ 補正式を用いていないためスペクトル干渉が補正できていないもの 4件
- ・ 補正式を用いているがスペクトル干渉の補正が不十分なもの 1件
- ・ 希釈倍率の間違い 1件

低値側 2件

- ・ 希釈倍率が低く、内標準法を使用していないために、マトリックス干渉を受けて感度が低下

## 電気加熱原子吸光法

高値側 1件

- ・ 共存成分の影響

## ICP質量分析法 (As)

### スペクトル干渉を補正する方法の例

### ArClの干渉補正

#### 35Clと37Clの同位体比が一定であることを利用した補正式

$$1.0000 \times 75M - (35\text{Cl存在度}/37\text{Cl存在度}) \times \text{MDF}75/77 \times 77M$$

ここに、MDF75/77 : m/z 75と77に対する質量差別効果の係数

75M : m/z 75における試料の指示値

77M : m/z 77における試料の指示値

なお、MDF75/77は装置、測定条件等により異なるため、試料に含まれる塩素濃度と同程度の塩酸又は塩化物のみを含む水溶液を用いて、試料測定の前又は後に求めておく。塩酸又は塩化物のみを含む水溶液の測定で、m/z 75とm/z 77の指示値の比をとると、(35Cl存在度/37Cl存在度) × MDF75/77の積の値を求めることができる。この値を用いて、試料測定時の試料の指示値を補正する。

補正式を用いた砒素の補正では、補正量が測定値の50%以内に限る。



## ICP質量分析法 (As)

### スペクトル干渉を補正する方法の例

#### セレン濃度が高い試料に対しての補正式

$$1.0000 \times 75M - (35Cl \text{ 存在度} / 37Cl \text{ 存在度}) \times MDF_{75/77} \times [77M - (77Se \text{ 存在度} / 78Se \text{ 存在度}) \times MDF_{77/78} \times 78M]$$

又は

$$1.0000 \times 75M - (35Cl \text{ 存在度} / 37Cl \text{ 存在度}) \times MDF_{75/77} \times [77M - (77Se \text{ 存在度} / 82Se \text{ 存在度}) \times MDF_{77/82} \times 82M]$$

ここに、 $MDF_{75/77}$  : m/z 75と77に対する質量差別効果の係数

$MDF_{77/78}$  : m/z 77と78に対する質量差別効果の係数

$MDF_{77/82}$  : m/z 77と82に対する質量差別効果の係数

75M : m/z 75における試料の指示値

77M : m/z 77における試料の指示値

78M : m/z 78における試料の指示値

82M : m/z 82における試料の指示値

補正式を用いた砒素の補正では、補正量が測定値の50%以内に限る。

# 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
- ・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  
(水素化物発生原子吸光法、水素化物発生 I C P 発光分光分析法)
- ・還元剤の種類 (水素化物発生原子吸光法、水素化物発生 I C P 発光分光分析法)
- ・バックグラウンド補正  
(水素化物発生原子吸光法、水素化物発生 I C P 発光分光分析法)
- ・空試験と試料の指示値の比  
(水素化物発生原子吸光法、水素化物発生 I C P 発光分光分析法)
- ・試料と標準液の最高濃度の指示値の比  
(水素化物発生原子吸光法、水素化物発生 I C P 発光分光分析法)
- ・定量方法  
(水素化物発生原子吸光法、水素化物発生 I C P 発光分光分析法)
- ・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/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 2未満	208	0.0399	0.00433	10.9
2. 2以上 5未満	93	0.0385	0.00564	14.7
3. 5以上10未満	19	0.0359	0.00804	22.4
4. 10以上	7	0.0385	0.00910	23.6

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

精度 : 1と2、1と3、1と4、2と3、2と4

# 分析方法別の解析 ( A s )

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. ジェルシリカ加ハミド酸銀吸光度法	3	0.0360	0.00398	11.0
2. 水素化物発生原子吸光法	223	0.0391	0.00557	14.2
3. 水素化物発生ICP発光分光分析法	72	0.0389	0.00439	11.3
4. ICP質量分析法	28	0.0409	0.00388	9.5
5. その他 ICP発光分光分析法	1	0.0413	-	-
6. 電気加熱原子吸光法	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、3と4

精度 : 2と3、2と4

# 予備還元等に用いた試薬 (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 %
<b>水素化物発生原子吸光法</b>				
1. よう化カリウム、塩化すず( )、鉄( )溶液	0	-	-	-
2. よう化カリウム、塩化すず( )	0	-	-	-
3. よう化カリウム、臭化カリウム	1	0.0465	-	-
4. よう化カリウム、アスコルビン酸	19	0.0409	0.00305	7.5
5. よう化カリウム	197	0.0389	0.00578	14.9
6. 臭化カリウム	0	-	-	-
7. 亜硫酸水素ナトリウム	1	0.0335	-	-
8. なし	5	0.0400	0.00175	4.4
<b>水素化物発生ICP発光分光分析法</b>				
1. よう化カリウム、塩化すず( )、鉄( )溶液	0	-	-	-
2. よう化カリウム、塩化すず( )	1	0.0402	-	-
3. よう化カリウム、臭化カリウム	0	-	-	-
4. よう化カリウム、アスコルビン酸	11	0.0399	0.00379	9.5
5. よう化カリウム	52	0.0387	0.00476	12.3
6. 臭化カリウム	8	0.0387	0.00274	7.1
7. 亜硫酸水素ナトリウム	0	-	-	-
8. なし	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: 4と5、5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。

# 分析方法別回答数 ( C a )

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. トレ-ト滴定法	15	0	0	0	0	0	
2. フル-ム原子吸光法	127	0	0	3	8	11	
3. ICP発光分光分析法	164	0	0	2	1	3	
4. ｲﾝｸﾞﾙｰﾌﾞ法	26	0	0	0	0	0	
5. その他 ICP質量分析法	4	0	0	0	0	0	
合計	336	0	0	5	9	14	

# 分析フロー (Ca)

## キレート滴定法

試料の適量

水

50mLとする

水酸化カリウム溶液4mL

放置 5分間

シアン化カリウム溶液0.5mL

塩化ビト 0.5mL

指示薬 (HSNN溶液) 5、6滴

10mmol/L EDTA溶液で滴定 溶液の色が赤紫から青になるまで

# 分析フロー (Ca)

## フレイム原子吸光法

試料の適量

塩酸 (1+1) 2mL

水

100mLとする

10mLを分取

ランタン ( ) 溶液1mL

定量



# 分析フロー (Ca)

## ICP発光分光分析法

試料の適量

塩酸 (1+1) 約0.1mol/Lとなるように添加

水

100mLとする

定量

(絶対検量線法又は内標準法)

# 分析フロー (Ca)

イオンクロマトグラフ法

試料

(水で希釈)

定容とする(試験溶液)

定量

# 外れ値の原因 (Ca)

## フレイム原子吸光法

高値 8件

- ・ 希釈方法が不適切であったもの 2件
- ・ 標準液の劣化 1件
- ・ 試料と検量線の酸濃度の不一致 4件
- ・ 空試験値が大きく、高濃度試料導入後のメモリー効果 1件

低値 3件

- ・ 報告時に桁数を間違えたもの 1件
- ・ 試料採取量の間違い 1件
- ・ 不明 1件

## ICP発光分光分析法

高値 1件

- ・ 検量線が直線性が確保できていない範囲  
標準添加法

低値 2件

- ・ 単位をmg/Lとすべきところをg/Lとしたもの 1件
- ・ 希釈倍率を計算に入れなかったもの 1件

# 要因別の解析 (Ca)

## 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**
- ・ 前処理方法  
(フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法、イオンクロマトグラフ法)
- ・ バックグラウンド補正  
(フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法)
- ・ フレイムの種類 (フレイム原子吸光法)
- ・ ランタン溶液の添加 (フレイム原子吸光法)
- ・ 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  
(フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法、イオンクロマトグラフ法)
- ・ 使用した水の種類

# 分析方法別の解析 (Ca)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. トレット滴定法	15	5530	154	2.8
2. フルム原子吸光法	116	5640	259	4.6
3. ICP発光分光分析法	161	5610	258	4.6
4. イオンクロマトグラフィー法	26	5660	164	2.9
5. その他 ICP質量分析法	4	5700	331	5.8

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 : 1と4

精度 : 1と2、1と3、1と5、2と4、4と5