

# 平成28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)試料  
(重金属類の分析)

平成29年2月22日 福岡  
平成29年3月 1日 大阪  
平成29年3月 9日 東京

# 概要

# 調査対象

- 基本精度管理調査  
3回の併行測定
- 分析対象項目  
溶出試験：鉛（Pb）  
六価クロム（Cr(VI)）  
銅（Cu）  
亜鉛（Zn）
- 共通試料1  
廃棄物（ばいじん）試料

# 試料

- 廃棄物焼却施設においてばいじんを採取
- 試料の調製
  - 50°C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を集める
  - 混合・均質化
- 500 mLのポリエチレン製の瓶に約160 g入れる
- 参加機関へは瓶を1個送付

# 分析方法(推奨方法)

## 鉛(Pb)、六価クロム(Cr(VI))

「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)

## 銅(Cu)、亜鉛(Zn)

鉛(Pb)と同様に「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に  
従って検液(溶出液)を調製

JIS K 0102 に定める方法で分析  
(「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)

## 検液(溶出液)の作成

### 1. 試料液の調製及び溶出操作

試験液	ばいじん試料(単位g)と溶媒(純水)(単位mL)とを重量体積比10%の割合で混合し、かつ、その混合液が500 mL以上となるようにしたものとする。
溶出	常温(おおむね20℃)、常圧(おおむね1気圧)で振とう機(あらかじめ振とう回数を約200回/分に、振とう幅を4 cm以上5 cm以下に調整したもの)を用いて、6時間連続振とうする。振とう方向は <u>水平に振とうする</u> 。

### 2. 遠心分離

試料液を3000重力加速度(3000G)で20分間遠心分離

### 3. ろ過

孔径1  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター(MF)

### 4. ろ液から検定に必要な量を正確に計り取る(検液)

下線部は、「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)」が平成25年に改定された際の改定事項を示す。

検液(溶出液)の分析……次のページ

# 分析方法(推奨方法)

分析方法	鉛	六価クロム	銅	亜鉛
ジフェニルカルバジド吸光光度法		○		
ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度法			○1	
フレイム原子吸光法	○	○	○1	○1
電気加熱原子吸光法	○	○	○1	○1
ICP発光分光分析法	○	○	○1	○1
ICP質量分析法	○	○	○1	○1
流れ分析法		○1		

(注)○:「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に規定する方法

○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（廃棄物（ばいじん）試料）

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %
		n≠3	ND等	Grubbs	室内変動	計	
溶出試験：鉛	344	0	0	5	3	8	2.3
溶出試験：六価クロム	210	0	37	0	1	38	18.1
溶出試験：銅	293	0	16	10	1	27	9.2
溶出試験：亜鉛	329	0	0	1	1	2	0.6

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

# 棄却限界値と平均値

分析項目	Grubbsの検定		室内変動	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 (%)	外れ値等棄却 後の平均値 (mg/L)
溶出試験：鉛	4.97	18.8	15.5	11.9
溶出試験：六価クロム	0	0.513	50.8	0.183
溶出試験：銅	0	0.0660	28.2	0.0323
溶出試験：亜鉛	0.0940	7.28	26.0	3.69

# 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 %			
溶出試験： 鉛	前	344	11.7	2.22	19.0	0.0101	15.7	12.1
	後	336	11.9	1.85	15.5	5.56	15.7	12.1
溶出試験： 六価クロム	前	173	0.183	0.0928	50.8	0.00174	0.456	0.184
	後	172	0.183	0.0927	50.5	0.00174	0.456	0.187
溶出試験： 銅	前	277	0.132	1.61	1220	0.00940	26.9	0.0320
	後	266	0.0324	0.00905	27.9	0.00940	0.0635	0.0317
溶出試験： 亜鉛	前	329	3.70	0.983	26.6	0.121	7.61	3.80
	後	327	3.69	0.958	25.9	0.121	6.78	3.80

# 室内精度等

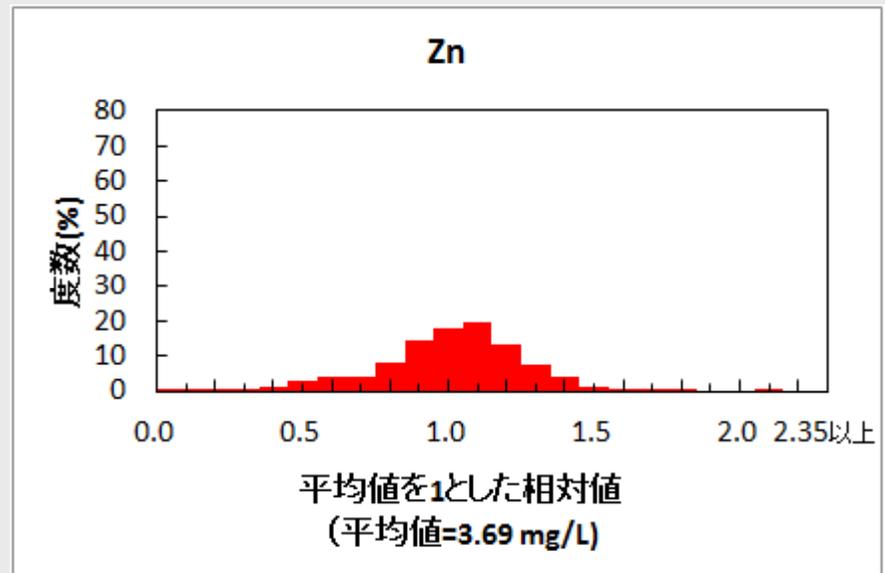
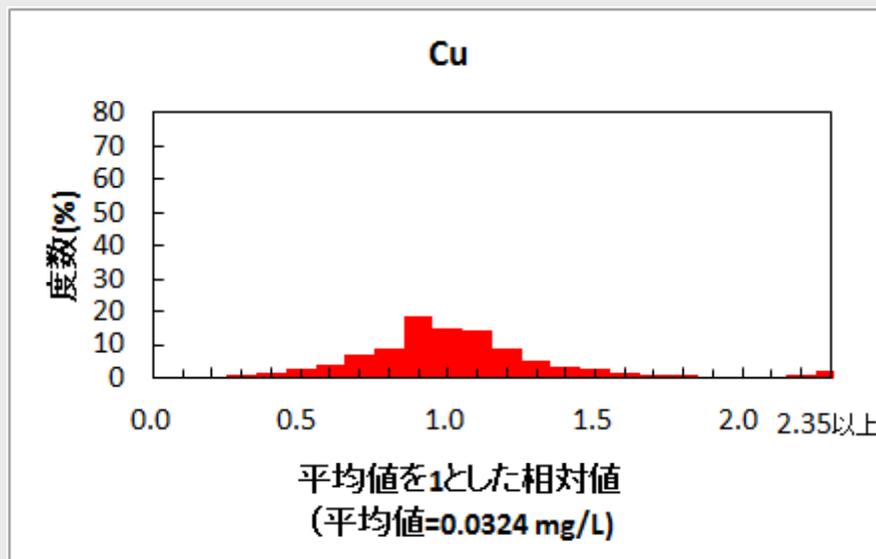
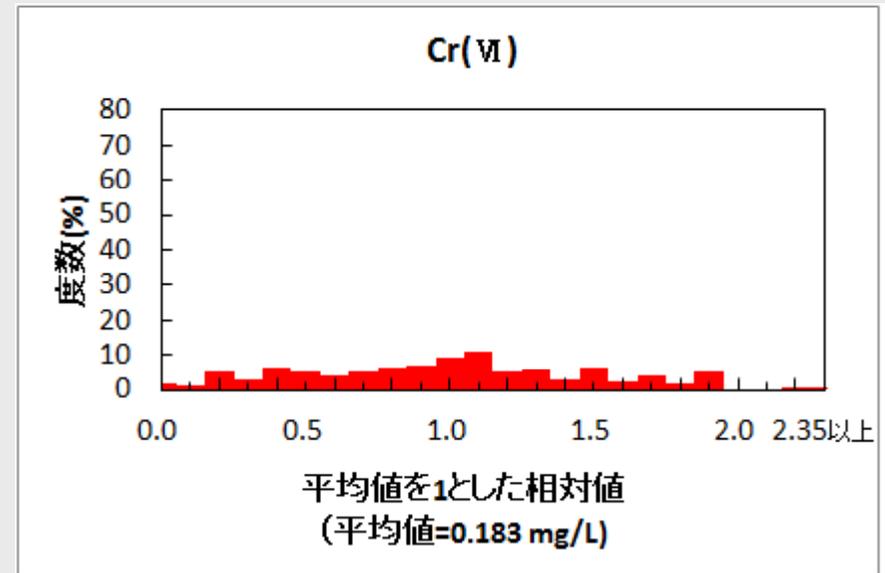
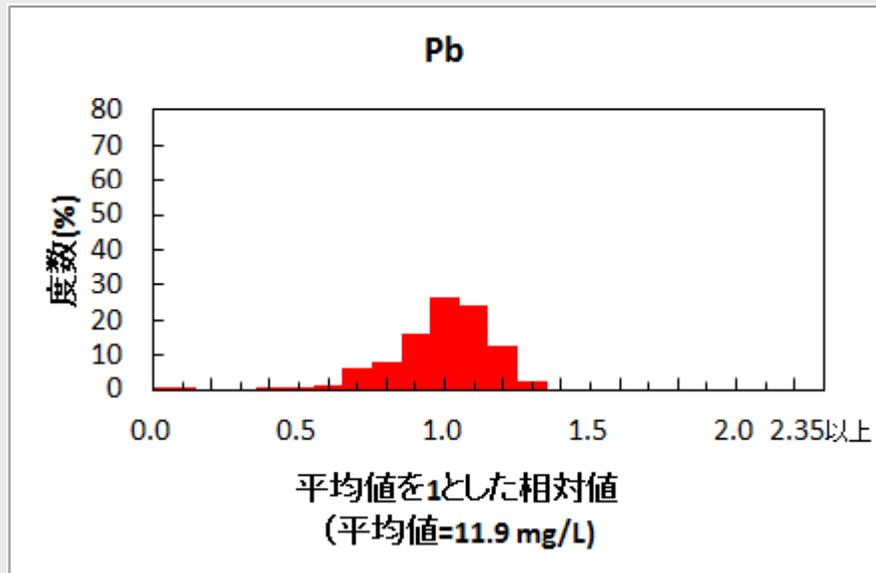
(室内精度)

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
溶出試験：鉛	後	3	336	0.374	3.1	0	13.8	1.7
溶出試験：六価クロム	後	3	172	0.0169	9.2	0	39.4	4.4
溶出試験：銅	後	3	266	0.00212	6.5	0	28.0	3.6
溶出試験：亜鉛	後	3	327	0.198	5.4	0.1	22.0	3.1

(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



**鉛、銅、亜鉛  
(溶出試験)  
の結果**

# 検液の分析方法(鉛、銅、亜鉛)

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

検液(溶出液)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     |



準備操作(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
3. キレート樹脂を用いた固相抽出



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、標準添加法、内標準法)

(原子吸光法(フレイム、電気加熱)、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法)

# 検液の分析方法(銅)

## ジエチルジチオカルバミド酸吸光度法

検液(溶出液)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)



←クエン酸水素ニアンモニウム溶液、EDTA溶液、アンモニア水  
pH9にする



←DDTC溶液、酢酸ブチル

抽出



酢酸ブチル層



定量

(試験溶液を直接測定、試験溶液を希釈して測定)

(吸光度を測定)

# 分析方法別回答数 (鉛)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. フレーム原子吸光法	71	0	0	0	0	0	0
2. 電気加熱原子吸光法	4	0	0	1	0	0	1
3. ICP発光分光分析法	151	0	0	3	0	2	5
4. ICP質量分析法	118	0	0	1	0	1	2
5. その他	0	0	0	0	0	0	0
合計	344	0	0	5	0	3	8

# 分析方法別回答数 (銅)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. ジエチルジチオカルバミド酸 吸光光度法	1	0	0	0	0	0	0
2. フレーム原子吸光法	30	0	6	0	0	0	6
3. 電気加熱原子吸光法	17	0	0	0	1	0	1
4. ICP発光分光分析法	133	0	6	0	8	1	15
5. ICP質量分析法	112	0	4	0	1	0	5
6. その他	0	0	0	0	0	0	0
合計	293	0	16	0	10	1	27

# 分析方法別回答数 (亜鉛)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. フレーム原子吸光法	66	0	0	0	0	0	0
2. 電気加熱原子吸光法	1	0	0	0	0	0	0
3. ICP発光分光分析法	158	0	0	0	1	1	2
4. ICP質量分析法	104	0	0	0	0	0	0
5. その他	0	0	0	0	0	0	0
合計	329	0	0	0	1	1	2

# 外れ値の原因(鉛)

## ○Grubbsで小さい値 6回答

### 検液(溶出液)の作成

- ・不適切なろ紙の使用 1回答

### 検液の分析方法

- ・共存物質の影響を取り除く操作を行わなかったことによるもの 1回答
- ・定量操作時の誤り 2回答

### その他

- ・単位の取り違い 1回答 など

## ○室内変動が大きい 3回答

### 検液(溶出液)の作成

- ・容器の置き方が統一しておらず溶出不足の可能性 1回答

### 検液の分析方法

- ・計量ミス等の可能性 1回答

### その他

- ・不明 1回答

# 外れ値の原因(銅)

## ○ND等 37回答

### ・フレーム原子吸光法 6回答

過去のデータ等から設定した高い下限値の使用(実際の定量下限は低い可能性あり)  
溶媒抽出など濃縮操作を行わない

### ・ICP発光分光分析法 6回答

過去のデータ等から設定した高い下限値の使用(実際の定量下限は低い可能性あり)  
高い倍率で希釈操作を行い定量下限が上がったため

### ・ICP質量分析法 4回答

過去のデータ等から設定した高い下限値の使用(実際の定量下限は低い可能性あり)  
汚染により空試験値の値が高いため

## ○Grubbsで大きい値 10回答

### ・電気加熱原子吸光法 1回答

不明

### ・ICP発光分光分析法 8回答

共存物質による測定影響が大きい(定量下限値が高いため)

### ・ICP質量分析法 1回答

検量線(標準液及び検量線範囲)の不備の可能性

# 外れ値の原因(亜鉛)

○Grubbsで大きい値 1回答

- ・標準液の調製ミス或いは濃度の入力ミス

○室内変動が大きい 1回答

- ・溶出条件を統一していなかったこと

# 要因別の解析(鉛、銅、亜鉛)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

下線の要因について次ページ以降に例示

## ○分析全般

- ・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:重金属類分析の経験(廃棄物、土壌、環境水・地下水等) (Pb、Zn)
- ・室内測定精度(CV%) (Pb、Zn)

## ○検液(溶出液)の作成

- ・分析担当者以外の分析結果の確認
- ・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
- ・試験液の調製:容器の種類、試料量(Zn)、溶媒(水)の種類(Zn)、  
溶媒と容器の容量の比
- ・試料液調製後の放置時間(Pb、Cu、Zn)
- ・溶出操作 : 容器の置き方／振とう方法(Pb)、振とう回数(Cu)、振とう幅、振とう時間
- ・振とう後の放置時間(Pb、Zn)
- ・ろ過等 : 方法(遠心分離とろ過)(Cu)、遠心分離の回転(Pb、Cu、Zn)、  
遠心分離の時間、ろ紙の種類  
ろ紙:材質、メーカー、孔径、ろ過の方法、作成したろ液と溶媒の比(Zn)
- ・溶出液の作成から検定までの時間(Pb、Cu、Zn)
- ・溶出液の保存 保存処理(Zn)、保存状況

# 要因別の解析(鉛、銅、亜鉛)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

## ○検定の方法(検液中の鉛の分析方法)

- ・分析担当者以外の分析結果の確認
- ・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 (Zn)
- ・分析方法 (Pb、Cu)
- ・分析方法別の前処理: 方法 (Cu)、用いた試料量(溶出液の量) (Pb、Zn)
- ・分析方法別の準備操作(溶媒抽出等) (Pb)  
: 実施 (Pb)、溶媒抽出の溶媒種類 (Pb、Zn)、溶媒抽出のキレートの種類、固相抽出のキレート樹脂の種類1、固相抽出のキレート樹脂の種類2
- ・分析方法別の試料の希釈 (Pb、Cu)
- ・試料の注入方法、モディファイアーの使用 (Cu) (電気加熱原子吸光法)
- ・フレイム(フレイム原子吸光法)
- ・発光部: 光観測方式、分光部 (Pb)、検出部 (Zn) (ICP発光分光分析法)
- ・超音波ネブライザーの使用 (Zn) (ICP発光分光分析法、ICP質量分析法)
- ・コリジョンリアクションセルによる補正: 実施 (Pb、Cu)、使用するガスの種類及び流量 (Pb)、水素化物発生による補正 (ICP質量分析法)
- ・分析方法別のバックグラウンド補正等
- ・分析方法別の定量方法及び内標準物質の種類 (Pb、Cu、Zn)
- ・分析方法別の空試験と試料の指示値の比 (Cu)
- ・分析方法別の試料と標準液の最高濃度の指示値の比 (Pb、Cu)

# 溶出操作(溶媒(水)の種類) に関する解析(亜鉛)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

例：亜鉛

溶媒の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 蒸留水	80	3.73	0.966	25.9
2. イオン交換水	68	3.83	0.903	23.6
3. 超純水	156	3.55	0.886	25.0
4. その他 (RO水)	5	4.95	1.13	22.8
5. その他 (純水)	4	3.78	0.0839	22.2
6. その他 (精製水)	5	3.47	1.936	55.7
7. その他 (RO+イオン交換水)	2	5.29	-	-
8. その他 (RO+EDI水)	2	4.70	-	-
9. その他 (RO+UV処理水)	1	5.25	-	-
10. その他 (Elix水)	1	3.17	-	-

(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 (危険率5%)

平均値 : 1と4、3と4

精度 : 3と6

# 溶出操作(容器の置き方/振とう方法) に関する解析(鉛)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

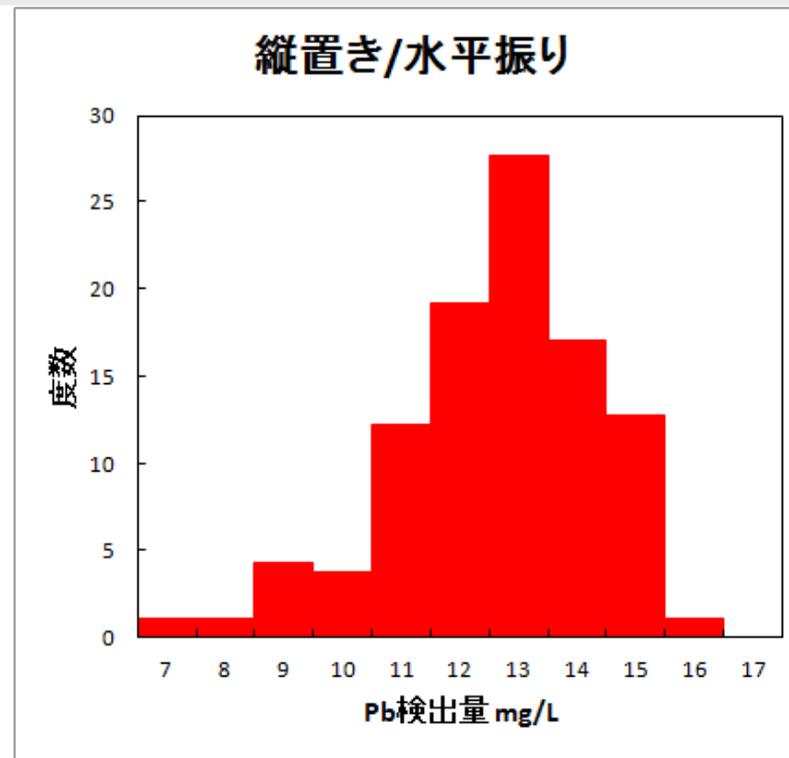
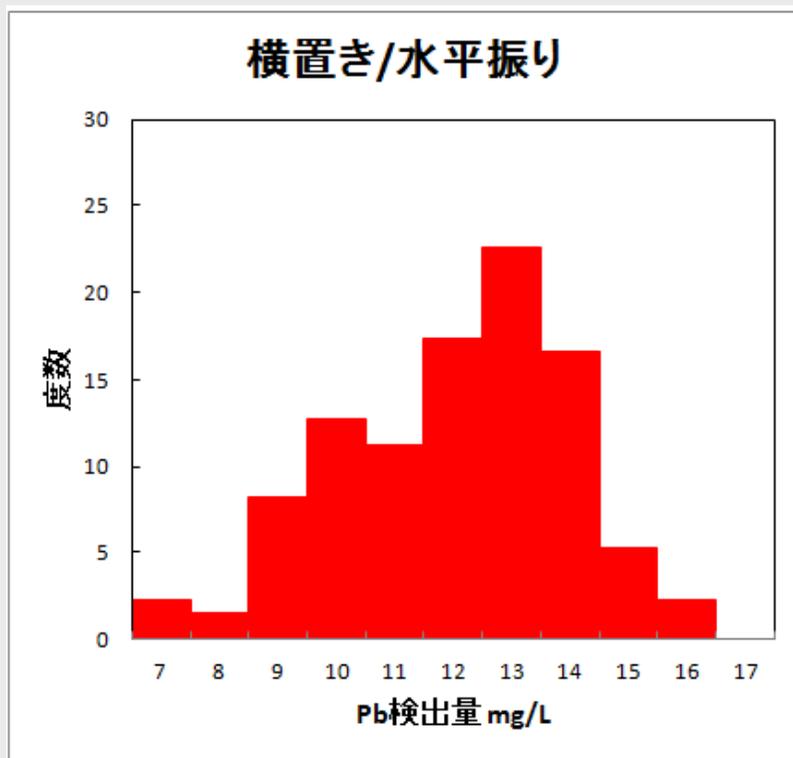
例：鉛

容器の置き方/振とう方法	回答数	平均値 (mg/L)	空間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 横置き／水平	137	11.5	1.96	16.9
2. 縦置き／水平	191	12.1	1.73	14.3
3. その他(垂直)	3	12.5	2.77	22.1
4. その他(斜め)	2	11.6	-	-
5. その他(不明)	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(危険率5%)

平均値：1と2

# 溶出操作(振とう)時の容器の置き方別のヒストグラム(鉛)



※メンブランフィルター使用の回答に限る

# 溶出操作(方法(遠心分離とろ過)) に関する解析(銅)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

例：銅

ろ過等の方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 遠心分離とろ過	241	0.0329	0.00910	27.7
2. ろ過	23	0.0274	0.00736	26.9
3. 遠心分離	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(危険率5%)。

平均値：1と2

# 溶出操作(ろ過等(遠心分離の回転)) に関する解析(鉛、銅、亜鉛)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

例：鉛

遠心分離の回転 (G)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 2500 未満	44	11.2	1.86	16.6
2. 2500 以上 3500 未満	240	12.0	1.89	15.8
3. 3500 以上 (最大30000)	7	12.7	0.93	7.3

(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(危険率5%)。

平均値：1と2

例：銅

遠心分離の回転 (G)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 2500 未満	35	0.0295	0.00753	25.5
2. 2500 以上 3500 未満	190	0.0334	0.00921	27.6
3. 3500 以上 (最大30000)	7	0.0383	0.00935	24.4

(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(危険率5%)。

平均値：1と2、1と3

亜鉛についても同様の傾向が見られた

# 溶出操作(試料液調製後の放置時間) に関する解析(鉛、銅、亜鉛)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

## 例：鉛

試料液調製後の放置時間 (時間)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0 (直ちに振とう)	261	12.2	1.67	13.7
2. 0 以上 6 未満	35	10.9	2.16	19.9
3. 6 以上 12 未満	36	10.5	1.78	16.9
4. 12 以上 (最大16)	2	10.0	-	-

(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(危険率5%)

平均値：1と2、1と3

## 例：亜鉛

試料液調製後の放置時間 (時間)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0 (直ちに振とう)	255	3.88	0.881	22.7
2. 0 以上 6 未満	34	3.35	0.870	26.0
3. 6 以上 12 未満	34	2.75	0.950	34.5
4. 12 以上 (最大57)	3	2.82	0.712	25.2

(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(危険率5%)。

平均値：1と2、1と3、2と3

銅についても同様の傾向が見られた

# 溶出操作（振とう後の放置時間） に関する解析（鉛、銅、亜鉛）

外れ値等を棄却後の解析（分析結果に影響のあった要因の例）

例：鉛

振とう後の放置時間（時間）	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0（直ちにろ過等）	154	12.0	1.72	14.3
2. 0 以上 6 未満	157	12.0	1.77	14.7
3. 6 以上 12 未満	21	9.5	1.90	19.9
4. 12 以上（最大16）	4	12.7	1.34	10.6

（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（危険率5%）

平均値：1と3、2と3、3と4

例：亜鉛

振とう後の放置時間（時間）	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0（直ちにろ過等）	150	3.88	0.809	20.8
2. 0 以上 6 未満	147	3.72	0.940	25.3
3. 6 以上 12 未満	21	2.64	0.872	33.0
4. 12 以上（最大40）	7	2.35	1.56	66.3

（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（危険率5%）

平均値：1と3、1と4、2と3、2と4

精度：1と4

銅についても同様の傾向が見られた

# 溶出操作（溶出液の作成から検定までの時間）に関する解析（鉛、銅、亜鉛）

外れ値等を棄却後の解析（分析結果に影響のあった要因の例）

## 例：銅

溶出液の作成から検定までの時間（時間）	回答数	平均値（mg/L）	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0（直ちに分析）	57	0.0346	0.00661	19.1
2. 0以上 6未満	29	0.0328	0.00992	30.2
3. 6以上 12未満	0	-	-	-
4. 12以上（最大576）	177	0.0316	0.00957	30.3

（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（危険率5%）。

精度：1と2、1と4

## 例：亜鉛

溶出液の作成から検定までの時間（時間）	回答数	平均値（mg/L）	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0（直ちに分析）	77	3.79	0.824	21.7
2. 0以上 6未満	34	3.48	1.35	38.8
3. 6以上 12未満	0	-	-	-
4. 12以上（最大576）	211	3.70	0.927	25.1

（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（危険率5%）。

精度：1と2、2と4

鉛についても同様の傾向が見られた

# 分析操作(分析方法)に関する解析(鉛)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

例：鉛

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	71	11.8	1.98	16.8
2. 電気加熱原子吸光法	3	14.5	0.69	4.8
3. ICP発光分光分析法	146	11.6	1.83	15.7
4. ICP質量分析法	116	12.2	1.72	14.2
5. その他	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(危険率5%)。

平均値：2と3

# 分析操作(分析方法別の準備操作 (溶媒抽出等))に関する解析(鉛)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

例：鉛

準備操作(溶媒抽出等)の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
<b>フレイム原子吸光法</b>				
1. 溶媒抽出	27	12.3	1.65	13.5
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	4	13.6	0.775	5.7
3. 実施しない	26	11.0	2.13	19.2
<b>電気加熱原子吸光法</b>				
1. 溶媒抽出	0	-	-	-
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	0	-	-	-
3. 実施しない	2	14.3	-	-
<b>ICP発光分光分析法</b>				
1. 溶媒抽出	22	11.9	1.99	16.7
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	7	11.1	1.63	14.6
3. 実施しない	66	11.7	1.69	14.4
<b>ICP質量分析法</b>				
1. 溶媒抽出	3	12.0	2.06	17.2
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	2	12.5	-	-
3. 実施しない	53	11.9	0.88	15.7

(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(危険率5%)。

平均値：フレイム原子吸光法の2と3

(注2)検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

# 分析操作(分析方法別の試験溶液の希釈)に関する解析(鉛)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

例：鉛

希釈	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
<b>フレイム原子吸光法</b>				
1. 1 (希釈なし)	20	12.2	2.01	16.4
2. 1 ~ 5 未満	8	10.9	1.33	12.2
3. 5 以上	43	11.7	2.04	17.4
<b>電気加熱原子吸光法</b>				
1. 1 (希釈なし)	0	-	-	-
2. 1 ~ 5 未満	1	14.9	-	-
3. 5 以上	2	14.3	-	-
<b>ICP発光分光分析法</b>				
1. 1 (希釈なし)	28	10.8	2.32	21.5
2. 1 ~ 5 未満	4	11.0	1.55	14.1
3. 5 以上	114	11.9	1.64	13.8
<b>ICP質量分析法</b>				
1. 1 (希釈なし)	4	11.1	3.13	28.2
2. 1 ~ 5 未満	0	-	-	-
3. 5 以上	111	12.2	1.67	13.7

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

平均値：ICP発光分光分析法の1と3

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、同じ分析方法内の水準間で行っている。

# 分析操作(定量方法)に関する解析(鉛)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

例：鉛

定量方法	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. 絶対検量線	69	11.7	1.97	16.8
2. 標準添加	2	13.9	-	-
3. 内標準	0	-	-	-
電気加熱原子吸光法				
1. 絶対検量線	1	14.9	-	-
2. 標準添加	2	14.3	-	-
3. 内標準	0	-	-	-
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	36	10.6	2.00	18.8
2. 標準添加	11	12.4	1.96	15.8
3. 内標準	96	11.9	1.59	13.3
ICP質量分析法				
1. 絶対検量線	2	12.9	-	-
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	114	12.2	1.74	14.3

(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(危険率5%)。

平均値：ICP発光分光分析法の1と2

(注2) 検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

# 過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(鉛)

例：鉛

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、調製濃度)
				S. D.	CV %	
8年度	ばいじん	445	7.78	2.96	38.1	mg/L、純水溶出
		425	18.9	10.8	57.0	mg/L、酸抽出(1 mol/L硝酸)
20年度	ばいじん溶出液	406	12.3	1.24	10.0	mg/L、純水で溶出した溶液に硝酸を加えてpH1.0に調整
21年度	ばいじん	374	10.4	1.49	14.3	mg/L、純水溶出
28年度	ばいじん	336	11.9	1.85	15.5	mg/L、純水溶出

# 過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(銅)

例：銅

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、調製濃度等)
				S. D.	CV%	
8年度	ばいじん	311	2.13	1.21	56.7	mg/L 0.1N硝酸による溶出試験
		321	0.0821	0.0436	53.1	mg/L、溶出試験
21年度	ばいじん	313	0.0506	0.0188	37.1	mg/L、溶出試験 (用いられた分析方法(棄却前)) ジエチルジチオカルバミド 酸吸光光度法 0回答 フレイム原子吸光法 63回答 電気加熱原子吸光法 49回答 ICP発光分光分析法 162回答 ICP質量分析法 55回答
28年度	ばいじん	266	0.0324	0.00905	27.9	mg/L、溶出試験 (用いられた分析方法(棄却前)) ジエチルジチオカルバミド 酸吸光光度法 1回答 フレイム原子吸光法 30回答 電気加熱原子吸光法 17回答 ICP発光分光分析法 133回答 ICP質量分析法 112回答

# 過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(亜鉛)

例：亜鉛

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、 調製濃度等)
				S. D.	CV%	
7年度	工場跡地土壌	288	4.62	1.37	29.7	mg/L、溶出試験
8年度	ばいじん	301	4.43	1.65	37.2	mg/L、溶出試験
28年度	ばいじん	327	3.69	0.958	25.9	mg/L、溶出試験

# 報告書からの留意点等(鉛、銅、亜鉛)

## ○溶出操作時の留意点

\* 規定(下記等)を順守する

▪ 試料液の調製

試料gと水mLとを重量体積比10%の割合で混合、混合液は500 mL以上

▪ 振とう

回数約200回/分、幅4~5cm、6時間連続、水平に振とう

▪ ろ過等

3000Gで20分間遠心分離後、孔径1 $\mu$ mのメンブランフィルターを用いてろ過

\* 操作をなるべく速やかに行う

▪ 特に放置時間を短く

試料液の調製から振とうまで

振とう後からろ過等まで

溶出液の調製から分析まで

# 報告書からの留意点等(鉛、銅、亜鉛)

## ○分析操作時の留意点

### ・高塩濃度試料に対しての留意点

(鉛、亜鉛などのそれ自体が比較的濃度の高い場合)

#### \* フレーム原子吸光法

- ・共存物質からの分離操作を行う。

#### \* ICP発光分光分析法

- ・共存物質からの分離操作を行う。
- ・共存成分の影響を考慮して、内標準法、或いは標準添加法を用いる。

(銅のようにそれ自体が比較的濃度の低い場合)

#### \* フレーム原子吸光法

- ・溶媒抽出又は固相抽出などによる共存物質からの分離操作を行うとともに、銅それ自体を濃縮する。

#### \* ICP発光分光分析法

- ・溶媒抽出又は固相抽出などによる共存物質からの分離操作を行うとともに、銅それ自体を濃縮する。
- ・共存成分の影響を考慮して、内標準法を用いる。

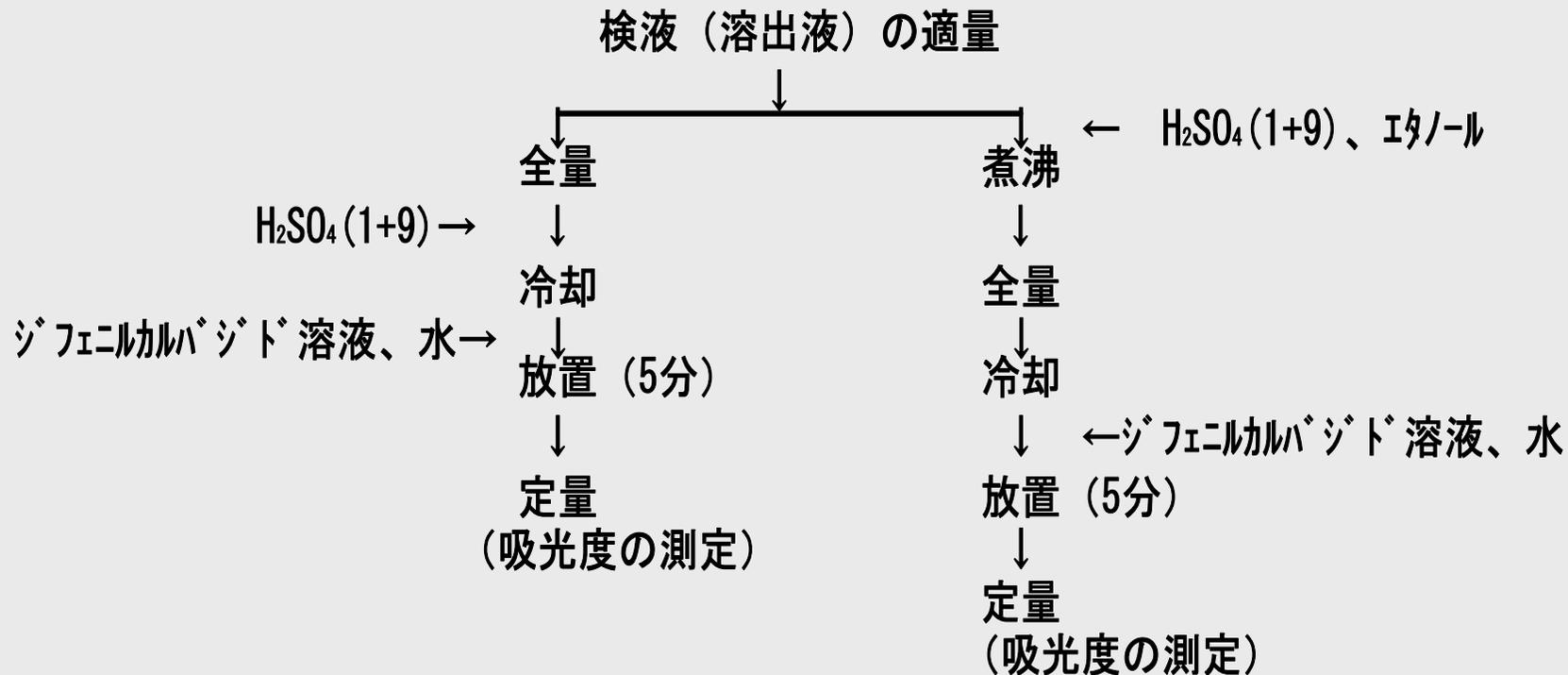
### ・その他

- ・汚染に留意
- ・pHに留意(酸による前処理時の突沸に留意)

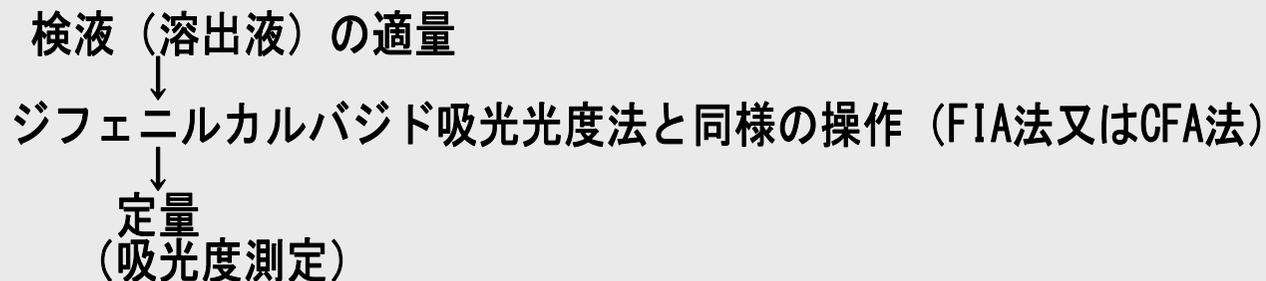
# 六価クロム(溶出試験) の結果

# 検液の分析方法 (Cr(VI))

## ジフェニルカルバジド吸光光度法



## 流れ分析法



# 検液の分析方法(Cr(VI))

フレイム原子吸光法  
ICP発光分光分析法

電気加熱原子吸光法  
ICP質量分析法

検液（溶出液）の適量



Cr(III)の共沈除去（煮沸）



←硫酸アンモニウム鉄溶液、アンモニア水（1+4）

ろ過



沈殿の洗浄



←温硝酸アンモニウム溶液



（準備操作（前処理等）鉛、銅、亜鉛と同様の操作）

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、標準添加法、内標準法）

（原子吸光法（フレイム、電気加熱）、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）

# 分析方法別回答数 (六価クロム)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. シュフェニルカルバジド吸光光度法	67	0	24	0	0	1	25
2. フレム原子吸光法	9	0	2	0	0	0	2
3. 電気加熱原子吸光法	13	0	3	0	0	0	3
4. ICP発光分光分析法	70	0	7	0	0	0	7
5. ICP質量分析法	51	0	1	0	0	0	1
6. 流れ分析法	0	0	0	0	0	0	0
合計	210	0	37	0	0	1	38

# 外れ値の原因(六価クロム)

## ○ND等 37回答

### ・ジフェニルカルバジド吸光光度法 24回答

共存物質による発色時の問題  
計算間違い

### ・フレイム原子吸光法 2回答

測定時の問題  
(濃縮による共存物質の影響、トリオクチルアミンによる溶媒抽出のロス)

### ・電気加熱原子吸光法 3回答

空試験値が試料と同程度の指示値 2回答  
不明 1回答

### ・ICP発光分光分析法 7回答

共存物質の影響(絶対検量線法による定量)  
不明

### ・ICP質量分析法 1回答

不明(ただし検出下限が大きい値としたため)

## ○室内変動が大きい 1回答

不明

# 要因別の解析(六価クロム)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

## ○分析全般

- ・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: 重金属類分析の経験(廃棄物、土壌、環境水・地下水等)
- ・室内測定精度(CV%)

## ○検液(溶出液)の作成

- ・分析担当者以外の分析結果の確認
- ・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
- ・試験液の調製: 容器の種類、試料量、溶媒(水)の種類、溶媒と容器の容量の比
- ・試料液調製後の放置時間
- ・溶出操作 : 容器の置き方/振とう方法、振とう回数、振とう幅、振とう時間
- ・振とう後の放置時間
- ・ろ過等 : 方法(遠心分離とろ過)、遠心分離の回転、遠心分離の時間、ろ紙の種類  
ろ紙: 材質、メーカー、孔径、ろ過の方法、作成したろ液と溶媒の比
- ・溶出液の作成から検定までの時間
- ・溶出液の保存 保存処理、保存状況

# 要因別の解析(六価クロム)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

## ○検定の方法(検液中の鉛の分析方法)

- ・分析担当者以外の分析結果の確認
- ・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
- ・分析方法
- ・分析方法別の六価クロムの分離操作
  - : 溶出液の量、クロム(Ⅵ)の共沈除去方法、ろ過の実施、沈殿の洗浄、分離操作後の液性
- ・分析方法別の前処理
  - : 方法、用いた試料量(溶出液の量)、分析方法別の準備操作(溶媒抽出等)
- ・ジフェニルカルバジド吸光光度法
  - : 試料の分取量、対照液の調製有無、吸収セルの光路長、妨害成分対処法
- ・分析方法別の試料の希釈
- ・試料の注入方法、モディファイアーの使用(電気加熱原子吸光法)
- ・フレイム(フレイム原子吸光法)
- ・発光部: 光観測方式、分光部、検出部(ICP発光分光分析法)
- ・超音波ネブライザーの使用(ICP発光分光分析法、ICP質量分析法)
- ・コリジョンリアクションセルによる補正: 実施、使用するガスの種類及び流量、水素化物発生による補正(ICP質量分析法)
- ・分析方法別のバックグラウンド補正等
- ・分析方法別の定量方法及び内標準物質の種類
- ・分析方法別の空試験と試料の指示値の比
- ・分析方法別の試料と標準液の最高濃度の指示値の比

次ページ以降に例示

# 要因別の解析(六価クロム)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

## ・溶出操作(試料液調製後の放置時間)

試料液調製後の放置時間 (時間)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0 (直ちに振とう)	140	0.187	0.0876	46.8
2. 0 以上 6 未満	17	0.206	0.108	52.2
3. 6 以上 12 未満 (最大11)	15	0.123	0.104	84.7
4. 12 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(危険率5%)。

平均値: 1と3、2と3

# 要因別の解析(六価クロム)

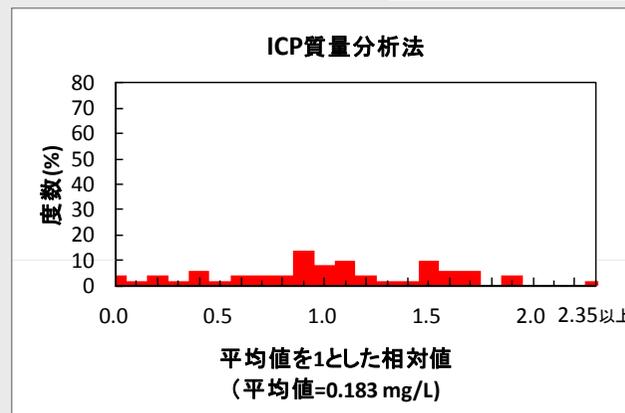
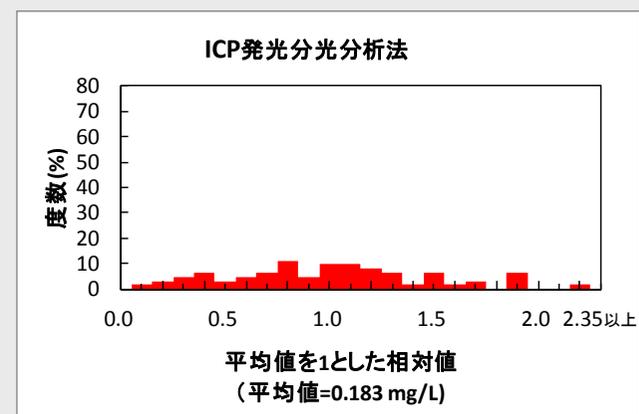
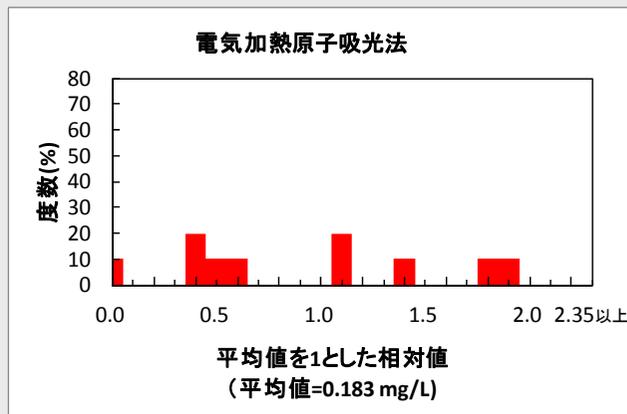
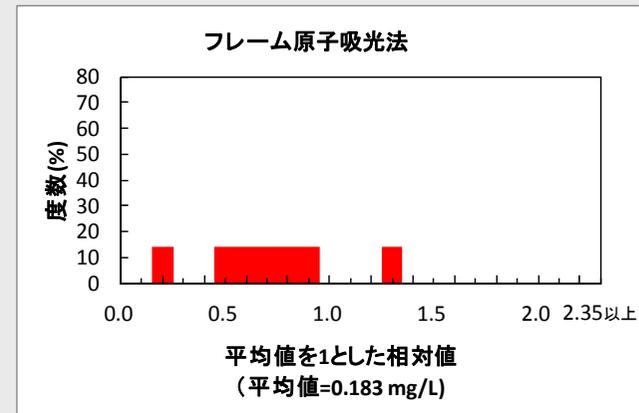
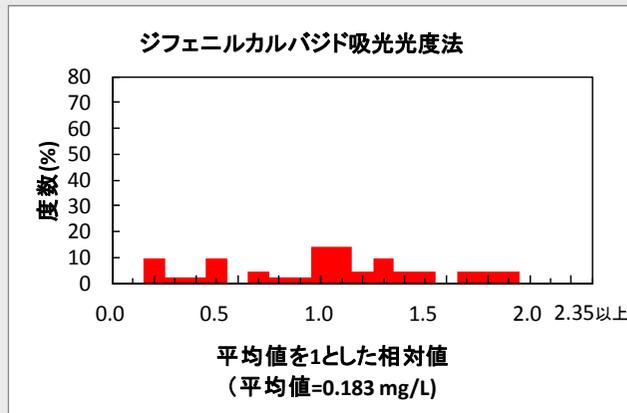
外れ値等を棄却後の解析

・分析操作(分析方法)(方法による違いはみられない)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. シフェニルカルバジド吸光光度法	42	0.189	0.0884	46.7
2. フレム原子吸光法	7	0.136	0.0624	45.8
3. 電気加熱原子吸光法	10	0.170	0.117	68.6
4. ICP発光分光分析法	63	0.183	0.0888	48.6
5. ICP質量分析法	50	0.189	0.100	53.2
6. 流れ分析法	0	-	-	-
7. その他	0	-	-	-

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない(危険率5%)

# 分析方法別のヒストグラム(六価クロム)



# 要因別の解析(六価クロム)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

・分析操作(ジフェニルカルバジド吸光光度法における妨害成分対処法)

妨害成分対処法	(全体)	(外れ値等を除く)			
	回答数	回答数	平均値 mg/L	室間精度	
				S. D. mg/L	CV %
1. 燐酸緩衝液及び硫酸アルミニウムで処理する	13	7	0.189	0.0645	29.0
2. 試薬の添加順を変更する	4	4	0.291	0.0691	23.8
3. 次亜塩素酸ナトリウムで酸化処理する	2	2	0.271	-	-
4. 試料量を少なくする	5	4	0.177	0.0606	34.3
5. 燐化合物(二燐酸ナトリウム等)を添加する	4	3	0.142	0.0863	60.8
6. 硫酸の濃度又は添加量を低下させる	5	3	0.128	0.0629	49.3
7. ろ過又は遠心分離する	5	0	-	-	-
8. 上記1~7を組み合わせる	8	8	0.212	0.0917	43.2
9. なにも記入なし(なにもしない等)	20	11	0.156	0.0995	63.6

(注1) 妨害物質対処法については、対処した方法として記載されていたもの(自由記載)を示している。

したがって、対処しても記載していなかった回答や他の方法等もあると考えられる。

(注2) 「1. 燐酸緩衝液及び硫酸アルミニウムで処理する」には「硫酸アルミニウムを添加しpH9で処理する」を含む。

「6. 硫酸の濃度又は添加量を低下させる」には「硝酸を添加する」を含む。

「8. 上記1~7を組み合わせる」には「JIS K 0102 65.2.1備考9による」を含む。全体として1.、2.を含む組み合わせが多い。

(注3) 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(危険率5%)。

平均値: 2と9

## 溶出液中の成分例 (六価クロム)

区分	濃度	分析方法	備考
鉄	0.1 mg/L未満	ICP発光分光分析法	妨害成分
カルシウム	6330 mg/L	フレイム原子吸光法	
クロム	0.202 mg/L	ICP発光分光分析法	(参考)
六価クロム	0.183 mg/L	(各種の方法)	(調査結果の平均値)

(注)本調査結果(資料編):事務局分析による結果を示す(六価クロムをのぞく)。

## 過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(六価クロム)

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、調製濃度)
				S. D.	CV (%)	
9年度	模擬水質	310	0.0623	0.00762	12.2	mg/L、調製濃度0.07 mg/L(Crとして) 水質環境基準0.05 mg/L
28年度	ばいじん	172	0.183	0.0927	50.5	mg/L、溶出試験 産業廃棄物の埋立処分基準1.5 mg/L

# 報告書からの留意点等(六価クロム)

## ○溶出操作時の留意点

\* 規定(下記等)を順守する

▪ 試料液の調製

試料gと水mLとを重量体積比10%の割合で混合、混合液は500 mL以上

▪ 振とう

回数約200回/分、幅4~5cm、6時間連続、水平に振とう

▪ ろ過等

3000Gで20分間遠心分離後、孔径1 $\mu$ mのメンブランフィルターを用いてろ過

\* 操作をなるべく速やかに行う

▪ 特に放置時間を短く

試料液の調製から振とうまで

振とう後からろ過等まで

溶出液の調製から分析まで

# 報告書からの留意点等(六価クロム)

## ○分析操作時の留意点

### \*ジフェニルカルバジド吸光光度法

- ・妨害成分に関しては、妨害成分対処法(前記の表)を参考として対処する。
- ・今回のように、多量のカルシウムを含む(硫酸添加により白色沈殿を生じる)場合には、妨害成分対処の適切な処理を行う。その際には、その効果を確認するために、添加回収試験を併行すること等が重要と考えられる。

### \*原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法

- ・鉄共沈による三価クロムの分離した後、クロムの分析を行う。
- ・分析方法に合わせて、溶出液試料の希釈、濃縮等を行う。
- ・今回では分離濃縮(溶媒抽出や固相抽出等)の適用がなかったため、下記に留意する。

フレーム原子吸光法は濃縮が必要な濃度レベルであり、共存成分の影響を考慮する(適用が難しいと考えられる)。

ICP発光分光分析法も濃度的には希釈が難しく、共存成分の影響を考慮して(内標準法等)測定する。

電気加熱原子吸光法は適宜希釈し、共存成分の影響を考慮して(バックグラウンドに注意等)測定する。

ICP質量分析法も適宜希釈し、共存成分の影響を考慮して(内標準法、コリジョン・リアクションセルの使用等)測定する。