

令和4年度環境測定分析 統一精度管理調査 模擬水質試料

- 1.六価クロム
- 2.カドミウム
- 3.鉛
- 4.砒素
- 5.全燐

各説明項目の後ろに括弧で本編の関連ページ、または引用した資料を記載しました。

目次

- 1. 調査結果の概要 3
- 2. 個別の結果について
- 2.1 六価クロム 14
- 2.2 カドミウム 31
- 2.3 鉛 46
- 2.4 砒素 56
- 2.5 全燐 66

1. 調査結果の概要

1.1 調査対象(本編3、7頁)

▪ 共通試料1: 模擬水質試料(本編3頁)

共通試料1-1

六価クロム標準液、炭酸ナトリウム、及び炭酸水素ナトリウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化したもの。分析機関は希釈用溶液で10倍希釈して分析に用いる。

共通試料1-2

カドミウム標準液、鉛標準液、砒素標準液、リン標準液、アデノシン-リン酸、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム六水和物、硫酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム、炭酸水素ナトリウム及び硝酸の所定量を超純水に溶かし、混合・均質化したもの。分析機関は0.1 mol/L硝酸で10倍希釈して分析に用いる。

▪ 基本精度管理調査(本編6頁): 3回の併行測定が必須

▪ 分析対象項目(本編3頁)

(共通試料1-1)

(1) 六価クロム

(共通試料1-2)

(2) カドミウム

(3) 鉛

(4) 砒素

(5) 全燐

1.2 試料1(本編4頁)

区分		分析対象項目等	共通試料濃度 (添加量)	備考
共通試料 1-1	模擬水質 試料	六価クロム	0.0200 mg/L	10倍希釈後の 濃度を示す。
		炭酸ナトリウム	0.00500 mol/L	
		炭酸水素ナトリウム	0.0100 mol/L	

1.2 試料2(本編4頁)

区分		分析対象項目等	共通試料濃度 (添加量)	備考
共通試料 1-2	模擬水質 試料	カドミウム標準液	0.00300 mg/L	10倍希釈後の 濃度を示す。
		鉛標準液	0.0100 mg/L	
砒素標準液	0.00500 mg/L			
リン標準液	0.0250 mg/L			
アデノシンーリン酸 (リンとして)	0.280 mg/L			
	0.0500 mg/L			
	塩化ナトリウム	2.35 g/L	10倍希釈後の 濃度を示す。 人工海水成分	
	塩化マグネシウム六水和物	0.500 g/L		
	硫酸ナトリウム	0.390 g/L		
	塩化カルシウム	0.110 g/L		
	塩化カリウム	0.0700 g/L		
	炭酸水素ナトリウム	0.0200 g/L		
	硝酸	0.100 mol/L		

1.3 分析方法(本編5頁)

分析方法	六価クロム	カドミウム	鉛	砒素	全燐
ジフェニルカルバジド吸光光度法	○				
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	○	○	○		
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				○	
ICP質量分析法	○	○	○	○	
ペルオキシ二硫酸カリウム分解法					○
硝酸-過塩素酸分解法					○
硝酸-硫酸分解法					○
流れ分析法	○				○
LC-ICP質量分析法	○1				

○:環境庁告示第59号に定める方法

○1:JIS K 0102 65.2.7に定める方法

1.4 回答数等(本編11頁)

分析項目	回答数	棄却数					棄却率
		N≠3	ND等	Grubbs	室内精度 ^{*1}	計	% ^{*2}
六価クロム	383	0	3	23	4(1)	29	7.57
カドミウム	381	0	1	19	15(2)	33	8.66
鉛	383	0	0	27	12(7)	32	8.36
砒素	388	0	0	21	9(2)	28	7.22
全燐	373	0	0	21	9(4)	26	6.97

*1:()内はGrubbsの検定での棄却数を示す

*2:棄却率=(棄却数÷回答数)×100

1.5 棄却限界値と平均値（本編12頁）

分析項目	Grubbsの検定		室内精度	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 CV%	外れ値等棄却後の 平均値(mg/L)
六価クロム	0.0143	0.0249	7.11	0.0196
カドミウム	0.00208	0.00367	7.21	0.00287
鉛	0.00632	0.0127	8.89	0.00950
砒素	0.00355	0.00681	8.15	0.00518
全燐	0.0320	0.0671	9.31	0.0495

1.6 空間精度等(本編13頁)

分析項目	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)	添加濃度 (mg/L)	環境基準値 (mg/L)
			SD (mg/L)	CV%					
六価クロム	354	0.0196	0.00139	7.11	0.0143	0.0248	0.0198	0.0200	0.02
カドミウム	348	0.00287	0.000207	7.21	0.00208	0.00365	0.00289	0.00300	0.003
鉛	351	0.00950	0.000845	8.89	0.00646	0.0126	0.00952	0.0100	0.01
砒素	360	0.00518	0.000422	8.15	0.00375	0.00679	0.00513	0.00500	0.01
全燐	347	0.0495	0.00460	9.31	0.0333	0.0669	0.0496	0.0500	0.005(類型I)~ 0.1(類型V)

Grubbsの検定及び統計的外れ値(室内精度)棄却後のもの。
分析結果が「ND等」であるものは含まない。

1.7 室内精度等(本編13頁)

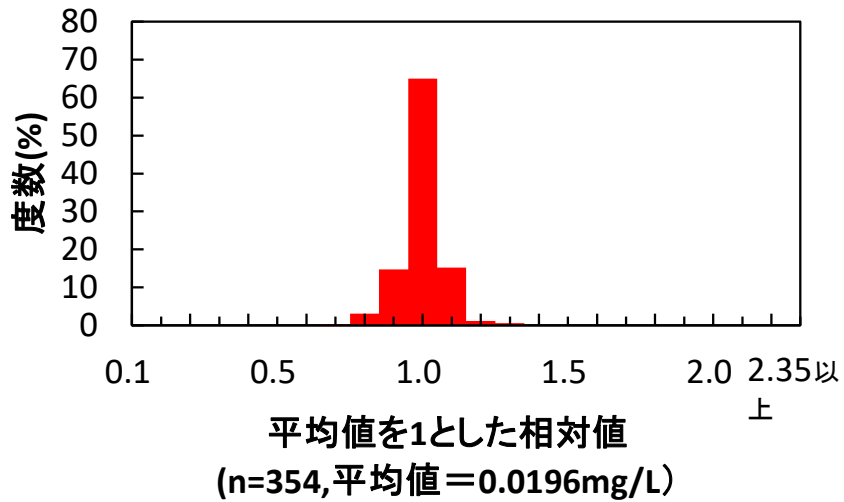
分析項目	室内測定回数	回答数	室内精度*		室内精度CV%		
			SD (mg/L)	CV%	最小値	最大値	中央値
六価クロム	3	354	0.000433	2.21	0	7.16	1.03
カドミウム	3	348	0.0000541	1.88	0	7.24	1.07
鉛	3	351	0.000241	2.54	0	8.37	1.06
砒素	3	360	0.000104	2.01	0	7.69	1.25
全燐	3	347	0.00109	2.21	0	8.07	1.20

*:分散分析の結果を示す

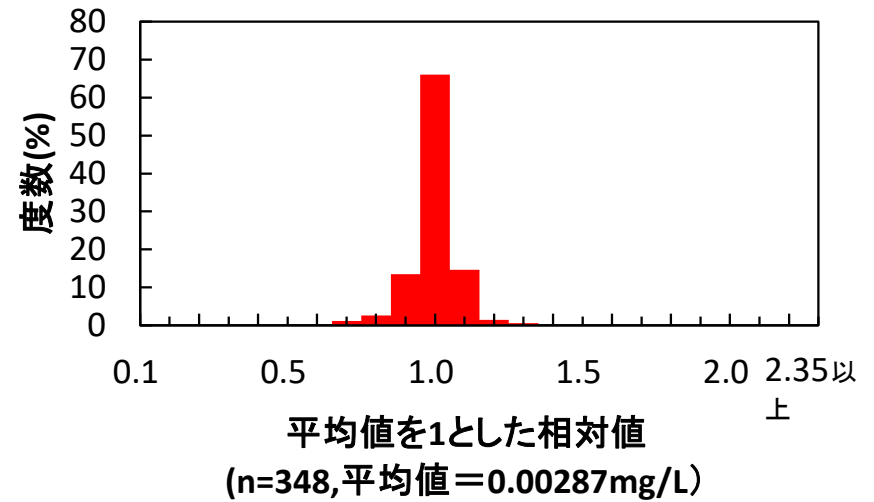
Grubbsの検定及び統計的外れ値(室内精度)棄却後のもの。
分析結果が「ND等」であるものは含まない。

1.8 ヒストグラム1(本編15頁)

六価クロム

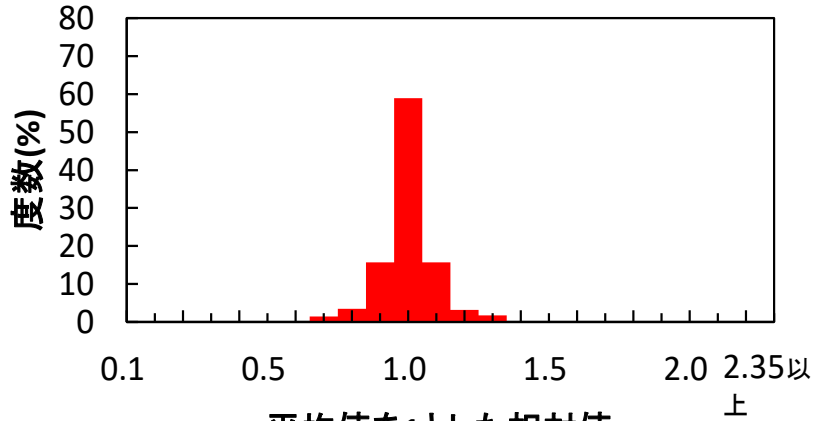


カドミウム



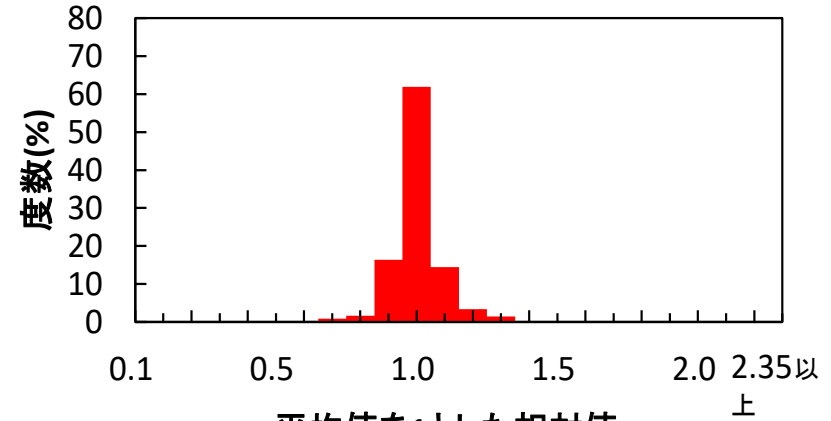
1.8 ヒストグラム2(本編15頁)

鉛



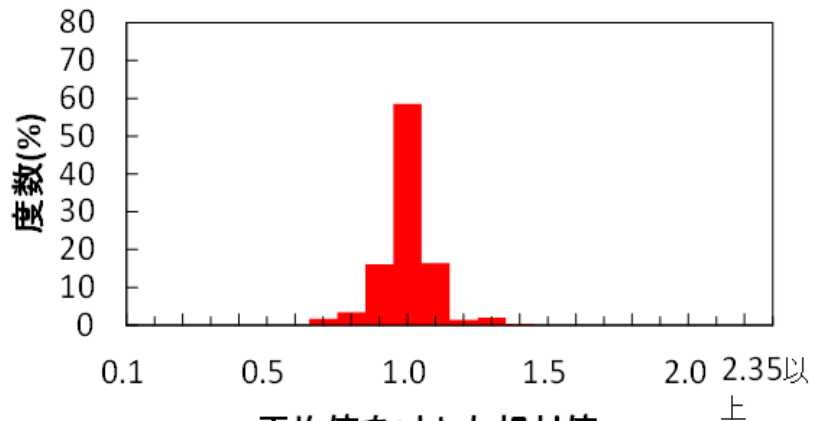
平均値を1とした相対値
(n=351, 平均値=0.00950mg/L)

砒素



平均値を1とした相対値
(n=360, 平均値=0.00518mg/L)

全磷



平均値を1とした相対値
(n=347, 平均値=0.0495mg/L)

2. 個別の結果について

2.1 六価クロム

2.2 カドミウム

2.3 鉛

2.4 砒素

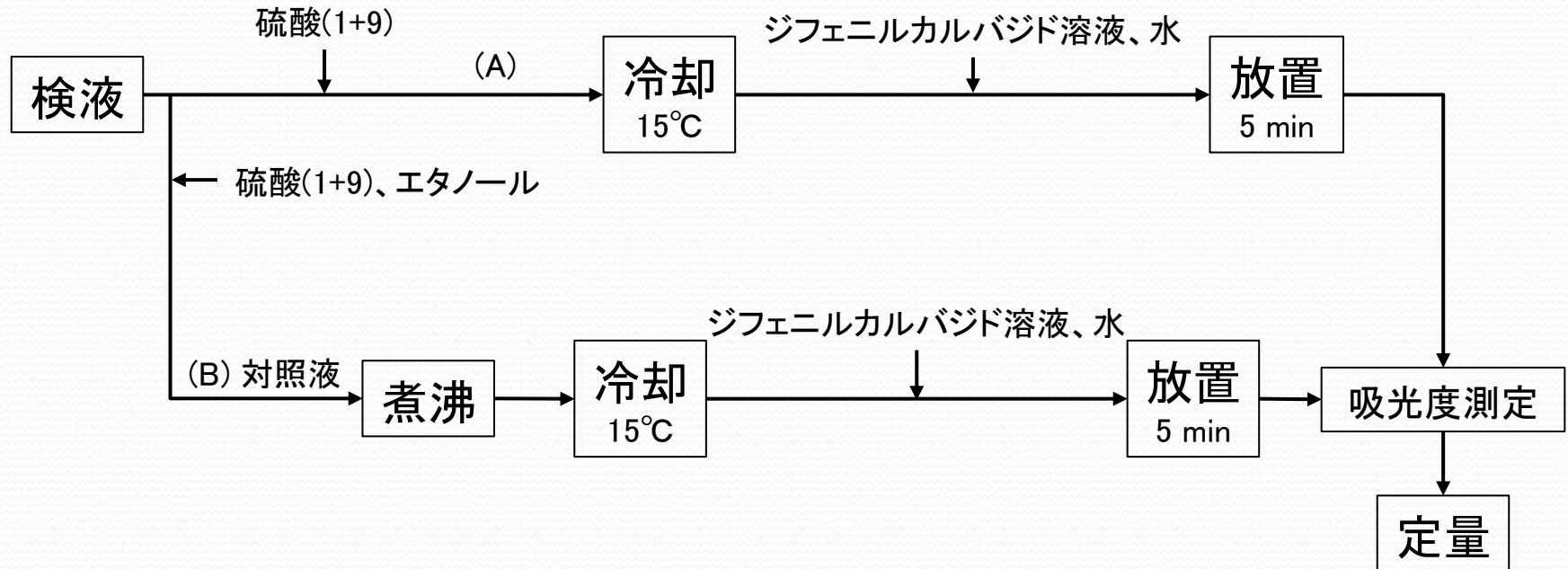
2.5 全燐

2.1.1 六価クロムの分析方法

- (1) ジフェニルカルバジド吸光光度法
- (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
- (5) 流れ分析法
- (6) 液体クロマトグラフ質量分析法

2.1.2 六価クロムの分析フロー1

(1) ジフェニルカルバジド吸光光度法



(5) 流れ分析法

検液(溶出液)の適量



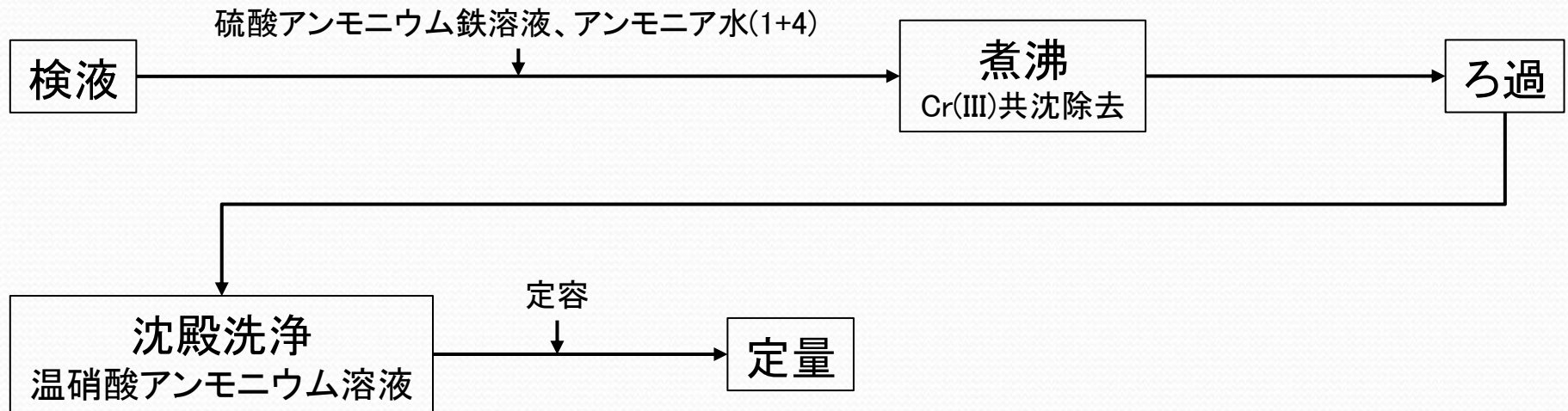
ジフェニルカルバジド吸光光度法と同様の操作(FIA法又はCFA法)



定量(吸光度測定)

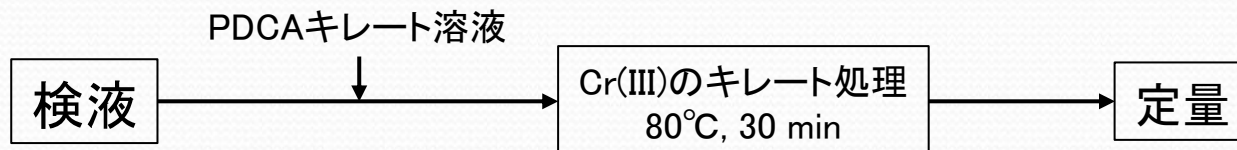
2.1.3 六価クロムの分析フロー-2

(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



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
電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法、
ICP質量分析法

(5) 液体クロマトグラフICP質量分析法 (JIS K 0102)



Cr(VI)をCr(III)と分離して定量。絶対検量線法。
液体クロマトグラフICP質量分析法

2.1.4 外れ値の原因(六価クロム)(本編23~26頁)

○ ND等 … 3回答

- ・参加機関の定量下限未満 … 2回答
- ・計算誤り … 1回答

○ Grubbsで小さい値 … 13回答

- ・検量線範囲が不適切 … 3回答
- ・装置整備不良 … 2回答
- ・内標準元素測定のばらつき … 1回答

○ Grubbsで大きい値 … 10回答

- ・計算誤り … 3回答
- ・検出強度のばらつき … 3回答

○ 室内精度大きな値 … 3回答

- ・検出強度のばらつき … 2回答

2.1.5 要因別の解析1(六価クロム)(本編27頁)

○分析方法

- ・室間精度CVは流れ分析法が最も小さい。
- ・ICP発光分光分析法以外は、添加濃度に近い分析値

回答数全体で
約79%

添加濃度に近い値

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. ジフェニルカルバジド吸光光度法	280	0.0196	0.00135	6.87
2. 電気加熱原子吸光法	9	0.0202	0.00154	7.63
3. ICP発光分光分析法	18	0.0188	0.00152	8.07
4. ICP質量分析法	39	0.0195	0.00161	8.25
5. 流れ分析法	8	0.0200	0.000926	4.64
6. LC-ICP質量分析法	0	-	-	-

偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)

最も小さい値

2.1.6 要因別の解析2(六価クロム)(本編27頁)

○使用した水

・空間精度CV: 蒸留水、超純水 > イオン交換水および逆浸透膜+イオン交換水

→蒸留水使用機関の中で、分析値が添加濃度から著しく離れた機関あり
空試験値が大きく、使用した水の純度管理が不十分の可能性

回答数全体で
約65%

分析に使用した水	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 蒸留水	63	0.0198	0.00151	7.63
2. イオン交換水	49	0.0197	0.00102	5.18
3. 超純水	230	0.0195	0.00144	7.38
4. (逆浸透膜+イオン交換)水	9	0.0193	0.00100	5.21
5. その他	2	0.0210	-	-

偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い:1と2

2.1.7 要因別の解析3(六価クロム)(本編28頁)

○ジフェニルカルバジド吸光光度法

(硫酸(1+9)、ジフェニルカルバジド溶液 各添加量)

- ・回答数は各々2.5 mL、1 mLが最も多かった。
- ・双方1 mL未満では平均値が小さく、室間精度CVは最大

ジフェニルカルバジド吸光光度法-発色ー硫酸(1+9) 添加量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 1未満	5	0.0192	0.00148	7.71
2. 1以上2以下	17	0.0196	0.00120	6.11
3. 2.5	237	0.0196	0.00139	7.08
4. 3,5	18	0.0197	0.000782	3.97

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)

ジフェニルカルバジド吸光光度法-発色ージフェニル カルバジド溶液添加量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 1未満	14	0.0191	0.00168	8.81
2. 1	262	0.0197	0.00132	6.69
3. 2以上3以下	2	0.0181	-	-

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

2.1.8 要因別の解析4(六価クロム)(本編28頁)

○ジフェニルカルバジド吸光光度法(発色時間)

- ・発色時間は5分が回答数最多
- ・6分以降では、平均値が小さくなる傾向

※発色はこれらの操作条件に依存するため、告示法などの定まった条件に準じて行うと良い

ジフェニルカルバジド吸光光度法-発色ー発色時間 (min)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 5未満	3	0.0202	0.000217	1.07
2. 5	240	0.0197	0.00135	6.84
3. 6以上10未満	3	0.0185	0.000940	5.07
4. 10以上20未満	21	0.0192	0.00127	6.61
5. 25以上60以下	10	0.0190	0.00148	7.79

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

2.1.9 要因別の解析5(六価クロム)(本編28頁)

○ジフェニルカルバジド吸光光度法(吸収セルの光路長)

・今回の告示法およびJIS法の改正により、50 mm長のセルを使用可

・室間精度CVはセル長が長くなるとおおむね小さくなる。今回のような低濃度条件では長いセルの有効性が示された

ジフェニルカルバジド吸光光度法-吸収セルの光路長(mm)	回答数	平均値(mg/L)	室間精度SD(mg/L)	室間精度CV%
1. 10	28	0.0195	0.00142	7.28
2. 20	4	0.0181	0.000850	4.68
3. 50	236	0.0197	0.00135	6.87
4. 100	12	0.0195	0.00104	5.34

(注)偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

2.1.10 要因別の解析6(六価クロム)(本編29頁)

○ICP発光分光分析法

- ・軸方向は横方向よりも平均値が大きく添加濃度に近い
- ・今回の分析試料条件は低濃度であるため、高感度な軸方向が適していると思われる。

ICP発光分光分析法-発光部(光観測方式)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 横方向	5	0.0183	0.00242	13.2
2. 軸方向	12	0.0191	0.00107	5.60
3. 軸/横方向	1	0.0178	-	-

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と2

2.1.11 要因別の解析7(六価クロム)(本編29頁)

○ICP発光分光分析法

- ・内標準物質の使用無しは、平均値が小さい傾向
- ・**イットリウム**の回答数が多い。平均値は添加濃度に近く、室間精度CVも小さい
- ・定量法は内標準法が絶対検量線法よりも適している。

ICP発光分光分析法-内標準物質	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. イットリウム	11	0.0192	0.00105	5.49
2. インジウム	1	0.0211	-	-
3. イッテルビウム	2	0.0186	-	-
4. 使用しない	3	0.0174	0.00249	14.3

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と4

2.1.12 要因別の解析8(六価クロム)(本編29頁)

○ICP質量分析法

・室間精度CV: 使用ガス流量4以上5 mL/min未満が最も小さく、流量を上げると大きくなる。最適条件があると考えられる。

ICP質量分析法-コリジョン・リアクションセル-使用 ガス流量(mL/min)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 4以上5未満	23	0.0196	0.00126	6.44
2. 5以上10未満	13	0.0191	0.00222	11.6
3. 10以上	2	0.0201	-	-

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と2

・装置メモリー低減対策方法は超純水洗浄での平均値が添加濃度に近く、かつ室間精度CVも小さい

ICP質量分析法-装置メモリー低減対策の方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 酸による洗浄	14	0.0197	0.00141	7.18
2. 超純水による洗浄	6	0.0199	0.000824	4.14
3. 酸と超純水による洗浄	19	0.0192	0.00191	9.96

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

2.1.13 要因別の解析9(六価クロム)(本編30頁)

○検量線・定量条件

- ・室間精度CV: 作成点数4未満であると大きくなる
- ・ほとんどの場合がジフェニルカルバジド法。精度確保のため作成点数をより多くしたほうが良い

検量線作成点数	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 4未満	12	0.0201	0.00227	11.3
2. 4以上6以下	298	0.0196	0.00138	7.04
3. 7以上9以下	29	0.0194	0.00117	6.02
4. 10以上	1	0.0174	-	-

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と2、1と3

2.1.14 要因別の解析10(六価クロム)(本編30頁)

○検量線・定量条件

- ・室間精度CV: 空試験応答値/試料応答値0.1以上の範囲で非常に大きくなる
試料応答値/検量線最高濃度応答値0.1未満の水準で大きくなる
→検量線の下限付近での定量は避けるべきである。

空試験応答値/試料応答値	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	204	0.0197	0.00143	7.26
2. 0.01以上0.02未満	32	0.0198	0.000821	4.16
3. 0.02以上0.05未満	46	0.0196	0.00119	6.11
4. 0.05以上0.1未満	28	0.0193	0.00104	5.39
5. 0.1以上	24	0.0194	0.00220	11.4

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と2、1と5、2と5、3と5、4と5

試料応答値/検量線最高濃度応答値	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.1未満	74	0.0195	0.00173	8.86
2. 0.1以上0.2未満	80	0.0196	0.00125	6.39
3. 0.2以上0.5未満	143	0.0196	0.00130	6.62
4. 0.5以上1未満	33	0.0196	0.00135	6.89
5. 1以上	2	0.0208	-	-

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と2、1と3

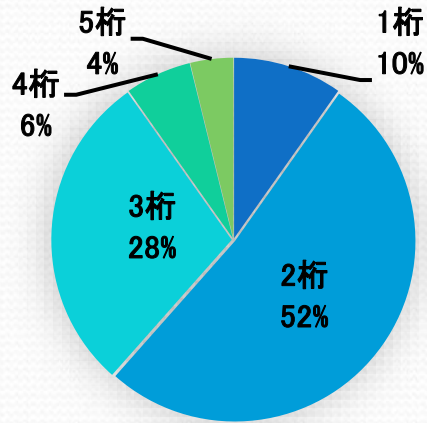
2.1.15 要因別の解析11(六価クロム) (本編32頁)

○ジフェニルカルバジド吸光光度法 低濃度測定に注意

1) 低濃度測定の有効桁数

→環境基準(0.02 ppm)の吸光度は0.01レベルと小さい。有効桁数が2桁以下の回答は62%と多かった

→桁数が少ないと、分析値の正確性を損なう可能性がある



・定量における測定値桁数の影響例
(Cr(VI)基準濃度 = 1.00, 吸光度は濃度に比例と仮定)

吸光度 (3桁)	Cr(VI) 濃度	濃度差(%)
0.0154	1.00	
0.0156	1.01	+ 1



吸光度 (2桁)	Cr(VI) 濃度	濃度差(%)
0.015	1.00	
0.016	1.07	+ 7

■ 1桁 ■ 2桁 ■ 3桁 ■ 4桁 ■ 5桁

図. 試料応答値1回目 桁数

2) 定量下限値が十分低いか確認する

室間精度CV: 0.002 ppm未満 … 6.51% 0.02 ppm以上 … 9.10%

※引用元JIS K 0102の定量下限値は0.01 ppmとやや高い(試料液量40 mLの場合)。
電気加熱原子吸光法、ICP質量分析法、液体クロマトグラフ質量分析法は0.005 ppm以下

2.1.16 過去の結果との比較(六価クロム) (本編30～31頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

・添加量と室間精度CVについて

H09年度(模擬水質)	… 0.070mg/L
H28年度(ばいじん・溶出試験)	… 0.183 mg/L
R04年度(模擬水質)	… 0.0200 mg/L

- R04年度は低濃度であるにもかかわらず、室間精度CVが7%台となり低減された
- 分析技術や装置性能の向上が考えられるが、平均値について、H09年度は塩化物イオンなど共存物質による水試料中の六価クロムの還元などによる損失の可能性がある
- H28年度は試料条件や分析条件が異なるため、直接的な比較評価は困難

・H09年度、R04年度はジフェニルカルバジド法の回答数の割合が最も多く、H28年度はICP発光分光分析法が最も多かった。

→ R04年度は、ICP質量分析法の回答数が増加し、原子吸光法は減少

年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD(mg/L)	CV%	
H09年度	模擬水質	310	0.0623	0.00762	12.2	0.070(Crとして)塩素イオン、アンモニア等共存物質含有
H28年度	ばいじん(溶出試験)	172	0.183	0.0927	50.5	
R04年度	模擬水質	354	0.0196	0.00139	7.11	0.0200

2. 個別の結果について

2.1 六価クロム

2.2 カドミウム

2.3 鉛

2.4 砒素

2.5 全燐

2.2.1 カドミウムの分析方法及び分析フロー

(1) 電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102の55.2)

(2) ICP発光分光分析法 (JIS K 0102の55.3)

(3) ICP質量分析法 (JIS K 0102の55.4)

試料



前処理 (酸分解 (JIS K 0102の5.5)

+ キレート溶媒抽出法 or キレート固相抽出法など)



定量 (試料を直接、または希釈して測定)

○電気加熱-AAS: 原子吸光を228.8 nmで測定
標準添加法

○ICP-AES : 発光を214.4 nm(例)で測定
絶対検量線法、内標準法

○ICP-MS : カドミウムの質量数(111または114)で測定)
絶対検量線法、内標準法

2.2.2 外れ値の原因(カドミウム)(本編33～36頁)

- ND等 … 1回答
 - ・希釈率が大きく、検量線が定量範囲外 … 1回答

- Grubbsで小さい値 … 6回答
 - ・検量線範囲が不適切 … 5回答
 - ・分離濃縮操作不足 … 1回答

- Grubbsで大きい値 … 13回答
 - ・検量線範囲が不適切 … 10回答
 - ・希釈操作の不備 … 2回答

- 室内精度大きな値 … 13回答
 - ・機器の整備不良 … 9回答
 - ・溶媒抽出等の操作のばらつき … 2回答

2.2.3 要因別の解析1(カドミウム)(本編36)

○分析方法

- ・室間精度CVは電気加熱原子吸光法が最も大きかった
- ・フレイム原子吸光法以外の分析方法の平均値は添加濃度より少し低かった。

回答数全体で
約75%

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 電気加熱原子吸光法	26	0.00286	0.000351	12.3
2. ICP発光分光分析法	59	0.00290	0.000281	9.69
3. ICP質量分析法	262	0.00287	0.000166	5.78
4. フレイム原子吸光法	1	0.00300	-	-

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と3、2と3

添加濃度に近い値

最も小さい値

2.2.4 要因別の解析2(カドミウム)(本編36、37頁)

○使用した水

・使用した水の種類によって空間精度CVに明確な違いなし

・蒸留水平均値が小さい

→分析値が著しく小さい機関あり。空試験値が大きく使用した水の純度管理が不十分の可能性

※その他、前処理無し、絶対検量線法を使用など不適切な定量分析条件が原因となった可能性

分析に使用した水	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 蒸留水	16	0.00275	0.000213	7.74
2. イオン交換水	28	0.00284	0.000222	7.83
3. 超純水	300	0.00288	0.000201	6.98
4. (逆浸透膜+イオン交換)水	3	0.00271	0.000406	15.0
5. その他	1	0.00290	-	-

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差:1と3

回答数全体で
約86%

1~3の中で
添加濃度に近い値

2.2.5 要因別の解析3(カドミウム)(本編36～38頁)

○電気加熱原子吸光法

・注入量: 室間精度CV は10未満、10以上20未満 < 20以上50未満

平均値も、20以上50未満は他の平均値と比較してわずかに小さくなった

→試料量は、定量可能であれば少量で導入したほうが良い(装置や試料条件よる)

電気加熱原子吸光法-注入量(μL)	回答数	平均値(mg/L)	室間精度SD(mg/L)	室間精度CV%
1. 10未満	3	0.00266	0.000235	8.84
2. 10以上20未満	7	0.00291	0.000157	5.39
3. 20以上50未満	13	0.00284	0.000455	16.1
4. 50以上	2	0.00305	-	-

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 2と3

2.2.6 要因別の解析4(カドミウム)(本編36～38頁)

○ICP発光分光分析法

・装置メモリー低減対策

→ 室間精度CV: 対策あり、酸と超純水による洗浄、が最も低い

→ 平均値: 対策あり、超純水による洗浄、が最も添加濃度に近い

ICP発光分光分析法-装置メモリー低減対策の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 行う	50	0.00292	0.000254	8.72
2. 行わない	10	0.00282	0.000386	13.7

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

ICP発光分光分析法-装置メモリー低減対策の方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 酸による洗浄	14	0.00287	0.000231	8.06
2. 超純水による洗浄	22	0.00298	0.000304	10.2
3. 酸と超純水による洗浄	12	0.00286	0.000197	6.88
4. その他	4	0.00268	0.000383	14.3

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

2.2.7 要因別の解析5(カドミウム)(本編36～38頁)

○ICP質量分析法

- ・試験液希釈倍率: 高いほど室間精度CV低く、平均値は添加濃度に近い傾向
- ・ガス流量: 多いほど室間精度CV低く、平均値は添加濃度に近い傾向

ICP質量分析法-試験液の希釈倍率	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 1	150	0.00284	0.000150	5.29
2. 2以上5未満	36	0.00288	0.000243	8.43
3. 5以上10未満	29	0.00289	0.000132	4.55
4. 10以上20未満	35	0.00294	0.000137	4.67
5. 20以上	12	0.00295	0.000136	4.60

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と4 精度の違い: 1と2、2と3、2と4

ICP質量分析法-コリジョン・リアクションセル-使用 ガス流量(mL/min)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 4未満	9	0.00274	0.000172	6.28
2. 4以上5未満	130	0.00285	0.000160	5.62
3. 5以上10未満	80	0.00292	0.000144	4.93
4. 10以上	19	0.00293	0.000159	5.41

(注) 精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と3、1と4、2と3

2.2.8 要因別の解析6(カドミウム)(本編36～38頁)

○ICP質量分析法

- ・内標準法の回答数が最も多い。
- ・内標準元素の種類によって分析値が変化
 - ↳ロジウム、タリウム … 平均値は添加濃度に近い
 - ↳イットリウム、インジウム、テルル、ガリウム … 平均値より小さい値

ICP質量分析法-内標準物質	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. インジウム	215	0.00286	0.000159	5.54
2. イットリウム	17	0.00276	0.000172	6.22
3. ロジウム	15	0.00302	0.000180	5.94
4. テルル	4	0.00284	0.000190	6.68
5. ガリウム	3	0.00288	0.000125	4.35
6. タリウム	3	0.00293	0.0000908	3.10
7. その他	3	0.00302	0.0000574	1.90
8. 使用しない	1	0.00306	-	-

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差:1と3、2と3

2.2.9 要因別の解析7(カドミウム)(本編38～39頁)

○定量方法

- ・空間精度CV … 内標準法が最も小さい
- ・平均値 … 標準添加法が添加濃度に最も近く、絶対検量線法は最も小さい。

内標準法の回答数が最も多い。平均値は添加濃度よりやや低い
→前述のとおり、希釈倍率、内標準元素の種類によって分析値が変化する

定量方法	回答数	平均値 (mg/L)	空間精度 SD(mg/L)	空間精度 CV%
1. 絶対検量線法	28	0.00276	0.000384	13.9
2. 標準添加法	23	0.00304	0.000228	7.51
3. 内標準法	295	0.00287	0.000172	5.99

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と2、1と3、2と3 精度の違い: 1と2、1と3

2.2.10 要因別の解析8(カドミウム)(本編39頁)

○検量線・定量条件

- ・空試験応答値/試料応答値:0.02以上の範囲で室間精度CVは大
- ・試料応答値/検量線最高濃度応答値:0.5以上1未満の水準で室間精度CV大

→検量線の下限および上限付近での定量は避けるべきである。

空試験応答値/試料応答値	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	276	0.00287	0.000189	6.58
2. 0.01以上0.02未満	25	0.00287	0.000172	6.00
3. 0.02以上0.05未満	20	0.00289	0.000254	8.78
4. 0.05以上0.1未満	3	0.00268	0.000287	10.7
5. 0.1以上	12	0.00281	0.000447	15.9

(注)偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い:1と5、2と5

試料応答値/検量線最高濃度応答値	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.1未満	124	0.00287	0.000207	7.21
2. 0.1以上0.2未満	59	0.00288	0.000206	7.15
3. 0.2以上0.5未満	103	0.00287	0.000181	6.31
4. 0.5以上1未満	45	0.00286	0.000266	9.31
5. 1以上	3	0.00280	0.0000741	2.64

(注)偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

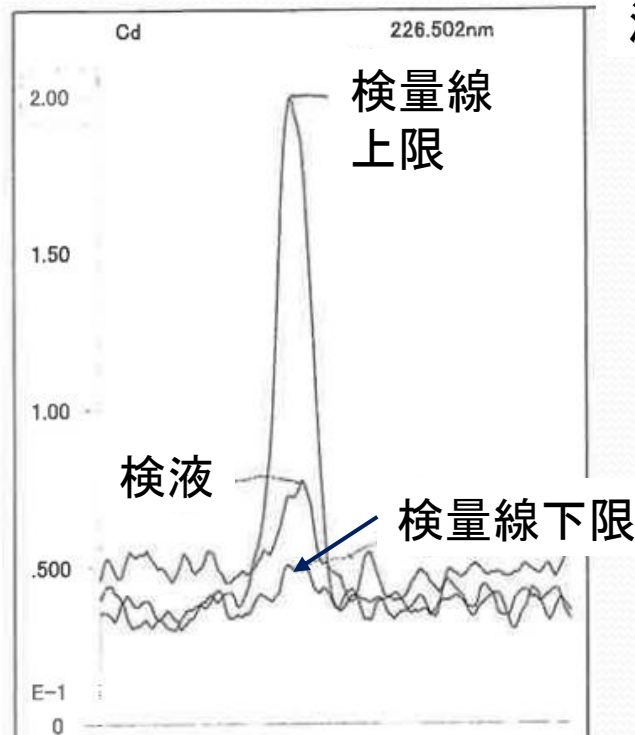
精度の違い:3と4

2.2.11 要因別の解析9(カドミウム)

○ICP発光分析 波長の選択、検量線範囲に注意

- ・波長: バックグラウンドノイズが小さい波長を選択
- ・検量線範囲: 下限濃度は、上記ノイズの影響が無い濃度域であること。
- ・定量範囲: 検量線下限値付近は避ける

・外れ値例 平均値 0.0057 ppm



波長: 226.502 nm, 観測方向: 横方向

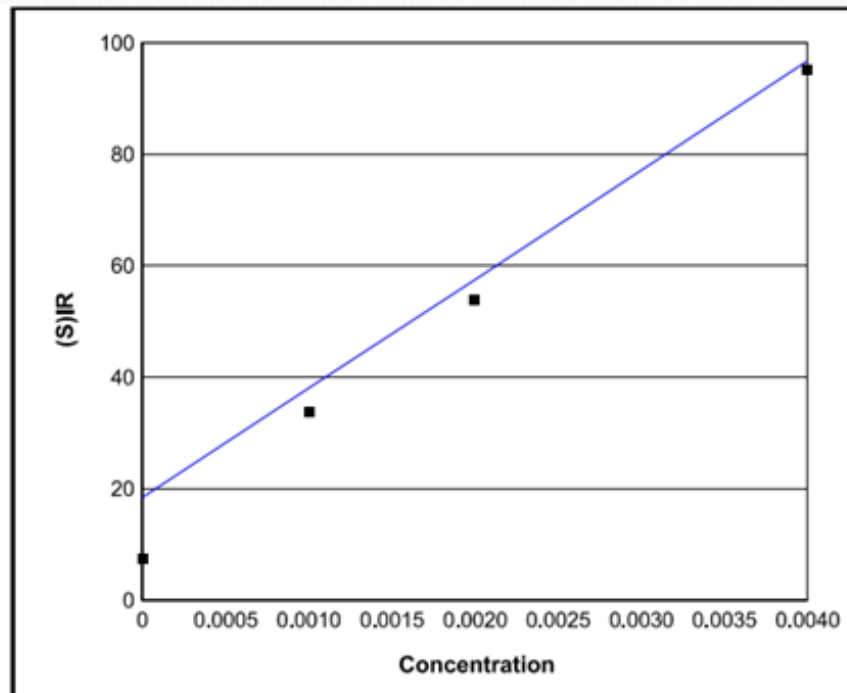
- ・バックグラウンドノイズ 大きい
- ・検量線下限濃度 ノイズ影響 大
- ・定量範囲 検量線下限値に近い

2.2.12 要因別の解析10(カドミウム)

○標準添加法 試料調製に注意

- ・添加濃度 過剰・過少を避ける。存在濃度と同じレベル(例:1~3倍量添加)
- ・試料液の希釈率 一定にする。(無添加試料含めて全試料に一定液量を添加)

・外れ値例 平均値 0.00205 ppm (ICP発光分析分析時 0.001025 ppm)



- ・直線性が低く、分析値が低値
→標準液の添加液量が多く、添加試料と無添加試料との間で元試料の希釈率が違っている可能性がある。

2.2.13 過去の結果との比較1(カドミウム) (本編39～40頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

・添加量と室間精度CV、平均値等について

R04年度の添加濃度は、H17、H25年度と同等でH30年度の0.6倍であった。

→室間精度CVは7%台と小さくなり、良好な結果であった。

→添加濃度と平均値との比率は0.957 で、カドミウム濃度及びマトリックス濃度がほぼ同等のH25 年度(0.948)より改善された。H30年度の結果(0.956)と比較すると、カドミウム濃度が0.6倍と低くなったにもかかわらずほぼ同等の比率で、マトリックス濃度/カドミウム濃度の比率が上がっても良好な結果が得られた。

→一方、マトリックスの少ないH17 年度(0.968)に比べるとわずかに小さく、マトリックスによる測定影響は残っていると思われる

年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD(mg/L)	CV%	
H17	模擬水質	408	0.00271	0.000365	13.5	0.0028
H25	模擬水質	373	0.00237	0.00031	13.1	0.0025
H30	模擬排水	356	0.00478	0.000412	8.62	0.0050
R04	模擬水質	348	0.00287	0.000207	7.21	0.00300

2.2.14 過去の結果との比較2(カドミウム) (本編39～40頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

・棄却率 … 8.7%(回答数381)。H17年度(回答数431、5.3%)、H25年度(回答数399、6.5%)、H30年度(回答数387、8.0%)と比較してやや大きくなった

→一方、Grubbsの検定での限界値の上限値/下限値は1.8倍で、H30年度の2.0倍、H25年度の3.0倍、H17年度の3.1倍より小さかった

・R04年度の棄却率は大きくなったが、精度の向上が見られたためと考えられた

→原因は分析の技術と知識の蓄積結果の他、分析方法について溶媒抽出等の準備操作を省略できる高感度なICP質量分析法の割合が30年度よりも増加しているためと思われる

年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD(mg/L)	CV%	
H17	模擬水質	408	0.00271	0.000365	13.5	0.0028
H25	模擬水質	373	0.00237	0.00031	13.1	0.0025
H30	模擬排水	356	0.00478	0.000412	8.62	0.0050
R04	模擬水質	348	0.00287	0.000207	7.21	0.00300

2. 個別の結果について

2.1 六価クロム

2.2 カドミウム

2.3 鉛

2.4 砒素

2.5 全燐

2.3.1 鉛の分析方法及び分析フロー

- (1) フレーム原子吸光法 (JIS K 0102の54.1)
- (2) 電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102の54.2)
- (3) ICP発光分光分析法 (JIS K 0102の54.3)
- (4) ICP質量分析法 (JIS K 0102の54.4)

試料



前処理 (酸分解 + キレート溶媒抽出法 or キレート固相抽出法など)



定量 (試料を直接、または希釈して測定)

○フレーム-AAS: 原子吸光を283.3 nmで測定

絶対検量線法

○電気加熱-AAS: 原子吸光を283.3 nmで測定

標準添加法

○ICP-AES : 発光を220.351 nm(例)で測定

絶対検量線法、内標準法

○ICP-MS : 鉛の質量数(通常は208)で測定)

絶対検量線法、内標準法

2.3.2 外れ値の原因(鉛)(本編41～44頁)

○Grubbsで小さい値 10回答

- ・マトリクス分離操作なし、絶対検量線法で定量 … 8回答

○Grubbsで大きい値 17回答

- ・計算誤り … 3回答
- ・機器の調整不足 … 1回答
- ・原因不明 … 10回答

○室内精度大きな値 5回答

- ・装置の感度不足 … 1回答
- ・希釈等の操作に問題 … 3回答

2.3.3 要因別の解析1(鉛)(本編46～48頁)

○分析方法

- ・ICP質量分析法は回答数が最も多く、室間精度CVは最も低かった
- ・フレーム原子吸光法は平均値が最も低く、室間精度CVは最も高かった

回答数全体で
約75%

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. フレーム原子吸光法	4	0.00917	0.00160	17.4
2. 電気加熱原子吸光法	28	0.0100	0.00108	10.8
3. ICP発光分光分析法	58	0.00926	0.00102	11.0
4. ICP質量分析法	261	0.00951	0.000735	7.73

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 2と3、2と4 精度の違い: 1と4、2と4、3と4

添加濃度に近い値

最も小さい値

2.3.4 要因別の解析2(鉛) (本編46~47頁)

○試料の前処理

・準備操作(溶媒抽出等) : 室間精度CVは**溶媒抽出** > **キレート樹脂による分離**

準備操作(溶媒抽出等)-準備操作(溶媒抽出等)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 溶媒抽出	23	0.00944	0.000998	10.6
2. イオン交換カラムによる分離	0	-	-	-
3. キレート樹脂(イミノニ酢酸キレート樹脂等)による分離	35	0.00958	0.000622	6.50
4. その他	0	-	-	-
5. 実施しなかった	92	0.00947	0.000812	8.57

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と3

○電気加熱原子吸光法

・バックグラウンド補正 : 室間精度CVは**重水素ランプ**が最も大きく、他の方法と有意差が見られた

原子吸光法-バックグラウンド補正	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 行わない	1	0.00973	-	-
2. 重水素ランプ	7	0.00942	0.00195	20.6
3. 偏光ゼーマン	19	0.0101	0.000905	9.01
4. SR補正	4	0.0102	0.000811	7.97

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 2と3

2.3.5 要因別の解析3(鉛)(本編47頁)

○ICP発光分光分析法

- ・バックグラウンド補正 : 室間精度CVは**行う**・**行わない** の間で有意差あり

→ICP発光分光分析法はバックグラウンドレベルの変動が一定でないことから、バックグラウンド補正は必ず行うようにする

ICP発光分光分析法-バックグラウンド補正	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 行う	54	0.00930	0.000894	9.62
2. 行わない	4	0.00876	0.00227	25.9

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と2

2.3.6 要因別の解析4(鉛)(本編47頁)

○ICP質量分析法

・内標準物質: 平均値に有意差あり

タリウム、ビスマス(添加濃度に近い) > インジウム

・内標準元素の選択基準の一つとして、測定対象元素と近い質量数(m/z)を持つことが挙げられるが、インジウムは質量数(m/z)115

→鉛質量数(m/z) 208に比べ小さく、鉛の定量には不適切であることが明確

ICP質量分析法-内標準物質	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. タリウム	181	0.00959	0.000614	6.40
2. ビスマス	33	0.00975	0.000584	5.99
3. インジウム	26	0.00875	0.000824	9.42
4. イットリウム	5	0.00937	0.00101	10.7
5. イッテルビウム	1	0.00733	-	-
6. レニウム	3	0.00923	0.000146	1.58
7. ロジウム	3	0.00976	0.000776	7.95
8. その他	7	0.00930	0.000494	5.31
9. 使用しない	2	0.0100	-	-

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と3、2と3

2.3.7 要因別の解析5(鉛)(本編47頁)

○ICP質量分析法

・コリジョン・リアクションセル-ガス流量: 平均値に有意差あり

5 mL/min以上の水準 > 4 mL/min未満の水準

ガス流量が少ない水準ほど、平均値は小さかった。

ICP質量分析法-コリジョン・リアクションセル-使用 ガス流量(mL/min)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 4未満	11	0.00893	0.000962	10.8
2. 4以上5未満	125	0.00946	0.000632	6.68
3. 5以上10未満	81	0.00967	0.000739	7.64
4. 10以上	16	0.00974	0.000618	6.35

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と3、1と4

2.3.8 要因別の解析6(鉛)(本編48頁)

○標準液と検量線

・定量方法: 平均値に標準添加法とそれ以外の方法で有意差が見られた

標準添加法 > 絶対検量線法、内標準法

最も小さい値

定量方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 絶対検量線法	35	0.00942	0.00124	13.2
2. 標準添加法	25	0.0102	0.00105	10.4
3. 内標準法	290	0.00946	0.000739	7.81

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と2、2と3 精度の違い: 1と3、2と3

・検量線作成点数: 点数4未満が平均値低く、室間精度CVが高かった

※JIS K 0102では、試験項目で示されている場合を除き、試験方法に示す定量範囲を4～6段階に分けて検量線を作成するよう規定している

検量線作成点数	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 4未満	13	0.00895	0.00141	15.7
2. 4以上6以下	244	0.00956	0.000835	8.74
3. 7以上9以下	77	0.00939	0.000757	8.06
4. 10以上	6	0.00943	0.000677	7.17

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と2、1と3

2.3.9 過去の結果との比較(鉛) (本編49頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

・添加量、室間精度CVについて

添加濃度は、模擬水質試料測定時はいずれも環境基準の1/10程度

マトリックス濃度は、H17年度は15 mg/Lの塩化ナトリウムのみ、H25年度は今回と同じ人工海水成分(塩化物イオンとして約1700 mg/L)の1/10程度

→室間精度 CV は、回数を重ねるごとに小さくなっていった

→分析法の変化による影響と思われる。回数を重ねるごとに原子吸光法の回答数が減少、ICP質量分析法の回答数が増加。ICP発光分光分析法は、今回の調査回答では大きく減少

・棄却率 … 8.3%

→平均値付近に回答が集中し、Grubbs検定による棄却されない範囲が狭くなったことから、過去の結果 H17年度(4.3%)、H25年度(6.6%)、H30年度(4.4%)と比較して大きくなった

年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD(mg/L)	CV%	
H17	模擬水質	395	0.00981	0.00127	13.0	0.0096
H25	模擬水質	363	0.00866	0.00109	12.6	0.0088
H30	模擬排水	364	0.0145	0.00162	11.2	0.0150
R04	模擬水質	351	0.0095	0.000845	8.89	0.0100

2. 個別の結果について

2.1 六価クロム

2.2 カドミウム

2.3 鉛

2.4 砒素

2.5 全燐

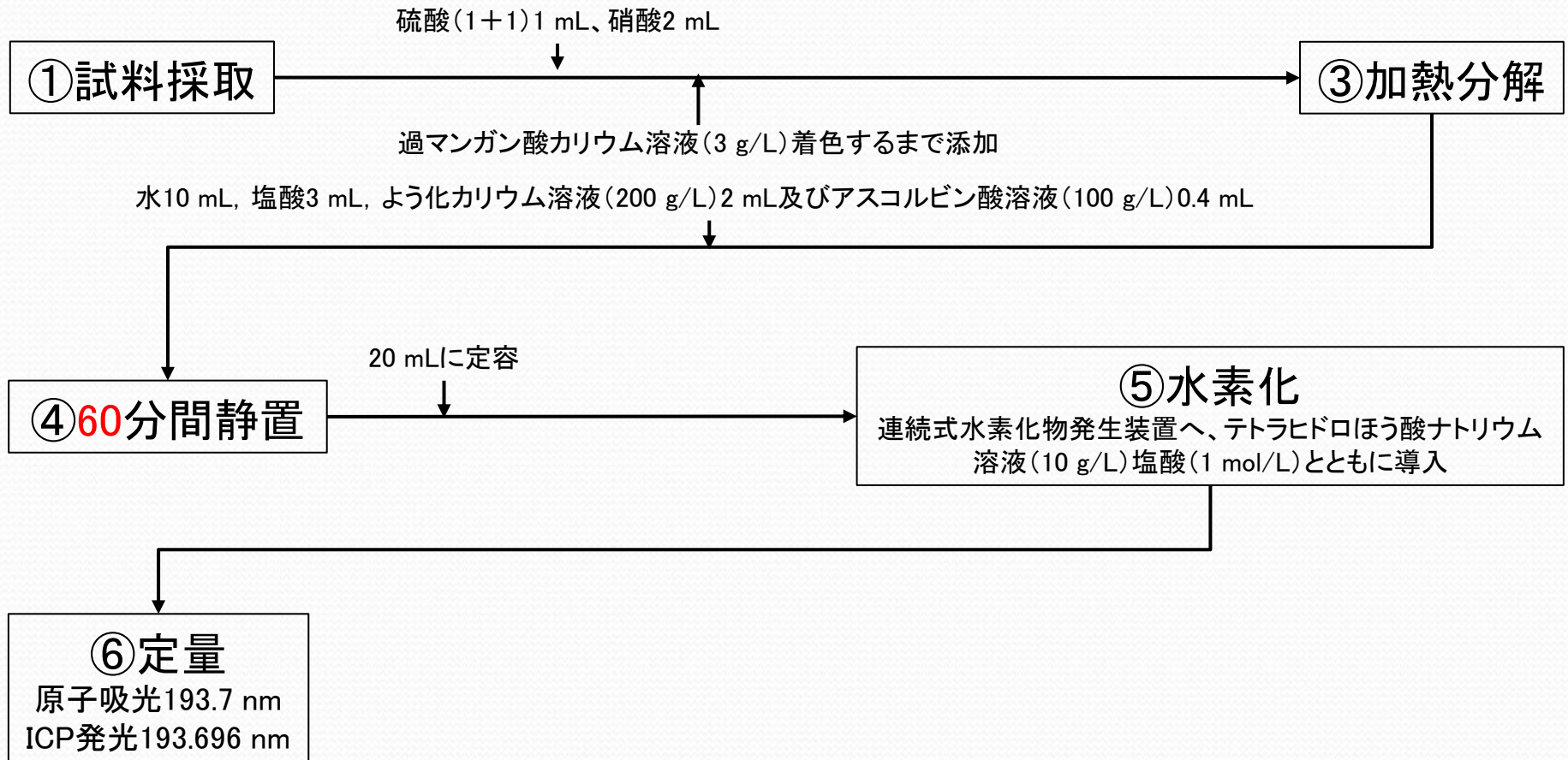
2.4.1 砒素の分析方法

- (1) 水素化物発生原子吸光法 (JIS K 0102の61.2)
- (2) 水素化物発生ICP発光 (JIS K 0102の61.3)
- (3) ICP質量分析法 (JIS K 0102の61.4)

2.4.2 砒素の分析フロー1

(1) 水素化物発生原子吸光法 (JIS K 0102の61.2)

(2) 水素化物発生ICP発光分光分析法 (JIS K 0102の61.3)



2.4.3 砒素の分析フロー2

(3) ICP質量分析法 (JIS K 0102の61.4)

試料



前処理 (JIS K 0102の5. 5)



定量 (通常は質量数75で測定)
(試料を直接または希釈して測定)
(絶対検量線法又は内標準法)

2.4.4 外れ値の原因(砒素)(本編51～54頁)

○Grubbsで小さい値 … 8回答

- ・原因不明 … 4回答
- ・計算誤り … 3回答

○Grubbsで大きい値 … 13回答

- ・原因不明 … 6回答
- ・計算誤り … 7回答

○室内精度大きな値 … 9回答

- ・原因不明 … 7回答

2.4.5 要因別の解析1(砒素)(本編55頁)

○分析方法

- ・ICP質量分析法は回答数が最も多く、室間精度CVは最も低かったが、平均値が他の方法より大きい値であった
- ・水素化物発生法(原子吸光法及びICP発光分光分析法)の平均値は、添加濃度に近かった

分析方法等-分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 水素化物発生原子吸光法	86	0.00507	0.000448	8.85
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	43	0.00495	0.000442	8.94
3. ICP質量分析法	231	0.00527	0.000382	7.25

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。
平均値の差:1と3、2と3

2.4.6 要因別の解析2(砒素)(本編57～58頁)

○ICP質量分析法

・水素化物発生法の前処理別の結果とICP-MS法の処理別の分析結果を比較
→ICP-MS法のいずれの前処理(前処理なし含め)とも、水素化物発生法より平均値が大きい。

→前処理方法による違いでなく、測定方法の違いによってICP-MS法の平均値が大きくな値になったと考えられる。

前処理方法に関する解析(水素化物発生法)

前処理方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 (mg/L)	室間精度 CV%
塩酸酸性で煮沸	10	0.00499	0.000625	12.5
硝酸と硫酸による分解	69	0.00504	0.000460	9.11
硫酸、硝酸と過マンガン酸カリウムによる分解	18	0.00507	0.000310	6.12
硫酸、硝酸と過塩素酸による分解	16	0.00506	0.000338	6.67
前処理を行わなかった	4	0.00506	0.000276	5.46

前処理方法に関する解析(ICP質量分析法)

前処理方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 (mg/L)	室間精度 CV%
硝酸酸性で煮沸	125	0.00529	0.000391	7.40
硝酸による分解	68	0.00527	0.000408	7.76
前処理を行わなかった	30	0.00524	0.000312	5.96

2.4.7 要因別の解析3(砒素)(本編58～59頁)

○ICP質量分析法(スペクトル干渉)

・ICP-MS法での砒素定量

多原子イオン($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$)及び希土類2価イオン(Nd^{2+} 、 Sm^{2+})によるスペクトル干渉が知られている。

→低減・補正しないで測定すると大きい値となる。

・試料には、人工海水の1/10濃度程度の共存物質が添加されている

→試料中には塩素1.8 g/L、カルシウム0.058 g/Lが含まれると計算され、多原子イオン(特に $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$)によるスペクトル干渉が考えられる

・JIS K 0102記載のスペクトル干渉の低減・補正の方法

コリジョン・リアクションセルによる低減 … すべての回答で実施

補正式による補正 … 4回答(多原子イオン以外の補正式を含む)

二重収束形のMSを用いた測定 … なし(全回答四重極形の質量分析装置)

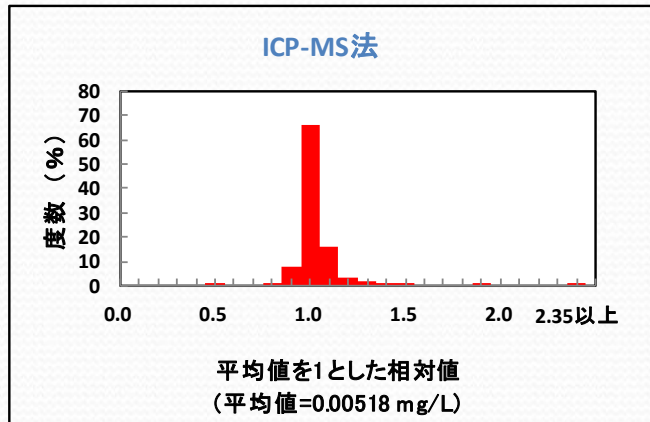
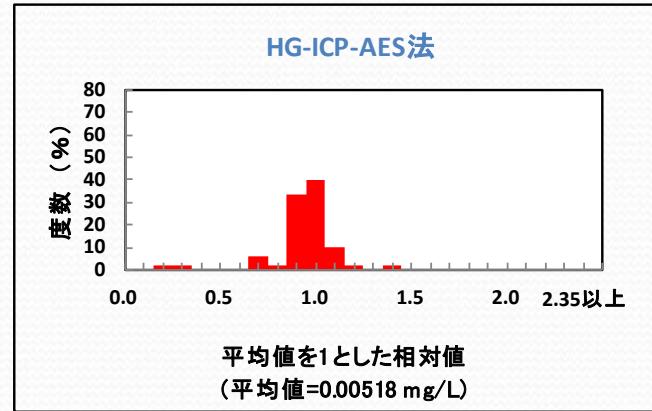
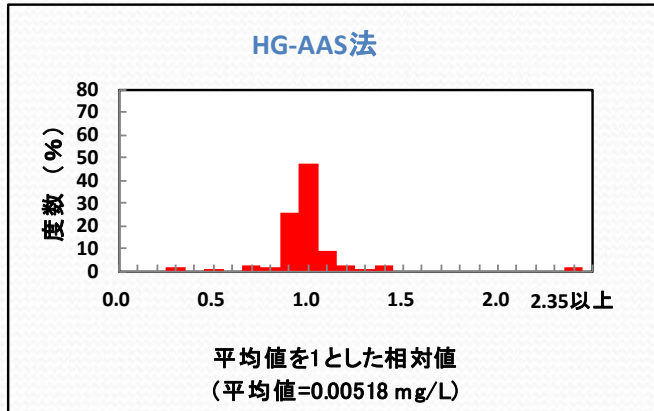
水素化物として導入 … 8回答(適用が疑わしいものも含む)

・ICP-MS法の平均値は水素化物発生法よりも大きく、添加濃度よりも大きい値であった。

2.4.8 要因別の解析4(砒素)(本編58~59頁)

○ICP質量分析法(スペクトル干渉)

・ICP-MS法ヒストグラム … 大きい値が比較的多く、スペクトル干渉が必ずしも確実に除去できていない結果が含まれていたと考えられる(下図参照)



横軸は3法とも、全体の平均値
0.00518 mg/Lを1とした相対値で
ある

分析方法別のヒストグラム

2.4.9 過去の結果との比較(砒素)(本編60頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

・塩化物を多く含む試料では、過去も同様に、スペクトル干渉が必ずしも確実に除去できていない結果を含む傾向が見られた

年度 分析方法	H17		H25		H30		R04	
	回答数	平均値 mg/L	回答数	平均値 mg/L	回答数	平均値 mg/L	回答数	平均値 mg/L
1.HG-AAS法	253	0.00331	150	0.00744	94	0.0791	86	0.00507
2.HG-ICP-AES法	95	0.00318	67	0.00746	62	0.0793	43	0.00495
3.ICP-MS法	10	0.00334	143	0.00787	192	0.0810	231	0.00527
備考 添加濃度(mg/L)	0.0034		0.0075		0.080		0.00500	
備考 主な共存物質	NaCl 15 mg/L		NaCl 2350 mg/L その他		NaCl 3000 mg/L		NaCl 2350 mg/L その他	
備考 告示の方法	H17ではICP-MS法は水質環境基準や排水基準の方法でなかった							

2. 個別の結果について

2.1 六価クロム

2.2 カドミウム

2.3 鉛

2.4 砒素

2.5 全燐

2.5.1 全燐の分析方法

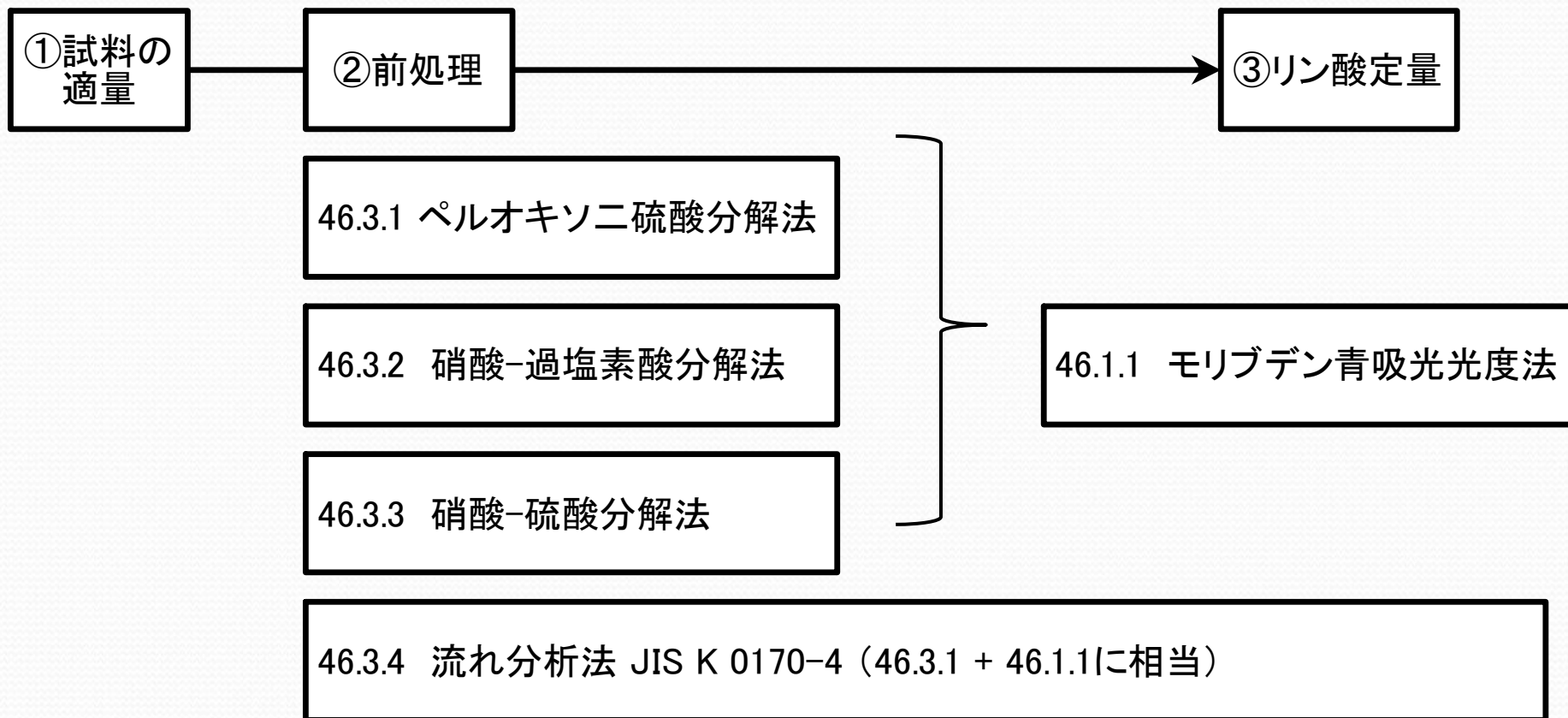
○環告59号

- (1) ペルオキシ二硫酸カリウム分解法 JIS K 0102:2019の46.3.1
- (2) 硝酸-過塩素酸分解法 JIS K 0102:2019の46.3.2
- (3) 硝酸-硫酸分解法 JIS K 0102:2019の46.3.3
- (4) 流れ分析法 JIS K 0102:2019の46.3.4

2.5.2 全燐の分析フロー

水質基準告示の検定方法

JIS K 0102 46.3



2.5.3 外れ値の原因(全燐)(本編62～65頁)

○Grubbsで小さい値 … 9回答

- ・原因不明 … 4回答
- ・感度不足 … 3回答

○Grubbsで大きい値 … 12回答

- ・計算誤り … 5回答
- ・感度不足 … 2回答

○室内精度大きな値 … 9回答

- ・検量線範囲が不適切 … 3回答

2.5.4 要因別の解析1(全燐)(本編65～71頁)

○分析方法

・1～4の4法については、平均値及び室間精度CVは水準間に有意差が見られなかった

分析方法等-分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	213	0.0493	0.00482	9.79
2. 硝酸-過塩素酸分解法	13	0.0487	0.00427	8.78
3. 硝酸-硫酸分解法	8	0.0507	0.00303	5.98
4. 流れ分析法	108	0.0500	0.00436	8.73
5. ペルオキシ二硫酸カリウム分解後、流れ分析	5	0.0481	0.00169	3.51

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

2.5.5 要因別の解析2(全燐)(本編65～71頁)

○ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

・感度を上昇させる操作

溶媒抽出又は長光路セルを使用した吸光度測定の外に、分解の前に酸を用いて試料を濃縮することも可能

→溶媒抽出の適用はほとんどなく、酸を用いた濃縮の回答なし

・長光路セルの使用含む室間精度CV: セル長 10 mm > 50 mm、100 mm

→長光路セルとの間に有意差が見られた(平均値は有意差なし)

ペルオキシ二硫酸カリウム分解法-吸収セルの 光路長(mm)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 10	39	0.0498	0.00652	13.1
2. 20	1	0.0483	-	-
3. 50	167	0.0491	0.00449	9.15
4. 100	6	0.0490	0.00100	2.04

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と3、3と4、1と4

2.5.6 要因別の解析3(全燐)(本編69頁)

○硝酸-過塩素酸分解法

・感度を上昇させる操作 … ペルオキソ二硫酸カリウム分解法と同様に、溶媒抽出又は長光路セルを使用した吸光度測定その他、分解時の濃縮も可能

→今回は、分解時の濃縮及び長光路セルを使用した吸光度測定のみ適用があった

・このいずれか(又は両方)の適用

9回答 平均値:0.0490 mg/L 室間精度CV:7.02%

・いずれも適用なし

4回答 平均値:0.0479 mg/L、室間精度CV:13.2%

→いずれの適用もないと、室間精度CVは大きく、平均値は小さい(添加濃度から離れる)傾向

2.5.7 要因別の解析4(全燐)(本編69頁)

○硝酸-硫酸分解法

・この方法による全体の回答数は少なかった

・感度を上昇させる操作 … 硝酸-過塩素酸分解法と同様に、溶媒抽出又は長光路セルを使用した吸光度測定その他、分解時の濃縮も可能

→今回は、分解時の濃縮及び長光路セルを使用した吸光度測定のみ適用があった

・このいずれか(又は両方)を適用しており、適用なしの回答はなかった

2.5.8 要因別の解析5(全燐)(本編70、71頁)

○流れ分析法

- ・回答数の多くは CFA 法(97)であり、FIA 法(10)は少なかった
→平均値及び室間精度CVは水準間に有意差が見られなかった
- ・加水分解及び酸化分解率の確認 … 11.1%(回答数 12)
→平均値及び室間精度 CV は水準間に有意差は見られなかったが、多くの機関での確認の実施が望まれる
- ・繰り返し性の確認 … 40.7%(回答数 44)
→繰り返し性が悪くなると室間精度も悪くなる傾向(下表参照)がみられ、多くの機関での確認の実施が望まれる

繰り返し性CV(%)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 1 未満	18	0.0485	0.00328	6.75
2. 1 以上 2 未満	15	0.0504	0.00505	10.0
3. 2 以上 5 未満	8	0.0527	0.00699	13.3
4. 5 以上	2	0.0480	-	-

(注)偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率 5%)。

精度の違い:1 と 3

2.5.9 過去の結果との比較(全燐)(本編71～73頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

・過去の結果では、室間精度CVは6.4%～2.8%と年度とともに小さくなっていたが、R04年度は室間精度CVが9.3%と過去に比べて大きい値であった

今年度の試料は、

- ①「燐濃度が低かった(添加濃度0.0500 mg/L)」
- ②「多くの共存成分が含まれていた(人工海水の1/10程度の物質を含む:塩化ナトリウム2350 mg/L、塩化マグネシウム六水和物500 mg/L、塩化カルシウム110 mg/L等)」
- ③「過去の試料と異なり有機燐化合物が含まれていた(AMPを含む)」

など、これらが室間精度CV大に関係していると想定

なお、R04年度のペルオキシ二硫酸カリウム分解法等の調査結果例のように、感度を上昇させる操作(長光路セルの使用等)を行わない場合、操作を行った場合に比べて室間精度CVは大きくなっていたことから、①との関係が大きいとも考えられる。

年度	試料	回答数	平均値(mg/L)	室間精度CV%	添加濃度(mg/L)	備考(燐を含む試薬、主な共存物質)
H13	模擬水質	478	0.150	6.4	0.15	トリポリリン酸ナトリウム 塩化ナトリウム30 mg/L
H26	模擬水質	394	0.0707	5.5	0.072	リン酸水素カリウム及びトリポリリン酸ナトリウム 塩化ナトリウム150 mg/L
H30	模擬排水	345	4.91	4.2	5.0	トリポリリン酸ナトリウム 塩化ナトリウム3000 mg/L
R3	模擬排水	375	4.69	2.8	4.77	リン酸標準液及びテトラフルオロホウ酸カリウム
R4	模擬水質	347	0.0495	9.3	0.0500	リン酸標準液及びAMP 人工海水の1/10(塩化ナトリウム2350 mg/L等)