

平成26年度産業廃棄物に含まれる金属等の
検定方法に係る精度管理等検討業務
報告書

平成27年3月

一般社団法人廃棄物資源循環学会

平成26年度産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る精度管理等検討業務報告書

目次

第1章 業務の概要.....	- 1 -
1. 業務名称.....	- 1 -
2. 業務目的.....	- 1 -
3. 業務実施期間.....	- 1 -
4. 業務内容.....	- 1 -
第2章 精度管理協力分析機関向け説明会.....	- 3 -
1. 目的.....	- 3 -
2. 方法.....	- 3 -
第3章 精度管理調査の配布試料の調整.....	- 8 -
1. 産業廃棄物試料の試料採取.....	- 8 -
2. 産業廃棄物試料の調製.....	- 8 -
3. 標準液の調整.....	- 8 -
4. 溶出液.....	- 9 -
5. 配布した産業廃棄物（ばいじん試料）の均一性評価.....	- 9 -
第4章 精度管理調査の結果.....	- 13 -
1. 配布試料.....	- 13 -
2. 精度管理調査の結果（参加機関数・報告機関数）.....	- 13 -
3. 極端な分析結果（外れ値等）の特定.....	- 15 -
第5章 精度管理調査結果の解析・評価.....	- 53 -
1. 分析項目毎の解析・評価.....	- 53 -
2. 溶出液作製条件.....	- 77 -
3. 精度管理調査のまとめ及び今後の課題.....	- 78 -
巻末資料.....	- 80 -
「平成26年度 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る精度管理等検討委員会」第1回会議 議事録.....	- 81 -
「平成26年度 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る精度管理等検討委員会」第2回会議 議事録.....	- 84 -

本報告書は、環境省より一般社団法人廃棄物資源循環学会が受託した「平成 26 年度産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る精度管理等検討業務」についてとりまとめたものである。

一般社団法人廃棄物資源循環学会
会長 松藤 敏彦

第 1 章 業務の概要

1. 業務名称

平成 26 年度産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る精度管理等検討業務

2. 業務目的

本業務は、廃棄物に係る評価手法として定められた「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)の改正告示(平成 25 年 2 月 21 日)に基づく検定方法に基づき、実際に多数の分析機関において分析を行い、その結果を元にして分析結果のバラツキを更におさえるための精度管理手法について知見をまとめることで、改正告示のより円滑な運営に資することを目的とする。

3. 業務実施期間

契約締結日(平成 26 年 7 月 4 日)から平成 27 年 3 月 27 日まで

4. 業務内容

本業務の内容は以下のとおりである。

(1) 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る精度管理等検討委員会の設置及び運営

①検討委員会の構成

精度管理事業の評価等を行うに当たり、廃棄物処理、土壌汚染、化学分析等に関し専門的知識を有する学識経験者からの意見を聴取するため、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る精度管理等検討委員会」(以下「委員会」という。)を設置し、その運営を行った。

(委員)

○酒井 伸一 京都大学 環境安全保健機構附属環境科学センター 教授
肴倉 宏史 独立行政法人国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター 主任研究員
小野 雄策 日本工業大学ものづくり環境学科 教授
水谷 聡 大阪市立大学大学院工学研究科 准教授
細見 正明 東京農工大学大学院工学研究院 教授
門木 秀幸 鳥取県衛生環境研究所 リサイクルチーム チーム長
西尾 高好 一般財団法人日本環境衛生センター 環境科学部 主査

○：検討会委員長

(オブザーバー)

藤森 英治 環境省 環境調査研修所 教官

(事務局)

貴田 晶子 一般社団法人 廃棄物資源循環学会 理事
豊口 敏之 " 廃棄物試験検査法研究部会長
山脇 隆 " 事務局長
松田 裕子 " 事務局 係員

②検討委員会の開催

第 1 回検討委員会 平成 26 年 9 月 24 日(水) 14:00~16:00

航空会館 603 会議室

第 2 回検討委員会 平成 27 年 3 月 2 日(月) 13:30~15:30

航空会館 202 会議室

(2) 精度管理協力分析機関向け説明会

精度管理に協力して頂ける分析機関を 100 社程度選定し、東京都港区に於いて当該分析機関向け説明会を実施した。

(3) 精度管理調査の実施等

① 産業廃棄物の試料採取

分析の対象となる検体を作成するために必要な試料を採取した。試料採取に当たっては、検体を作成する廃棄物（燃え殻、ばいじん、汚泥、鉱さい）として適当であるか否かを確認するために現地確認を行った。今回は初めての精度管理調査であり、比較的均一な試料としてばいじんを配布試料とした。

② 産業廃棄物試料の調整

分析の対象となる検体を作成するために必要な廃棄物の乾燥、粉碎、分級、混合及び縮分等を実施するとともに、元素分析、溶出試験等を実施し試料の均一性の確認を行った。

③ 精度管理調査の実施

(2)で参加を希望した分析機関に対し、産業廃棄物（ばいじん）試料を配布するとともに、標準液及び溶出液も併せて配布した。標準液は、各機関の分析装置の整備状況を確認するため、溶出液は、産業廃棄物（固体）試料の溶出操作に係るばらつきを確認するための溶液試料として配布したものである。

配布試料については、以下に掲げる項目について参加機関で溶出試験または分析を行い、その結果を報告してもらい結果をとりまとめた。

【分析する項目の内訳】

- ・ 溶出操作
- ・ 水素イオン濃度指数
- ・ 電気伝導度
- ・ 総水銀（還元気化 AA)
- ・ カドミウム（フレイム AA、ICP-AES 又は ICP-MS のうち 1 方法)
- ・ 鉛（フレイム AA、ICP-AES 又は ICP-MS のうち 1 方法)
- ・ 砒素（水素化 AA 又は水素化 ICP-AES、ICP-MS、ICP-AES の 3 方法)
- ・ 六価クロム（吸光光度法)
- ・ セレン（水素化 AA 又は水素化 ICP-AES、ICP-MS、ICP-AES の 3 方法)
- ・ ベリリウム（フレイム AA 又は ICP-AES、ICP-MS の 2 方法)
- ・ 銅（フレイム AA 又は ICP-AES)
- ・ 亜鉛（フレイム AA 又は ICP-AES)
- ・ ナトリウム（フレイム AA 又は ICP-AES)
- ・ カリウム（フレイム AA 又は ICP-AES)
- ・ カルシウム（フレイム AA 又は ICP-AES)

④ データ解析

参加機関の測定結果を取りまとめ、環境省で実施している精度管理調査のとりまとめ方法に準じて、外れ値の棄却、棄却前後の統計値（平均値、標準偏差、変動係数、中央値等）を項目ごとにまとめた。また、外れ値の要因解析を行った。

第2章 精度管理協力分析機関向け説明会

1. 目的

平成24年度に、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（告示第13号）」が改正され、同年度に5機関による精度管理調査が行われた。今年度は、一昨年度行った精度管理調査を全国に広げ、参加機関数100機関程度を公募し、溶出操作及び分析方法の妥当性、試験機関における分析値のばらつき等を検証する。

公募があった団体に対し、説明会を開催し、8及び9の事項（測定試料、測定方法、測定回数、報告書等）について周知する。

2. 方法

（1）説明会概要

- 名称「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に係る精度管理調査説明会
- 主催一般社団法人廃棄物資源循環学会
- 参加費無料
- 期日平成26年9月30日（火）14:00～16:00
- 会場三田 NN ホール 東京都港区芝 4-1-3 三田 NN ビル B1

（2）精度管理調査参加者募集

以下3協会を通じ、各協会のメールマガジン等を通して各会員に周知を依頼した。

- 一般社団法人日本環境測定分析協会
- 全国環境研協議会
- 公益社団法人全国都市清掃会議

（3）申込方法

申し込みは学会のホームページの申込み専用フォームにて受付し、申込者には自動返信にてE-mailにて参加証を送付した。

申込みフォーム記載内容

- 9月30日説明会出席・欠席の別
- 参加機関名・住所・担当者情報
- 特記事項（質問事項・分析不可項目）

同時に、各機関から寄せられた説明会、および分析についての質問事項についてホームページ上で下記のように回答した。

管理調査の参加機関公募についてのQ&A		
No.	質問	回答
1	説明会出席後、分析参加をするかどうかを社内で検討をしてから、参加の返答することは可能でしょうか。	説明会は分析参加を前提にご出席ください。参加のお申込み前にご不明な点がございましたら、メールにてお問い合わせください。（ご回答までに多少のお時間を頂戴します。）
2	説明会に参加できません。分析参加可能でしょうか？	説明会欠席でも、分析参加はできます。フォームよりお申し込みください。
3	参加機関の所有する機器が正しく作動し、標準液作成が正しく行われているかを確認する目的とありますが、その確認の結果を参加者にリターンしていただ	精度管理参加者のデータを集計して環境省に対する報告書とします。その中に、配布試料の標準液の濃度は記載しますので、確認できます。報告書は環境省（HP）にて公開することを予定

	るのでしょうか？もし、いただけるのなら、どのような方法になりますか	しています。
4	参加した場合、結果をとりまとめた報告書は参加機関に配布されますでしょうか。	上記3の回答をご参照ください。
5	測定項目のうち、全項目ではなく、いくつかを選択して報告する、ということは可能でしょうか。	全項目測定が望ましいのですが、やむを得ない場合は受け付けます。お申し込みの際、フォームの特記事項に、分析不可能な項目・理由をご記載ください。後日個別に対応させていただく場合がございます
6	試料は4本とも分析・報告するのでしょうか？	4本の分析・報告をお願いいたします。
7	参加費用が記載されておりませんが、参加費はかからないのでしょうか？	参加費用は不要です。
8	事情により説明会出席者が変更になる場合は、事前連絡等が必要ですか。	事前連絡は不要です。出席お申し込み時に返信された参加証を忘れずにお持ちください。
9	参加機関は公的機関のみですか？	公的機関・民間機関ともにご参加いただきます。
10	結果公表について参加機関名は公開されますか？	公開することはありません。
11	分析試料の配布の時期をお知らせください。	10月10日ごろを予定しています。

(4) 当日運用方法

説明会当日の運用は以下の通りに行われた。

- ① 12時30分 運営スタッフ集合（事務局5名・学生アルバイト3名）
- ② 13時00分 会場準備
- ③ 13時30分 受付開始
- ④ 14時00分 説明会開始
- ⑤ 14時05分 環境省産業廃棄物課 梶川課長補佐挨拶（環境省：梶川補佐）
- ⑥ 14時15分 精度管理調査の説明（事務局貴田）
- ⑦ 15時00分 質疑
- ⑧ 15時55分 説明会終了
- ⑨ 16時00分 会場撤去作業開始
- ⑩ 17時00分 解散

(5) 精度管理調査応募数および説明会参加人数

	民間	自治体	合計
調査参加応募数	76	29	105
うち説明会出席	31	13	44

(6) 質疑応答

説明会、およびメールを通して、分析方法、報告書記載方法について質疑があり、下記のように表にまとめて、ホームページに掲載。質問者および説明会に参加できなかった調査参加者に対して回答とした。

精度管理調査・報告書様式についてのQ&A			
質問		回答	
1	測定項目 pH について	告示 13 号で作成した検液を測定するのか	その通り。溶出操作を行った試料の検液を測定してください
2	数値の丸め方について	Hg だけでも大体の濃度範囲を示してもえられないか。不可能な場合は Hg 以外の項目を試験後残った試料で Hg 定量を試みて良いか。	濃度範囲はお知らせすることはできません。Hg の定量に必要な試料量が不足すると思われる場合は、通常より少なくするか、Hg 以外の項目を測定した後に Hg を測定してください。
3	標準液 1 について	JIS Z 8401 の数値の丸め方の「規則 A」、「規則 B」のどちらを採用すればいいか。	こちらから指示しません。測定機器によって異なることもありますので、数値の丸め方の記述に従って、報告してください。
4	配布される標準液の測定回数と報告書様式	標準液の測定は N=1 だが、報告書様式はどう書くか？	報告書様式を修正しました。N=3 まであります。それより多い場合は、追加してください。
5	配布溶出液の六価クロム	溶出液は酸性にされているので、六価クロムは還元されると考えられるが、測定するのか？	溶出液は六価クロム以外の元素の精度を重点にしたため、酸性としている。六価クロムは微量存在する可能性があるため、できるだけ測定してほしい。
6	ベリリウムの測定	説明会資料の中で、測定元素に Be がないが…	説明会資料の一部でミスがあった。HP の実施要領では修正している
7	溶出操作の報告	N=3 で行う溶出操作に対して、3枚のシートに記載するのか？	N=3 の溶出操作は、ほぼ一定と考えられるので、1枚でよい。なお、N=3 は同一日の平行試験としてもよい
8	ヒ素の水素化物の報告様式		ヒ素・セレンの水素化物の報告書様式は説明会資料から変更しました。HP にて確認してください
9	検量線の濃度	検量線の濃度は、測定時のものか？	その通り
10	報告値、希釈倍率		報告書の試料濃度は溶出操作を行った検液中の濃度(mg/L)で示す。希釈倍率は、その濃度に対する測定濃度の希釈率のことである。測定値は mg/L であって、mg/kg (固体試料中の濃度) ではない
11	検量線の相関係数	相関係数か、 r^2 か？	r^2 です
12	操作ブランク	操作ブランクの報告値は、定量限界か？	試料の定量限界以下で測定できていれば、その数値でもよい
13	配布された溶出液	溶出液はろ過が必要か？	必要ない
14	六価クロムの測定方法		原子吸光法、ICP 発光分光分析、ICP 質量分析による六価クロムの測定では、三

			価クロムの除去が必要な場合には、それを実施すること
15	測定波長の選択	ICP 発光分光分析で、スペクトル干渉がある場合には JIS で推奨されていない波長で測定してもよいか？	スペクトル干渉がある場合には、干渉のない波長で測定することは科学的に正しい判断である
16	遠心分離	遠心分離の時間は公定法で行うので報告しなくてよいのか？また 3000G で設定している装置はその設定でよいか？	時間の報告はしなくてよい。3000G の設定ができる装置であればそれでよい。
17	配布標準液の前処理	しなくてよいか？	しなくてよい。
18	溶出操作		溶出操作は同一日に行ってもよいが、液体試料は同一日ではなく測定すること
19	Na、K、Ca の測定法	実施要領に記載されていないが、JISK0102 の方法以外で可能か。具体的に Na、K の ICP 発光分光分析法。	JISK0102 記載の方法を基本とする。Na 及び K はフレーム光度法、原子吸光用、イオンクロマト法が可能で、Ca はキレート滴定法、原子吸光法、ICP 発光分光分析法が可能である。キレート滴定法の報告書様式を用意していないので、追加シートを作成し、濃度（及び試料採取量）を記載すること。質問の ICP 発光分光方法は、イオン化干渉が大きいので推奨しないが、可能であると判断されれば測定・報告してもよい。ただし、検量線の直線性はよくないと想定されるので、標準液の濃度に対する強度を記載すること
20	産廃試料のばいじんの溶出濃度	3%か10%か	陸上埋立でも海面埋立でもばいじん試料は10%です
21	報告書の記載方法について	pHの装置管理状況 というのは、本体、電極のそれぞれが JQA の検定を受けているかどうか、受けていればその実施日を記載するということが良いか	それで結構です。
22	Na, K 分析	Na, K の分析法としてイオンクロマト法が可能だが、報告書様式がない。（「吸光光度法（その他）」シートを参照し 検出方法など必要事項を適宜変更して使用すれば よいか）	イオンクロマト法の様式を用意しておりませんでした。他の分析機器のシートを参照、適宜変更してご報告ください。

23		産業廃棄物試料はN=3で溶出操作後、その3本をそれぞれN=1以上で対象元素の測定を行えばいいのでしょうか？	N=3の溶出操作で、各溶出液は1回測定でよい。
24	測定後の配布試料の処分について	測定後のばいじん試料の処分に困っています。	今年度事業終了まで、保管しておいてください。 測定後の試料の対処については、終了後に、参加機関にお知らせします。

(7) 会場の様子



受付



会場内



環境省挨拶



精度管理説明

第3章 精度管理調査の配布試料の調整

1. 産業廃棄物試料の試料採取

分析対象となる検体は産業廃棄物焼却施設のばいじんとした。

以下のばいじん試料2種類を採取した。

① 産業廃棄物ばいじん1（溶融飛灰で不溶化処理前のもの、100kg程度）

② 産業廃棄物ばいじん2（溶融飛灰で不溶化処理後のもの、20kg程度）

①は溶出試験用の配布試料であり、②は溶出液配布用のための試料である。

2. 産業廃棄物試料の調製

産業廃棄物試料は、採取後、乾燥し、振動式篩機にかけ106 μ m以下の試料を採取し、V型ブレンダーにて攪拌した後、褐色のガラス瓶に小分けして作製した。

(1) 試料重量：約200g/本

(2) 作製本数：200本（内10本を均一性評価に供する）

(3) 均一性評価方法：10本について成分（Fe、Cu、Zn、Pb、Ca）を分析した。また、含水率及び粒度分布についても測定を行った。

(4) 試料の識別：以下のラベルを各試料瓶の表面に添付して識別した。

産業廃棄物精度管理試料
ばいじん試料 No. ×××
2014年9月
(一社) 廃棄物資源循環学会

×××は1~200の通し番号

3. 標準液の調整

標準液については、和光純薬及び関東化学製の各1000mg/L標準※1を使用して標準液1（Hg、Cd、Pb、As、Se、Be、Cu、Zn）、標準液2（六価クロム）の2種類を作製した。

※1：標準液は、JCS S証明書付の各1000mg/Lを使用した（Beを除く）。

(1) 試料液量：標準液1（200ml/本）

標準液2（100ml/本）

(2) 作製本数：標準液1（100本）

標準液2（100本）

(3) 試料の識別：以下のラベルを各試料瓶の表面に添付して識別した。

産業廃棄物精度管理試料
標準液1（Hg等）
2014年9月
(一社) 廃棄物資源循環学会

産業廃棄物精度管理試料
標準液 2（六価クロム用）
2014 年 9 月
（一社）廃棄物資源循環学会

4. 溶出液

産業廃棄物（ばいじん（不溶化処理後の溶融飛灰））を用いて溶出液を作成した。採取試料は振動式篩機にかけ 5mm 以下の試料を採取し、5mm 以上のものについては、粉碎し 0.5mm 以上 5mm 以下とした。溶出液は産業廃棄物の検定方法により作製した。作成した溶出液に関東化学製の各 1000mg/L の As、Se、Be※1 の標準液を添加し混合した後、試料瓶に小分けして作製した。

- (1) 試料液量：溶出液+標準液（500ml／本）
- (2) 作製本数：溶出液+標準液（100 本）
- (3) 試料の識別：以下のラベルを各試料瓶の表面に添付して識別した。

産業廃棄物精度管理試料
溶出液（溶出液+標準液）
2014 年 9 月
（一社）廃棄物資源循環学会

5. 配布した産業廃棄物（ばいじん試料）の均一性評価

配布試料の均一性を、主成分元素により評価し、また粒度分布も測定した。

(1) ばいじん試料の金属類及び含水率分析結果

瓶詰めした試料から 10 本を抜き取り、均質性調査用分析試料とした。結果を表 1 に示す。金属類の分析結果は、RSD で 3.49～4.71%であった。また、含水率の RSD は、6.99%であった。

表 3-1 金属類及び含水率分析結果(n=10)

項目 試料	Fe	Cu	Zn	Pb	Ca	含水率
	%	%	%	%	%	%
No.7	2.47	0.33	1.06	0.47	24.9	2.88
No.19	2.78	0.33	1.15	0.45	27.4	2.74
No.43	2.63	0.32	1.08	0.45	26.2	2.53
No.62	2.59	0.34	1.09	0.48	25.3	3.14
No.99	2.68	0.35	1.18	0.50	26.9	3.11
No.110	2.71	0.37	1.16	0.52	26.2	3.03
No.124	2.58	0.35	1.10	0.49	24.7	2.95
No.156	2.62	0.34	1.10	0.49	24.5	2.79
No.171	2.54	0.33	1.06	0.46	24.2	2.67
No.189	2.54	0.34	1.05	0.49	24.7	2.73
AVE	2.61	0.34	1.10	0.48	25.50	2.86
σ	0.09	0.01	0.05	0.02	1.10	0.20
RSD(%)	3.49	4.16	4.12	4.71	4.32	6.99

(2) ばいじん試料の粒度分布

(1)の均一性評価に用いた 10 試料で、粒度分布を測定した。10 試料の粒度分布図を図 3-1～図 3-10 に示す。平均粒径は 24.8 μ m で、RSD は、8.18%であった。二つ粒度の山がみられるが、煤塵試料の特性によるものと考えられた。

表 3-2 粒度分布測定結果(平均径単位: μ m;n=10)

試料	No.7	No.19	No.43	No.62	No.99			
平均径	26.4	27.8	25.6	23.7	23.8			
試料	No.110	No.124	No.156	No.171	No.189	AVE	σ	RSD(%)
平均径	23.5	21.5	23.1	27.5	25.2	24.8	2.03	8.18

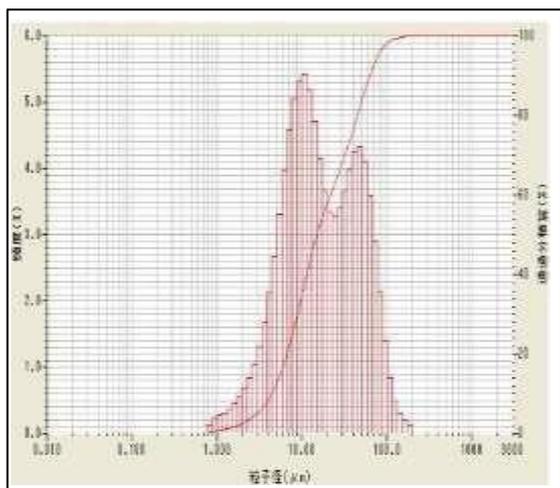


図 3-1 試料番号 7 の粒度分布図

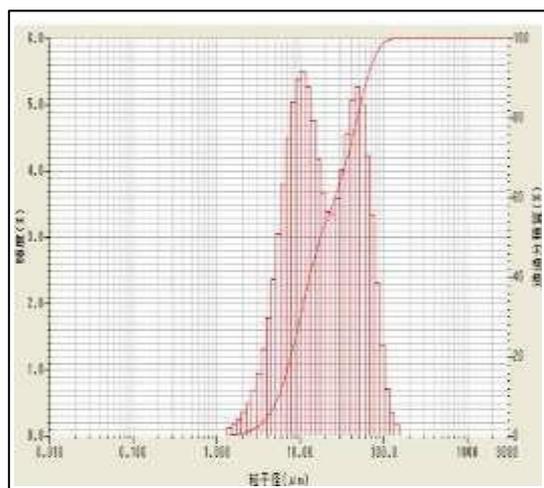


図 3-2 試料番号 19 の粒度分布図

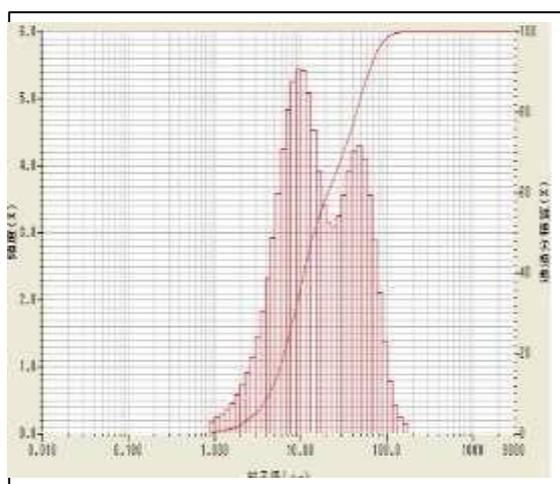


図 3-3 試料番号 43 の粒度分布図

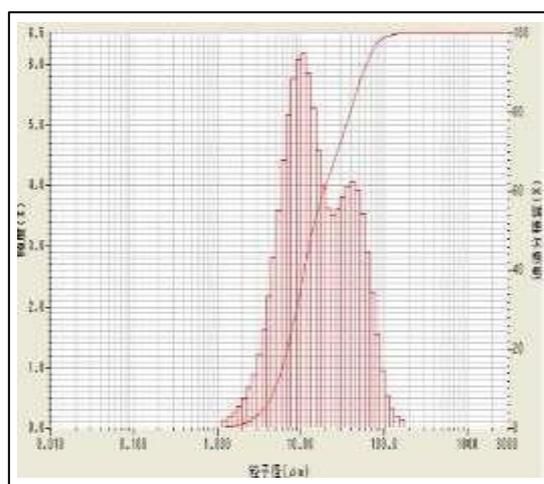


図 3-4 試料番号 62 の粒度分布図

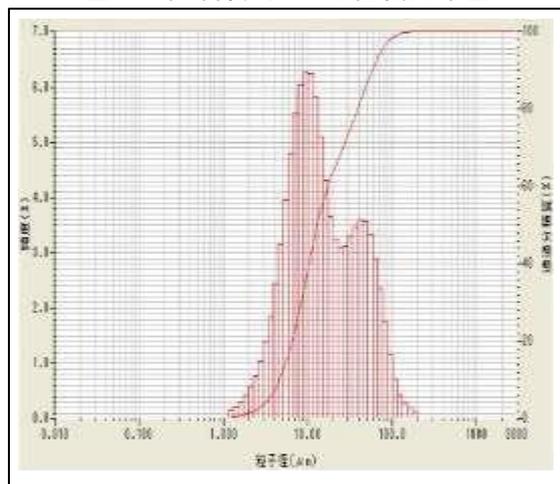


図 3-5 試料番号 99 の粒度分布図

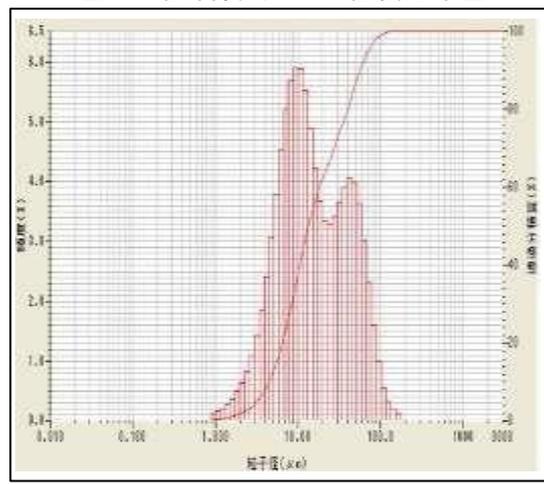


図 3-6 試料番号 110 の粒度分布図

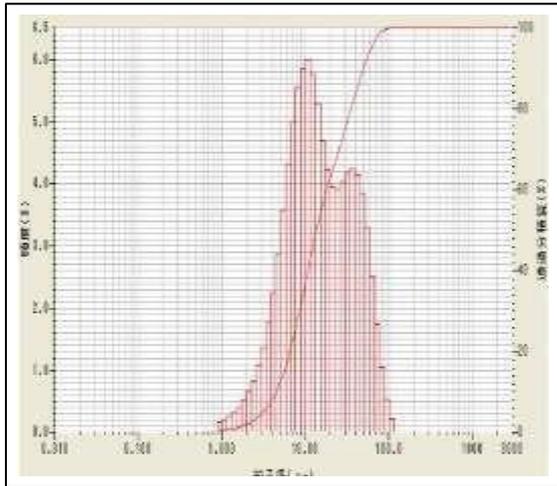


図 3-7 試料番号 124 の粒度分布図

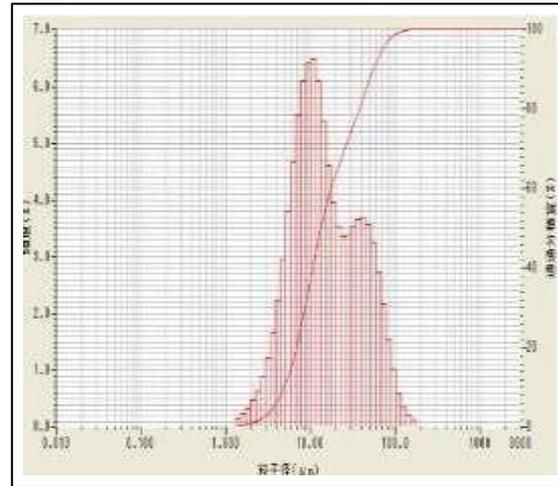


図 3-8 試料番号 156 の粒度分布図

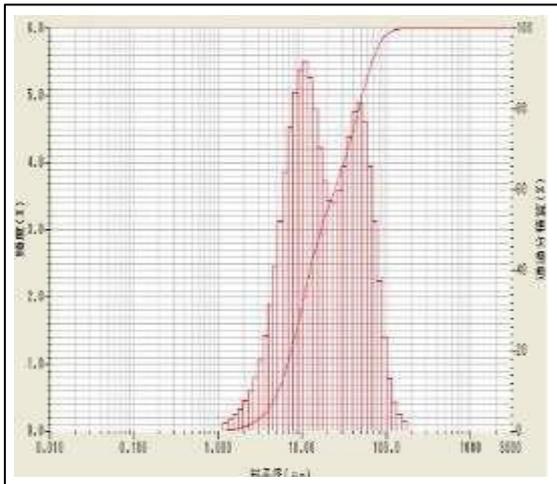


図 3-9 試料番号 171 の粒度分布図

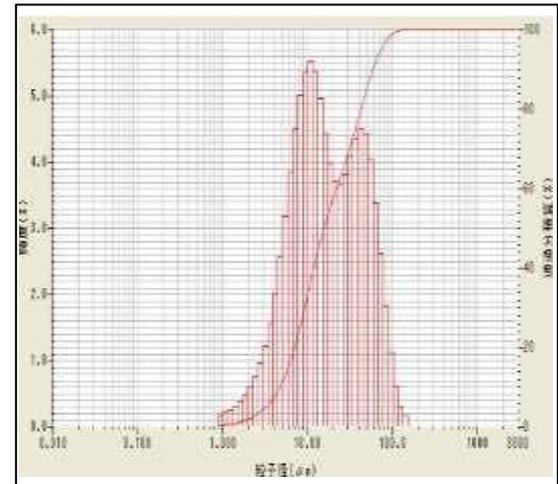


図 3-10 試料番号 189 の粒度分布図

第4章 精度管理調査の結果

1. 配布試料

(1) 産業廃棄物試料 200g

(2) 標準液

標準液は濃度不明のブラインド試料とし、液性により分けた2種類とする。標準液を送付して測定する目的は、参加機関の所有する（使用する）機器が正しく作動し、標準液作成が正しく行われているかを確認するためである。

① 標準液1 (Hg、Cd、Pb、As、Se、Be、Cu、Zn) 200mL

添加濃度： Hg 0.05mg/L； その他の元素は0.28mg/L

② 標準液2 (Cr⁶⁺) 100mL

添加濃度： 0.80mg/L

測定回数は1回以上とする。

(3) 産業廃棄物の溶出液

溶出操作による機関間ばらつきと溶出操作によるばらつきとを区別し、共存物質が存在する溶出液で測定対象元素の分析誤差がどの程度あるかを把握する目的で配布した。3章に示したように、溶出液の作製にはばいじんの不溶化物（キレート処理）を用いて作成したものに、標準液（As、Se、Be）を0.28mg/Lになるよう添加した。参考に添加前の溶出液の濃度を参考に次表に示す。

項目	試験結果	単位
水素イオン濃度	9.04	pH
電気伝導率	1250	mS/m
水銀又はその化合物	0.0005 未満	mg/L
カドミウム又はその化合物	0.003	mg/L
鉛又はその化合物	0.005 未満	mg/L
砒素又はその化合物	0.005 未満	mg/L
セレン又はその化合物	0.279	mg/L
銅又はその化合物	0.01 未満	mg/L
亜鉛又はその化合物	0.01 未満	mg/L
ベリリウム又はその化合物	0.005 未満	mg/L
六価クロム化合物	0.03	mg/L
クロム又はその化合物	0.05	mg/L
ナトリウム	2140	mg/L
カリウム	652	mg/L
カルシウム	2190	mg/L

2. 精度管理調査の結果（参加機関数・報告機関数）

調査に参加した機関数、及び結果を報告した機関数を表4-2-1に示す。参加申し込み機関は104機関であった。そのうち、100機関から測定結果の報告があった。

表 4-2-1 調査の参加機関数及び結果回答機関数

区分	参加機関数	結果報告機関数	回収率 (%)
公的機関	29	29	100
民間機関	75	71	94.7
合計	104	100	96.2

ばいじん試料について、分析項目、分析方法別の回答状況を表 4-2-2 に示す。ここでは、同一機関から、同一項目に対して複数の分析方法での報告があった場合、それぞれ別にカウントしているため、合計は表 4-2-1 の回答機関数とは一致しないことがある。

表 4-2-2 分析項目、分析方法別回答数(ばいじん試料)

1) 基準値項目

分析項目	分析方法						回答なし	合計
	還元気 化原子 吸光法	吸光 光度法	ICP- AES	ICP- MS	フレイム 原子吸 光法	フレイムレス 原子吸 光法		
水銀	93	—	—	—	—	—	7	100
カドミウム	—	—	37	46	8	7	5	103
鉛	—	—	42	40	13	4	4	103
六価クロム	—	48	26	15	1	1	11	102
ヒ素	—	0	15	43	36	4※	5	103
セレン	—	0	18	43	34	4※	3	102
銅	—	0	47	38	14	0	4	103
亜鉛	—	0	48	36	15	0	4	103
ベリリウム	—	-	50	39	0	2	12	103

※ヒ素、セレンの分析方法としてフレイムレス原子吸光法は公定法には採用されていない。

2) その他の項目

分析項目	分析方法					回答なし	合計
	フレイム光 度法	フレイム原子 吸光法	イソクロマ ト法	ICP- AES	ICP- MS		
ナトリウム	2	39	9	35	3	13	101
カリウム	2	42	9	32	3	13	101
カルシウム	0	25	5	55	3	13	101

分析項目	分析方法	回答なし	合計
	電極法		
pH	98	2	100
EC	93	7	100

3. 極端な分析結果（外れ値等）の特定

(1) 解析方法

測定値の解析方法は、環境省実施の統一精度管理調査の解析方法に準じ、すべての分析項目について、以下のフローに従って解析を行った。

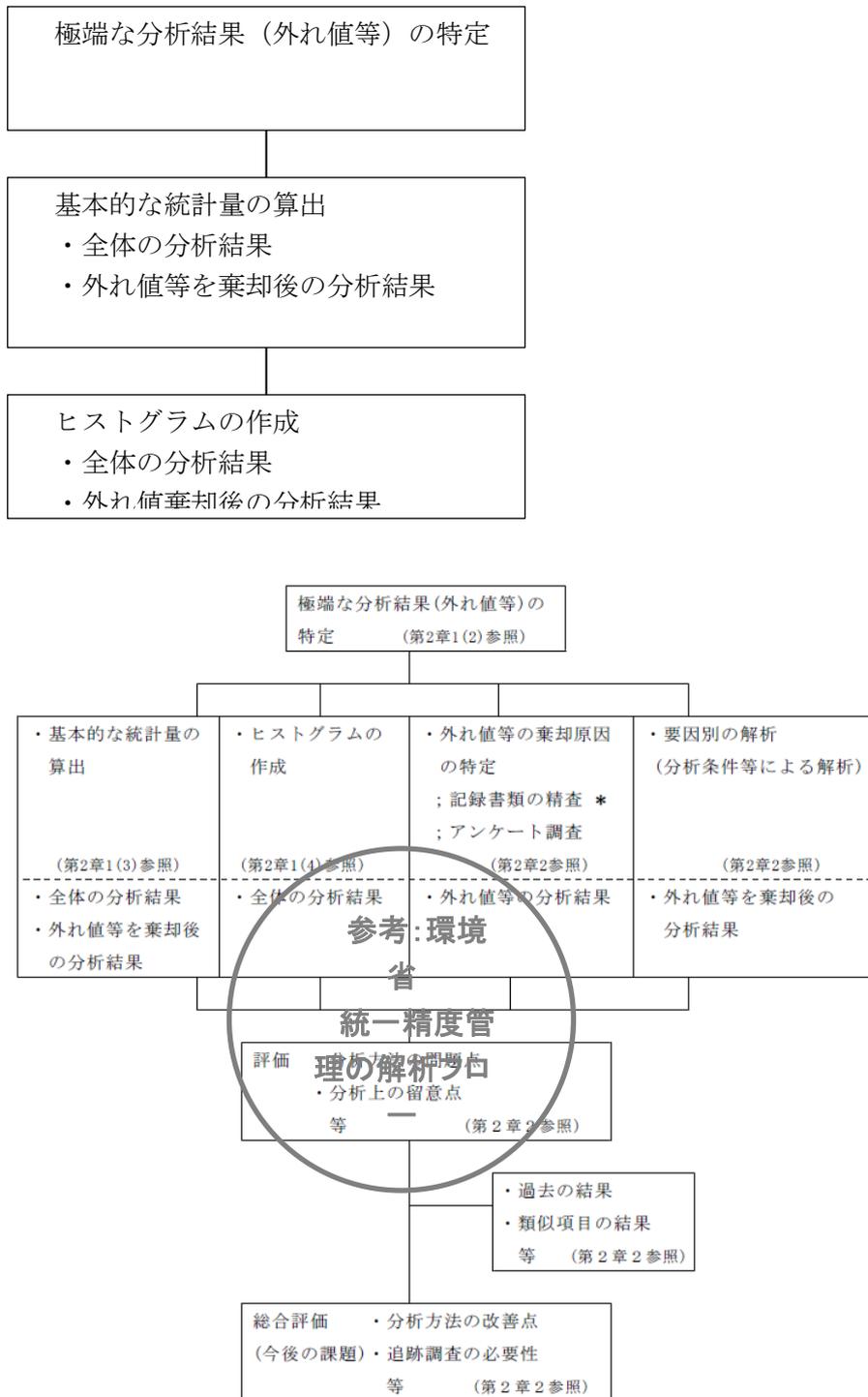


図2-1-1 解析方法の概要

(2) 外れ値等の棄却

ばいじん試料の分析結果について、以下の4項目に該当するものは外れ値として棄却した。

- (a) .結果が、「ND」、「〇〇以下」、「〇〇未満」又は「0」で示されているもの。
- (b) .Grubbs の検定を行い、検定統計量が5%棄却限界値を超えるもの
- (c) .結果（併行測定回数）が3回未満のもの
- (d) .3回の測定結果の室内変動が大きく、上記（a）及び（b）を棄却した後の室内変動（変動係数）を超えるもの

標準液及び溶出液の分析結果については、上記（a）及び（b）に該当するものは外れ値とし $n < 3$ で棄却した。また、pH、ECについては、1つの報告値に対する測定回数が2回以下のものは外れ値として棄却した。ECについては、単位間違いが疑われる報告値が複数存在し、統計に影響を与えるため、はじめに外れ値として除いて解析を行った。

以上の方法によって、外れ値等として棄却された回答数及び統計的な検定による棄却の限界値を試料（項目）別に表4-2-3～表4-2-5にまとめた。

表 4-2-3 外れ値等により棄却した回答数(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	
水銀	93	5	2	5	0(1)	12	12.9
カドミウム	98	1	79	4	0	84	85.7
鉛	99	0	1	0	1	4	2.0
六価クロム	91	0	49	3	1	51	58.2
ヒ素	98	1	76	4	0	78	82.7
セレン	99	0	3	0	1	4	4.0
銅	99	0	2	0	1	3	3.0
亜鉛	99	0	1	1	1	3	3.0
ベリリウム	91	0	80	4	0	84	93.4
ナトリウム	88	0	0	5	1	6	6.8
カリウム	88	0	0	4	0	4	4.5
カルシウム	88	0	0	7	2	9	10.2

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 (%)
		n<3	Grubbs	測定回数 (n<3)	単位間違い	計	
pH	96	1	2	29	—	32	33.3
電気伝導率	91	1	9	43	4	57	62.6

※ 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100

※ 室内変動の () 内は Grubbs での外れ値となっている回答数を示す。

表 4-2-4 外れ値等により棄却した回答数(標準液)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 (%)
		ND 等	Grubbs	計	
水銀	94	0	3	3	3.2
カドミウム	101	2	9	11	10.9
鉛	102	3	13	16	15.7
六価クロム	95	2	13	15	15.8
ヒ素	101	1	7	8	7.9
セレン	101	1	13	14	13.9
銅	101	1	7	8	7.9
亜鉛	100	2	3	5	5.0
ベリリウム	92	0	13	13	14.1

※ 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100

表 4-2-5 外れ値等により棄却した回答数(溶出液)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 (%)
		ND 等	Grubbs	計	
水銀	93	26	8	34	36.6
カドミウム	99	67	7	74	74.7
鉛	100	66	3	69	69.0
六価クロム	87	71	1	72	82.8
ヒ素	100	2	9	11	11.0
セレン	100	1	1	2	2.0
銅	99	72	2	74	74.7
亜鉛	99	69	4	73	73.7
ベリリウム	91	1	10	11	12.1
ナトリウム	81	0	6	6	7.4
カリウム	81	1	5	6	7.4
カルシウム	83	0	9	9	10.8

※ 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100

(3) 精度管理調査の結果：外れ値棄却前後の統計量（平均値、標準偏差、変動係数、最小値、最大値、中央値）

前記(2)で統計的外れ値となった分析結果の棄却前後の統計量を算出し、試料(項目)別に表4-2-6～表4-2-8にまとめた。各分析項目とも、統計量としては、平均値、標準偏差、変動係数、最小値、最大値及び中央値を示す。なお、分析結果に「ND等」が含まれている場合、算出にあたってはこれらの結果を除いた。また、pH、ECについては、1つの報告値に対する測定回数が3回未満のものも除いた。

表4-2-6 外れ値棄却前後の基本統計量(ばいじん試料)

分析項目	棄却 ※	回答数	平均値 ※※ (mg/L)	標準偏差 ※※ (mg/L)	変動係数 (%)	最小値 ※※ (mg/L)	最大値 ※※ (mg/L)	中央値 ※※ (mg/L)
水銀	前	86	0.116	0.930	803	0.00023	8.63	0.00869
	後	81	0.00966	0.00666	68.9	0.00023	0.0297	0.00855
カドミウム	前	18	0.0091	0.0179	197	0.0002	0.0668	0.0014
	後	14	0.0014	0.0010	73.7	0.0002	0.0035	0.0010
鉛	前	98	123	39	31.5	2.78	191	125
	後	97	123	38	30.7	2.78	191	126
六価クロム	前	42	0.0860	0.0533	62.0	0.0045	0.258	0.0733
	後	38	0.0731	0.0262	35.9	0.0045	0.134	0.0731
ヒ素	前	21	0.0576	0.161	280	0.0005	0.697	0.0033
	後	17	0.0055	0.0063	115	0.0005	0.0200	0.0014
セレン	前	96	0.265	0.117	44.2	0.0011	0.653	0.272
	後	95	0.267	0.116	43.5	0.0011	0.653	0.275
銅	前	97	3.31	1.03	31.2	0.261	6.37	3.28
	後	96	3.34	0.99	29.6	0.433	6.37	3.33
亜鉛	前	98	12.0	3.1	25.9	0.558	21.5	12.0
	後	96	12.1	2.9	24.0	4.31	21.5	12.0
ベリリウム	前	10	0.0421	0.0963	229	0.00002	0.301	0.00062
	後	6	0.00027	0.00029	105	0.00002	0.00073	0.00017
ナトリウム	前	88	3050	604	19.8	0.713	3930	3150
	後	82	3180	307	9.7	2260	3930	3170
カリウム	前	88	1050	394	37.6	1.02	3640	993
	後	84	1000	132	13.2	577	1420	990
カルシウム	前	88	6560	1580	24.1	1.52	9090	6890
	後	79	6920	586	8.5	5100	8270	6920
pH	前	68	12.4	0.2	1.3	12.1	13.0	12.3
	後	66	12.4	0.1	1.0	12.1	12.7	12.3
EC	前	43	4740	4700	99.3	46.3	34100	4230
	後	34	4280	243	5.7	3840	4900	4270

※「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。

※※pHについては、無単位。ECについては、mS/m。

表 4-2-7 外れ値棄却前後の基本統計量(標準液)

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)	最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)
水銀	前	94	0.689	6.0	868	0.00028	58.0	0.0457
	後	91	0.0441	0.0131	29.7	0.00028	0.0729	0.0457
カドミウム	前	99	0.299	0.253	84.6	0.0032	2.74	0.280
	後	90	0.278	0.015	5.3	0.233	0.313	0.280
鉛	前	99	0.603	2.71	449	0.0100	27.1	0.281
	後	86	0.281	0.017	6.2	0.240	0.330	0.280
六価クロム	前	93	0.757	0.150	19.8	0.0845	0.963	0.810
	後	80	0.806	0.037	4.6	0.700	0.881	0.812
ヒ素	前	100	0.315	0.288	91.4	0.013	2.92	0.279
	後	93	0.279	0.025	9.0	0.202	0.353	0.279
セレン	前	100	0.309	0.263	85.0	0.0090	2.70	0.278
	後	87	0.282	0.021	7.6	0.219	0.351	0.278
銅	前	100	0.283	0.059	20.7	0.0038	0.656	0.286
	後	93	0.285	0.018	6.2	0.230	0.334	0.287
亜鉛	前	98	0.296	0.143	48.2	0.154	1.66	0.285
	後	95	0.285	0.029	10.2	0.200	0.380	0.285
ベリリウム	前	92	0.453	0.639	141	0.161	3.28	0.287
	後	79	0.285	0.018	6.4	0.233	0.345	0.285

※「棄却前」には統計的外れ値は含むが、分析結果が「ND等」であるものは含まない。

表 4-2-8 外れ値棄却前後の基本統計量(溶出液)

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)	最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)
水銀	前	67	0.0125	0.0876	701	0.00013	0.717	0.00056
	後	59	0.00055	0.00015	27.7	0.00013	0.00102	0.00054
カドミウム	前	32	0.0259	0.0614	237	0.0027	0.276	0.0047
	後	25	0.0046	0.0011	23.6	0.0027	0.0073	0.0043
鉛	前	34	3.49	19.8	567	0.0022	115	0.0331
	後	31	0.0641	0.0863	135	0.0022	0.309	0.0267
六価クロム	前	16	0.118	0.364	310	0.0009	1.48	0.0170
	後	15	0.0268	0.0264	98.5	0.0009	0.0668	0.0148
ヒ素	前	98	0.285	0.121	42.4	0.0016	1.33	0.280
	後	89	0.275	0.029	10.7	0.176	0.332	0.280
セレン	前	99	0.553	0.227	41.0	0.0105	2.13	0.583
	後	98	0.537	0.161	30.0	0.0105	0.868	0.582
銅	前	27	0.243	0.683	281	0.0030	3.25	0.0146
	後	25	0.0656	0.109	167	0.0030	0.367	0.0139
亜鉛	前	30	0.434	1.95	449	0.0020	10.7	0.0186
	後	26	0.0402	0.0515	128	0.0020	0.174	0.0167
ベリリウム	前	90	0.423	0.631	149	0.0200	3.39	0.264
	後	80	0.259	0.037	14.2	0.169	0.359	0.262
ナトリウム	前	81	2060	501	24.3	1.23	4420	2050
	後	75	2037	195	9.6	1440	2650	2050
カリウム	前	80	613	234	38.2	1.2	2430	579
	後	75	583	53	9.1	466	731	577
カルシウム	前	83	2250	789	35.1	1.11	6340	2190
	後	74	2190	179	8.2	1600	2590	2190

※「棄却前」には統計的外れ値は含むが、分析結果が「ND等」であるものは含まない。

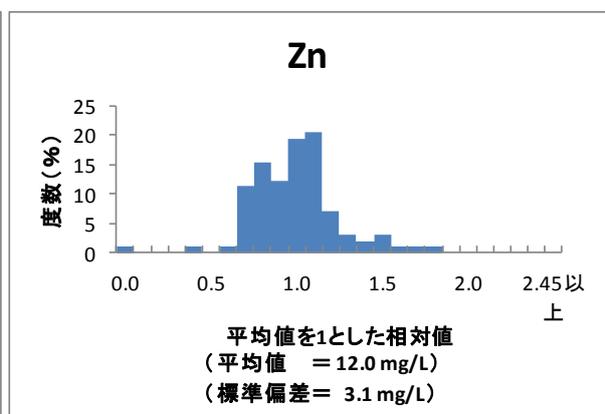
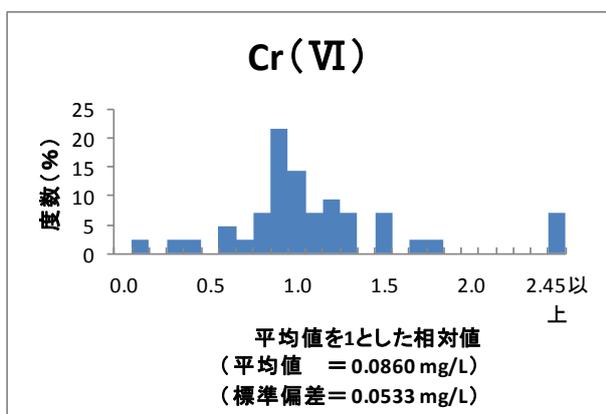
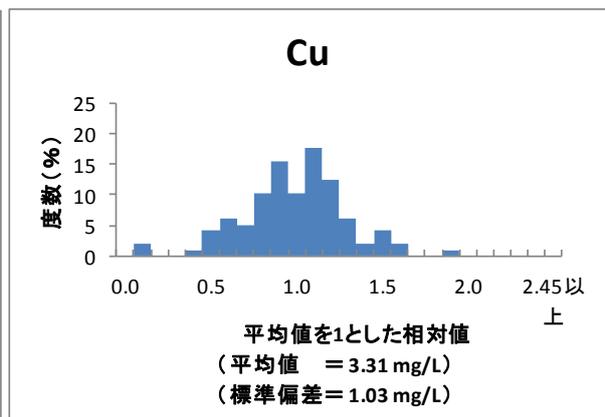
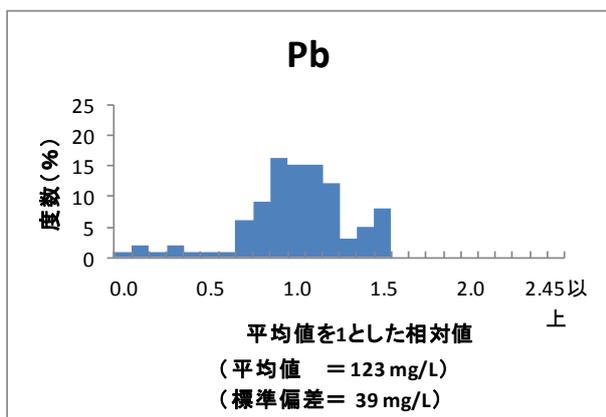
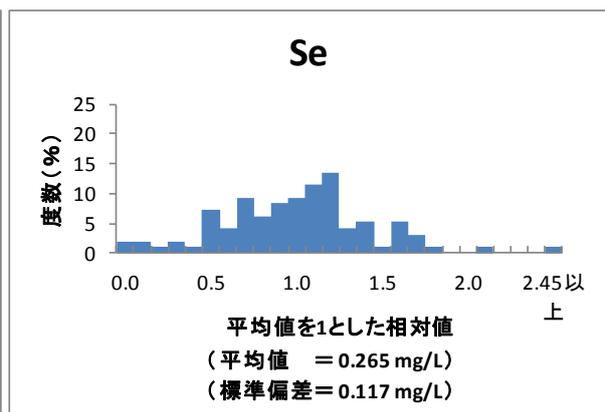
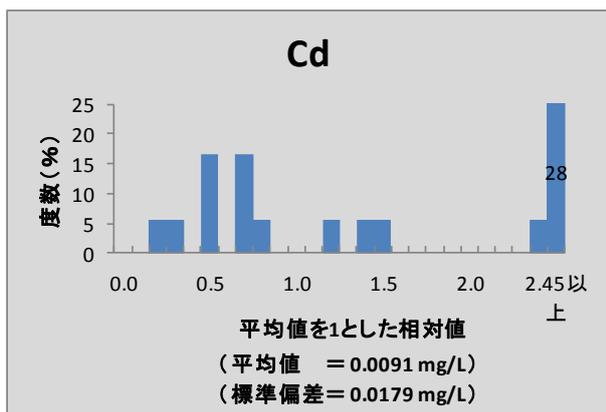
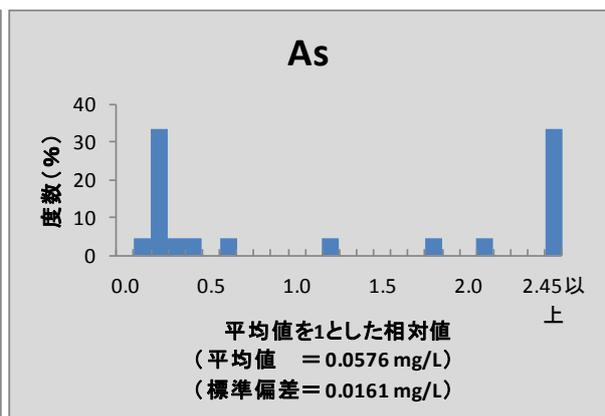
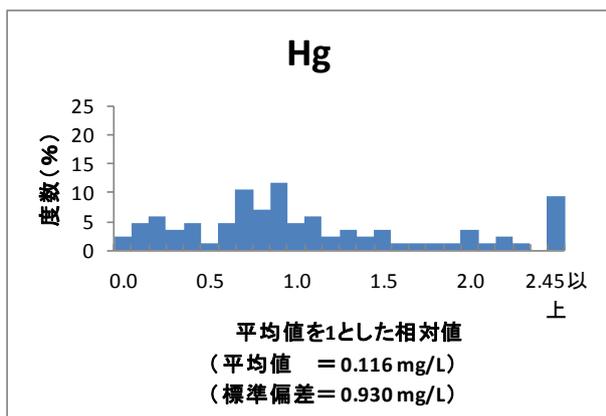
(4) 測定値（外れ値棄却前後）のヒストグラム

各項目の測定値のヒストグラムを以下に示す。ばいじん試料について、外れ値を含む全試料及び外れ値を除く試料のヒストグラムを、図 4-2-1 及び図 4-2-2 に、標準液試料について、全試料と外れ値を除く試料の測定値のヒストグラムを、図 4-2-3 及び図 4-2-4 に、また溶出液試料について、全試料と外れ値を除く試料の測定値のヒストグラムを、図 4-2-5 及び図 4-2-6 に示す。

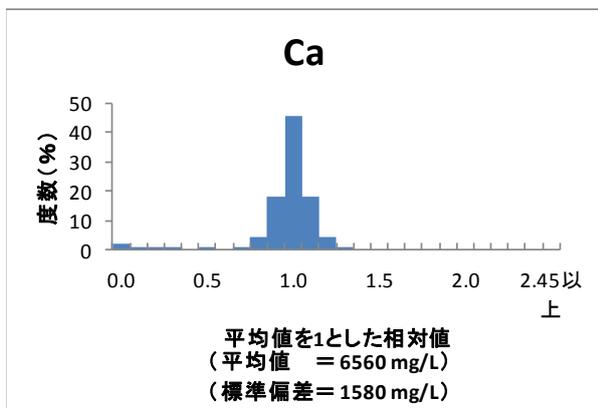
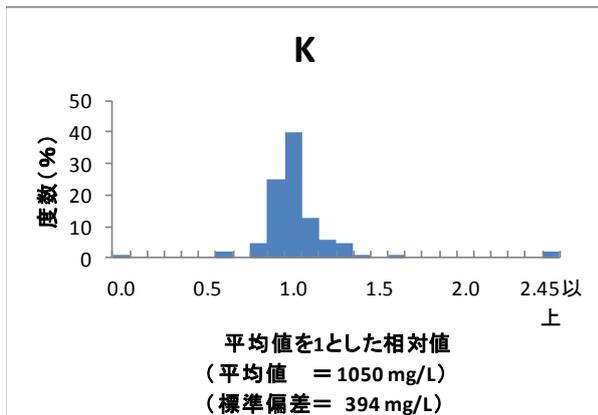
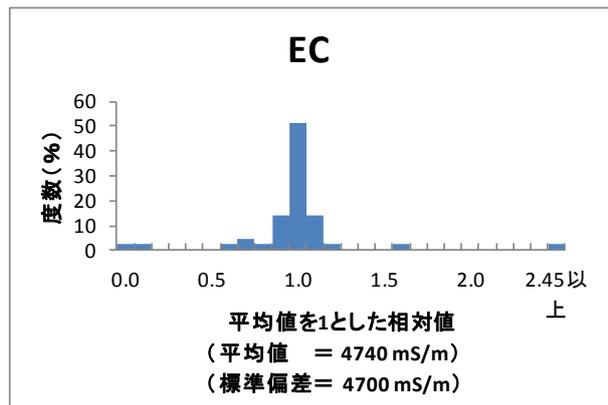
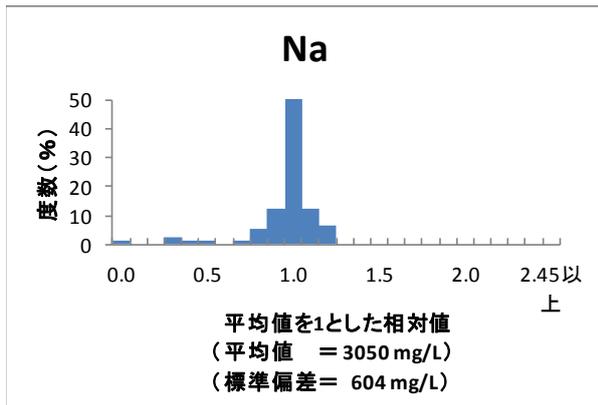
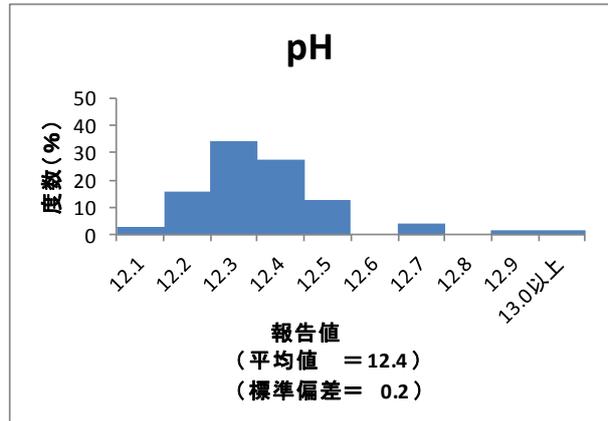
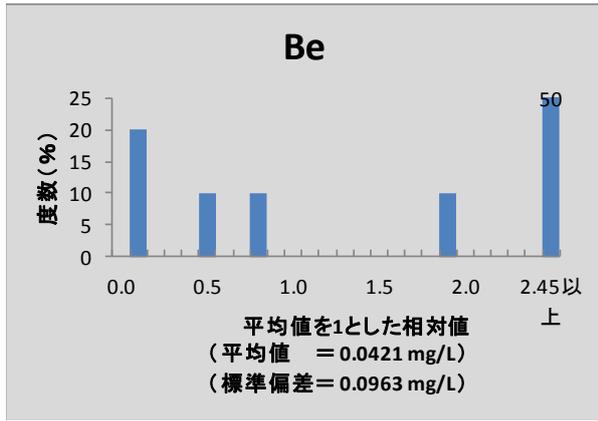
各ヒストグラムは、分析項目間の比較を容易にするために、横軸・縦軸とも同一として作成した。その概要は以下のとおりである。

- ・ 横軸は、分析結果の外れ値等棄却後の平均値を「1.0」とした場合の相対値を示す。各級は、相対値 0.05 未満、0.05～0.15、…、2.25～2.35、2.45 以上に区分し、級幅は「0.1」とした。
- ・ 縦軸は、各級の度数の全回答数（外れ値等を含めた回答数）に対する割合（%）（いわゆる相対度数%）を示す。ただし、pH の分布は相対値の幅が極端に狭くなるため、報告値を横軸とした。

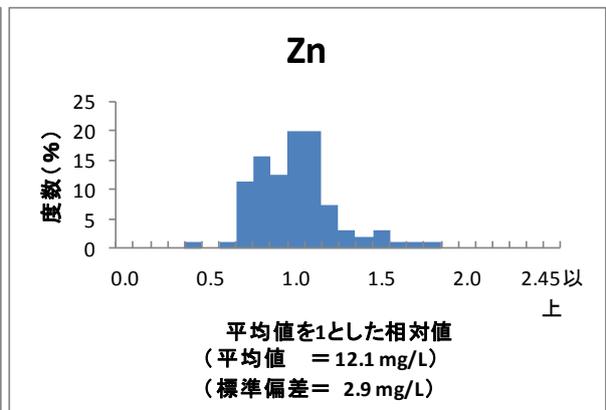
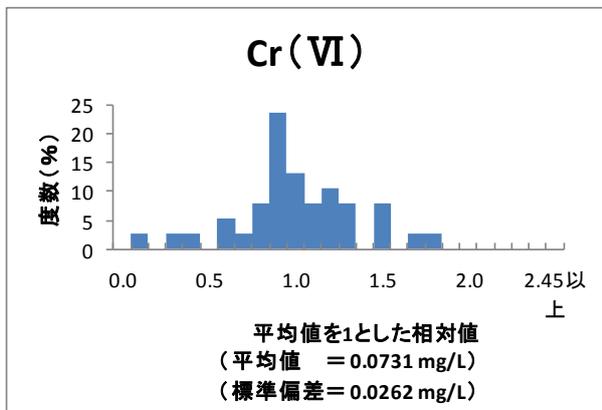
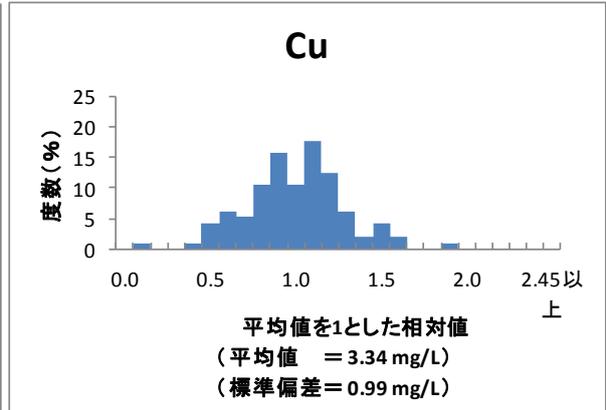
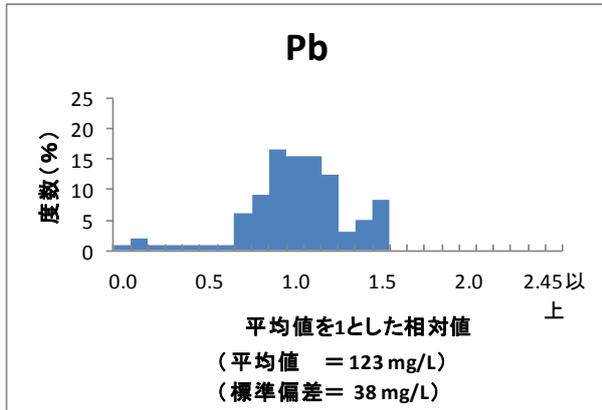
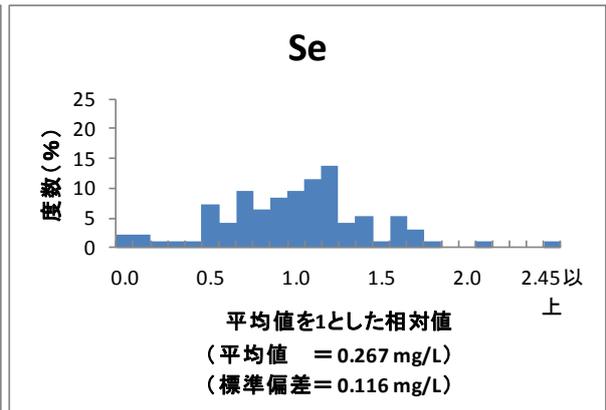
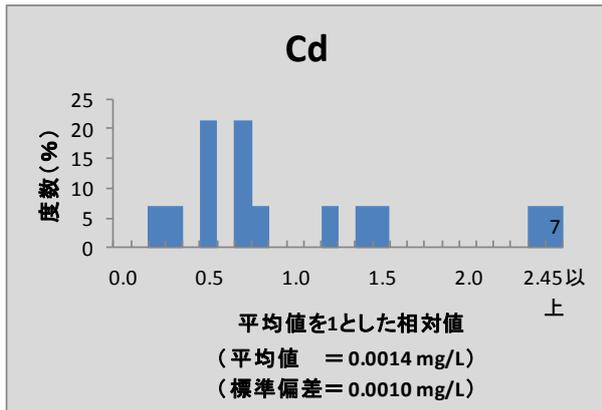
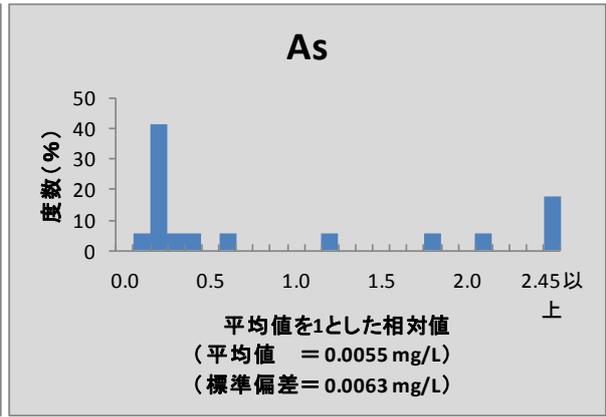
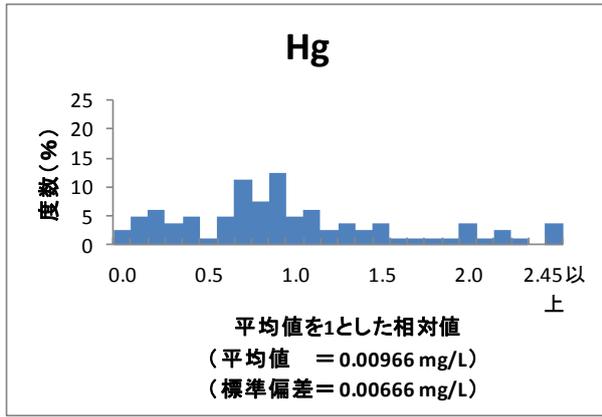
なお、ヒストグラムの作成にあたっては、分析結果のうち「ND 等」であるもの（前記（2）参照）は除いた。また、「n<3」のもの（前記（2）参照）も除いた。



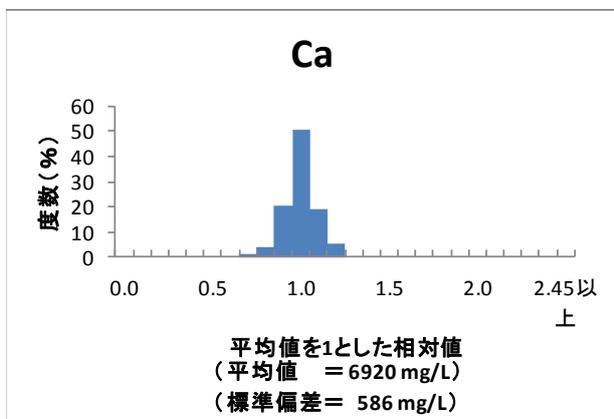
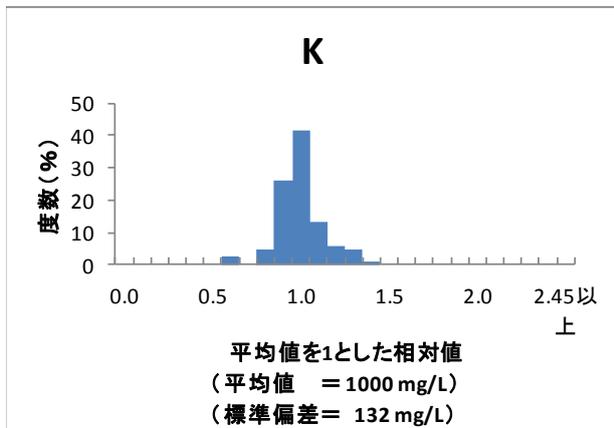
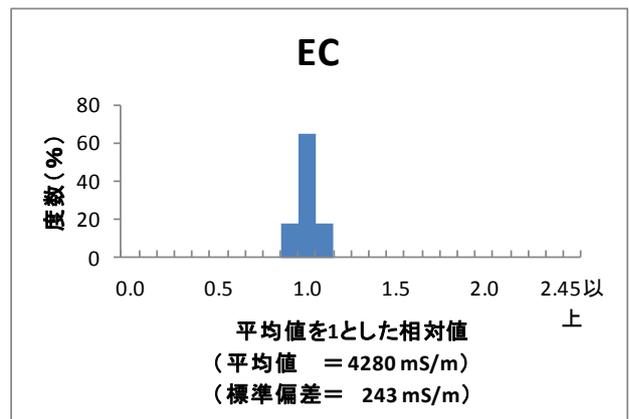
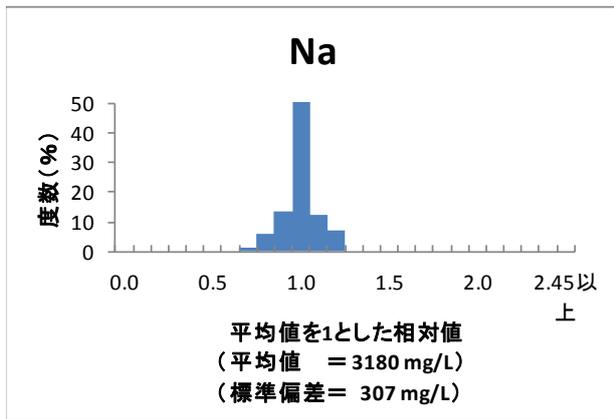
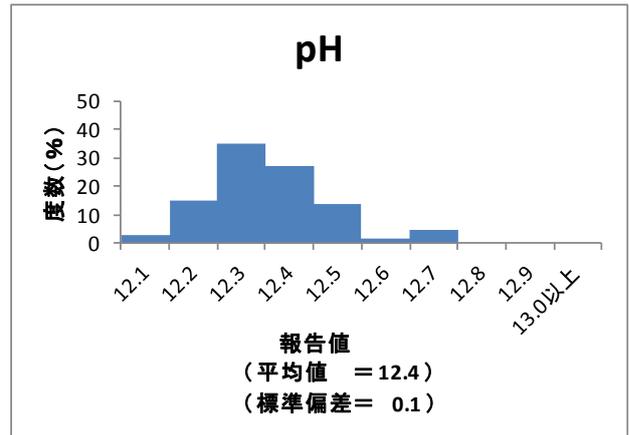
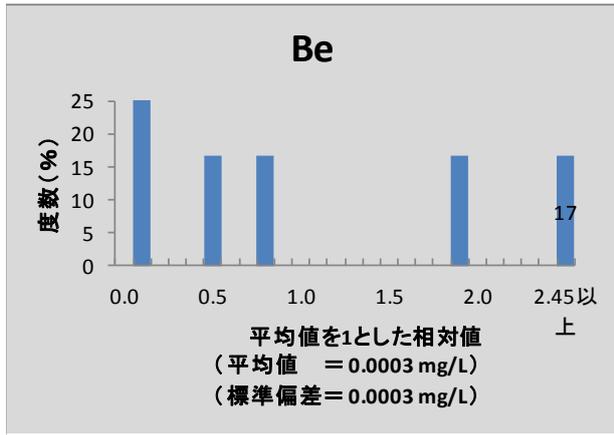
※背景が灰色の図は、棄却率 60%以上のもの。
図 4-2-1(1) ばいじん試料に関するヒストグラム(外れ値を含む)



※背景が灰色の図は、棄却率 60%以上のもの。
 図 4-2-1(2) ばいじん試料に関するヒストグラム(外れ値を含む全試料)



※背景が灰色の図は、棄却率 60%以上のもの。
図 4-2-2(1) ばいじん試料に関するヒストグラム(外れ値を除いた試料)



※背景が灰色の図は、棄却率 60%以上のもの。

図 4-2-2(2) ばいじん試料に関するヒストグラム(外れ値を除いた試料)

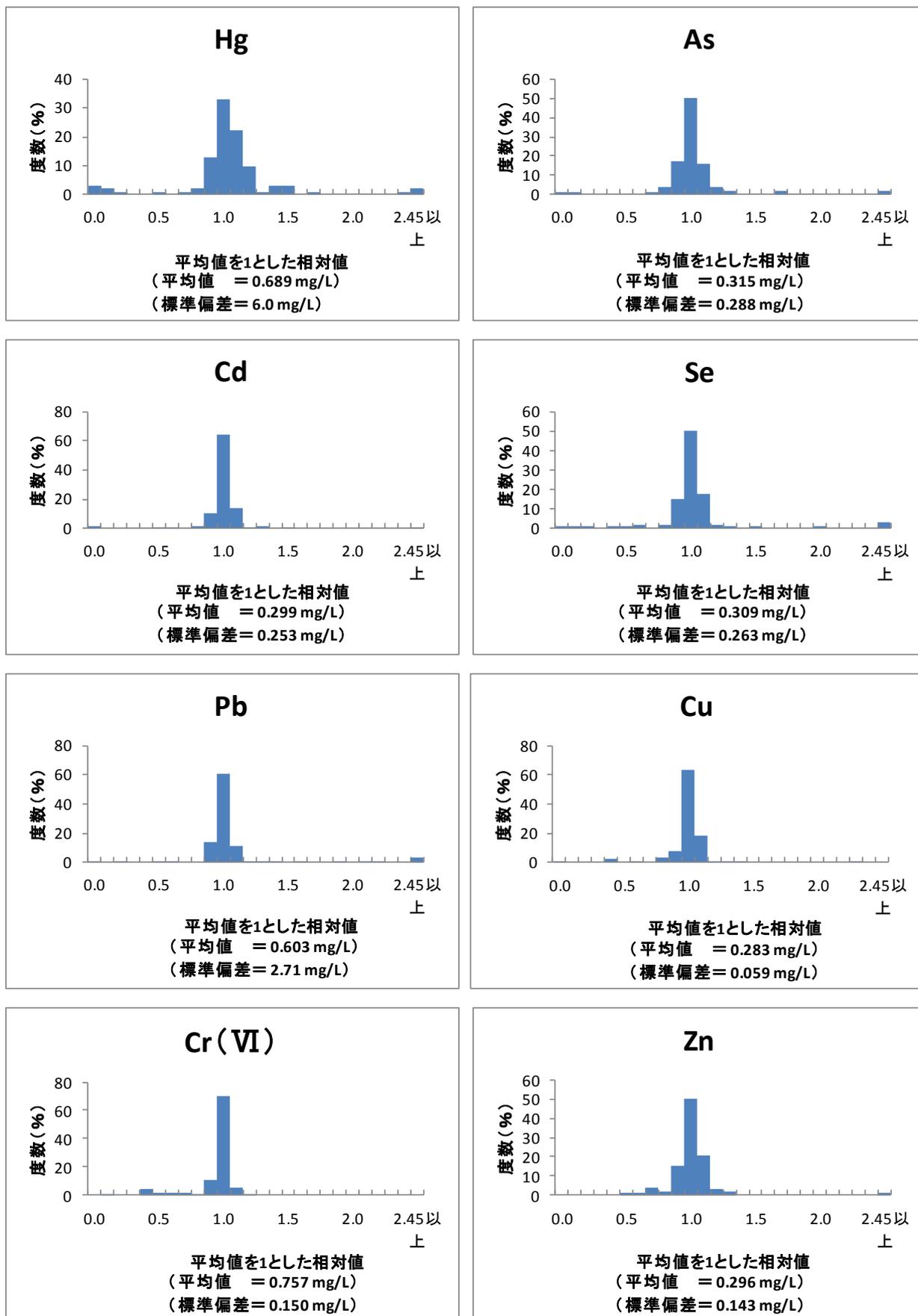


図 4-2-3(1) 標準液に関するヒストグラム(外れ値を含む全試料)

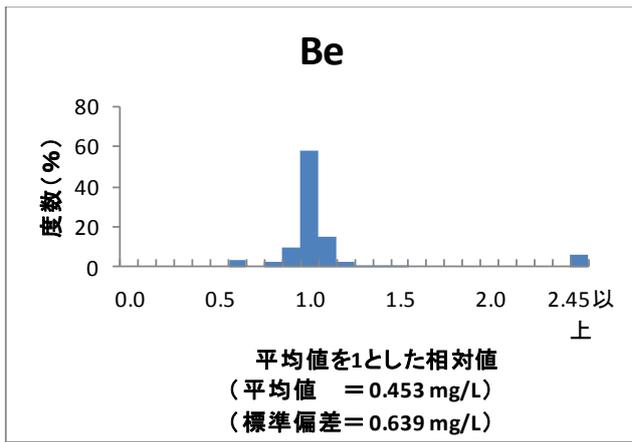


図 4-2-3(2) 標準液に関するヒストグラム(外れ値を含む全試料)

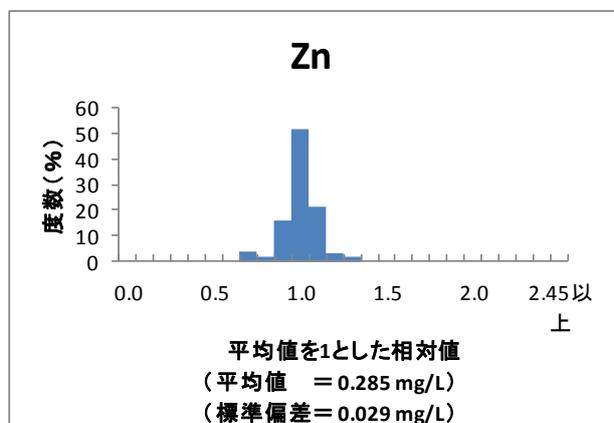
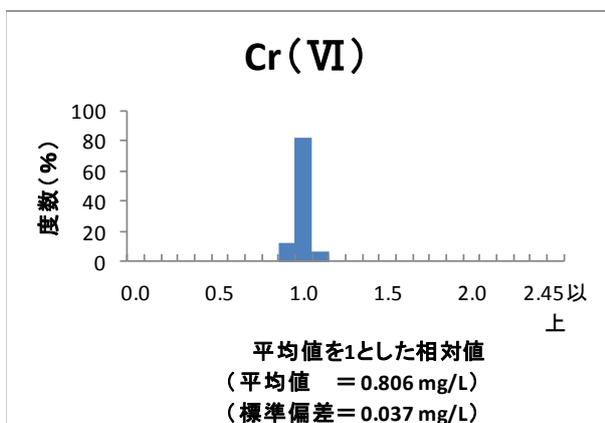
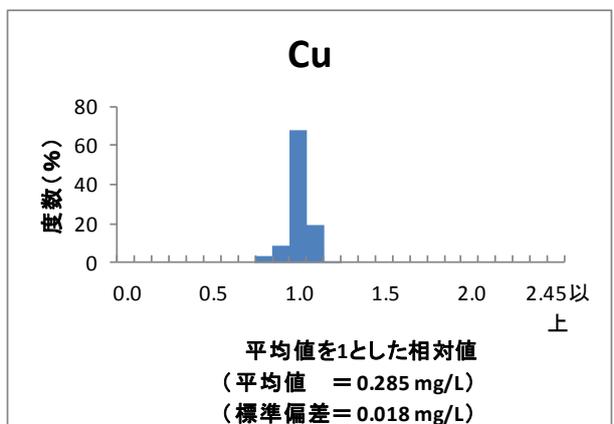
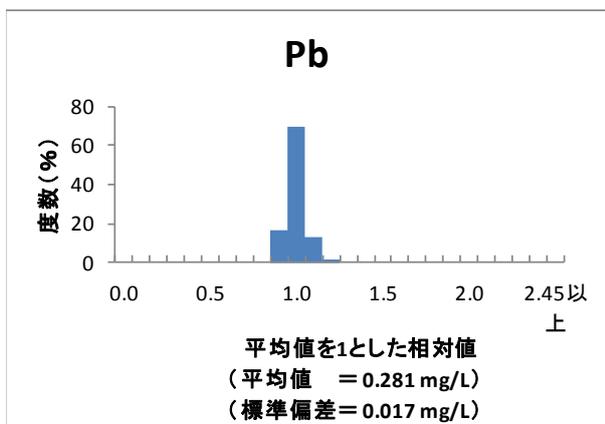
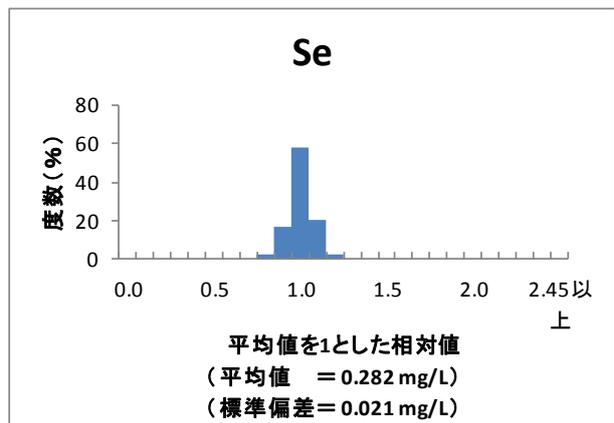
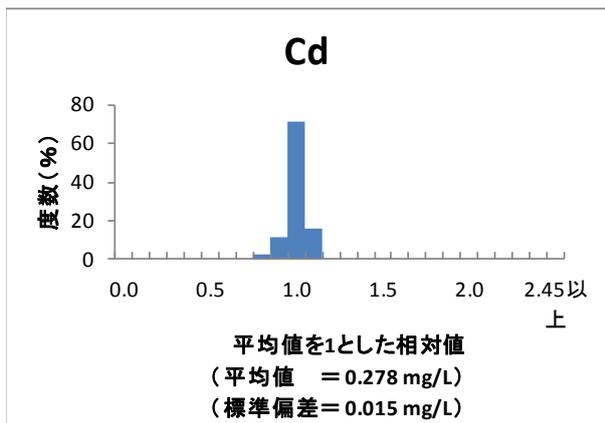
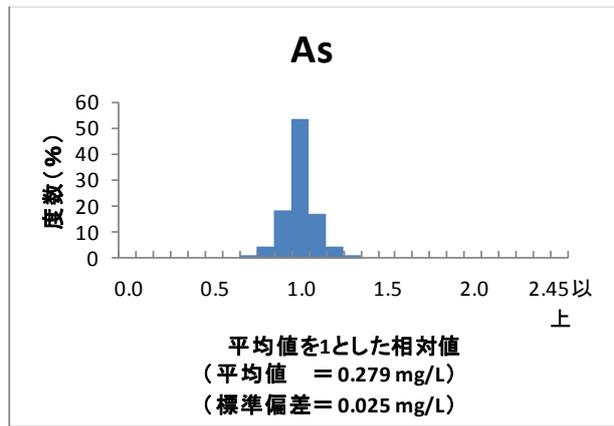
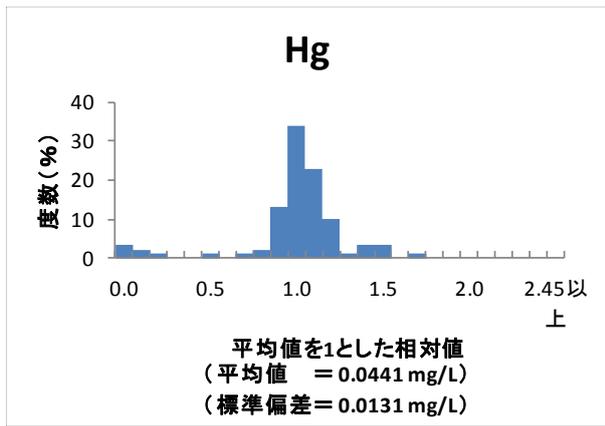


図 4-2-4(1) 標準液に関するヒストグラム(外れ値を除いた試料)

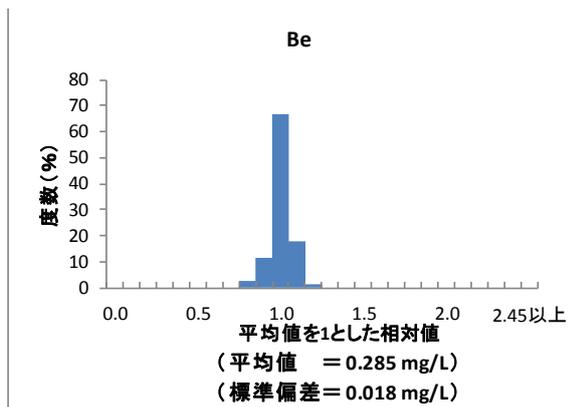
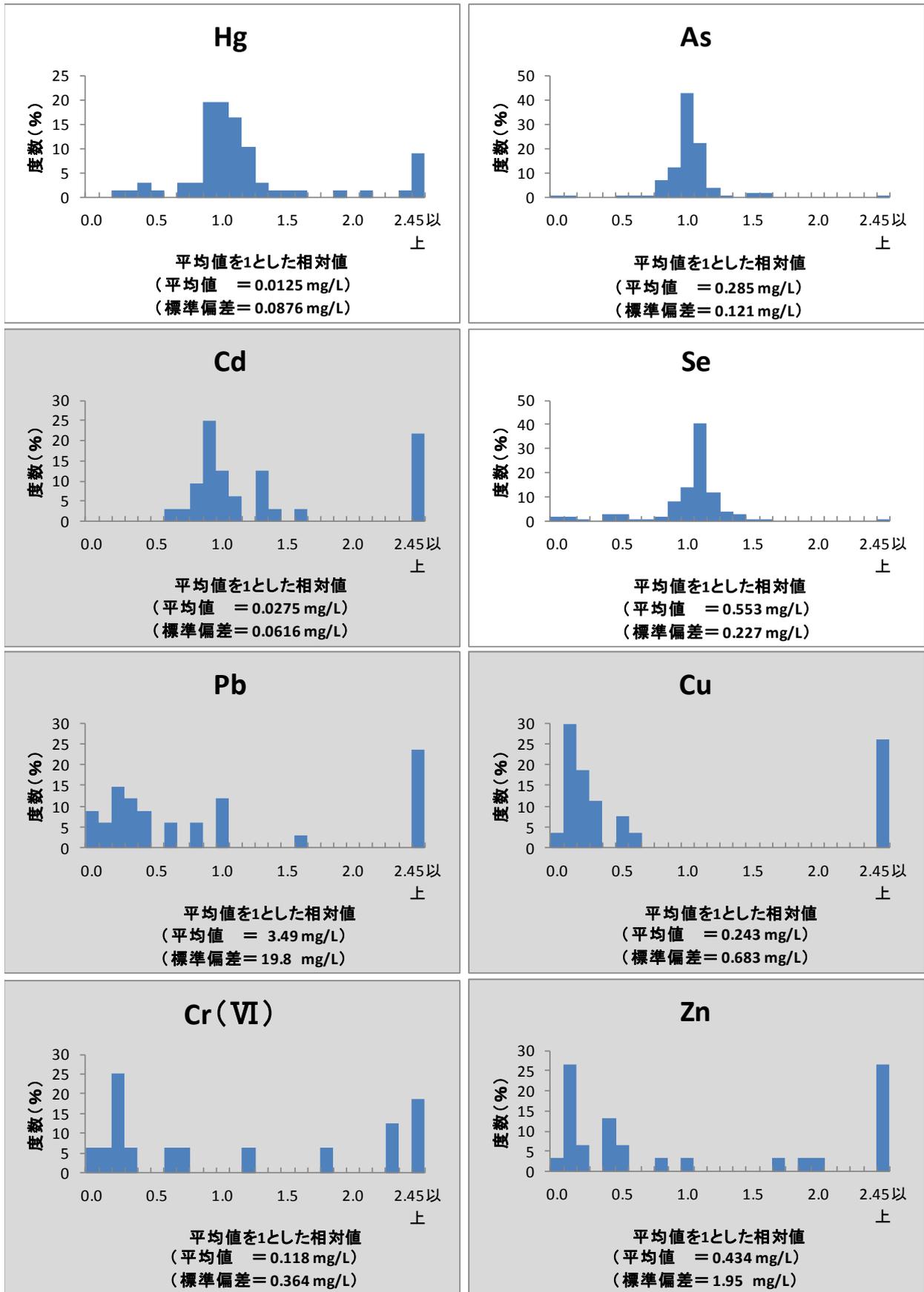


図 4-2-4(2) 標準液に関するヒストグラム(外れ値を除いた試料)



※背景が灰色の図は、棄却率 60%以上のもの。

図 4-2-5(1) 溶出液に関するヒストグラム(外れ値を含む全試料)

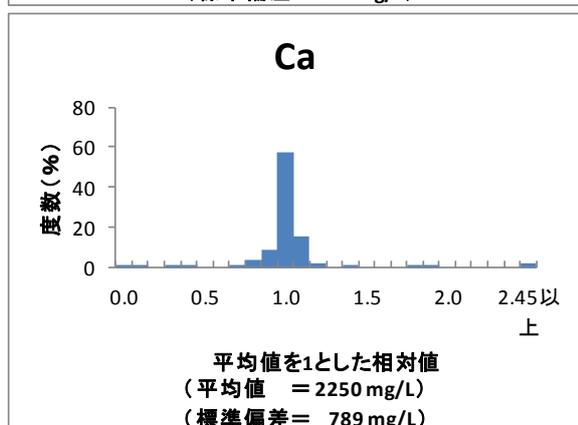
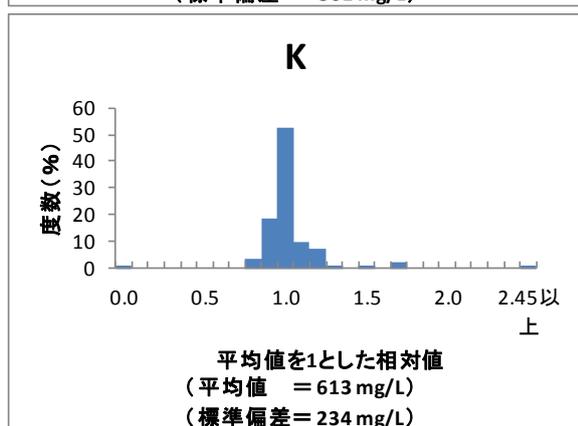
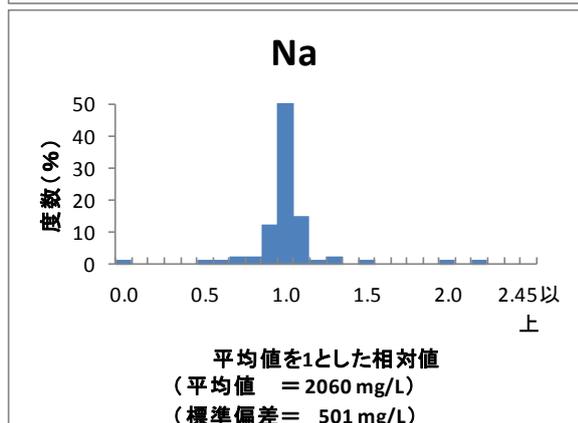
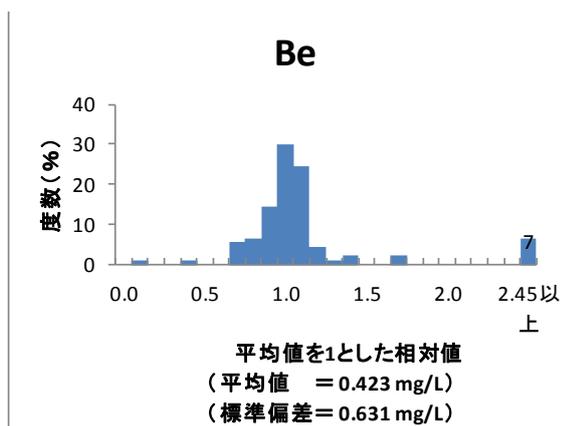
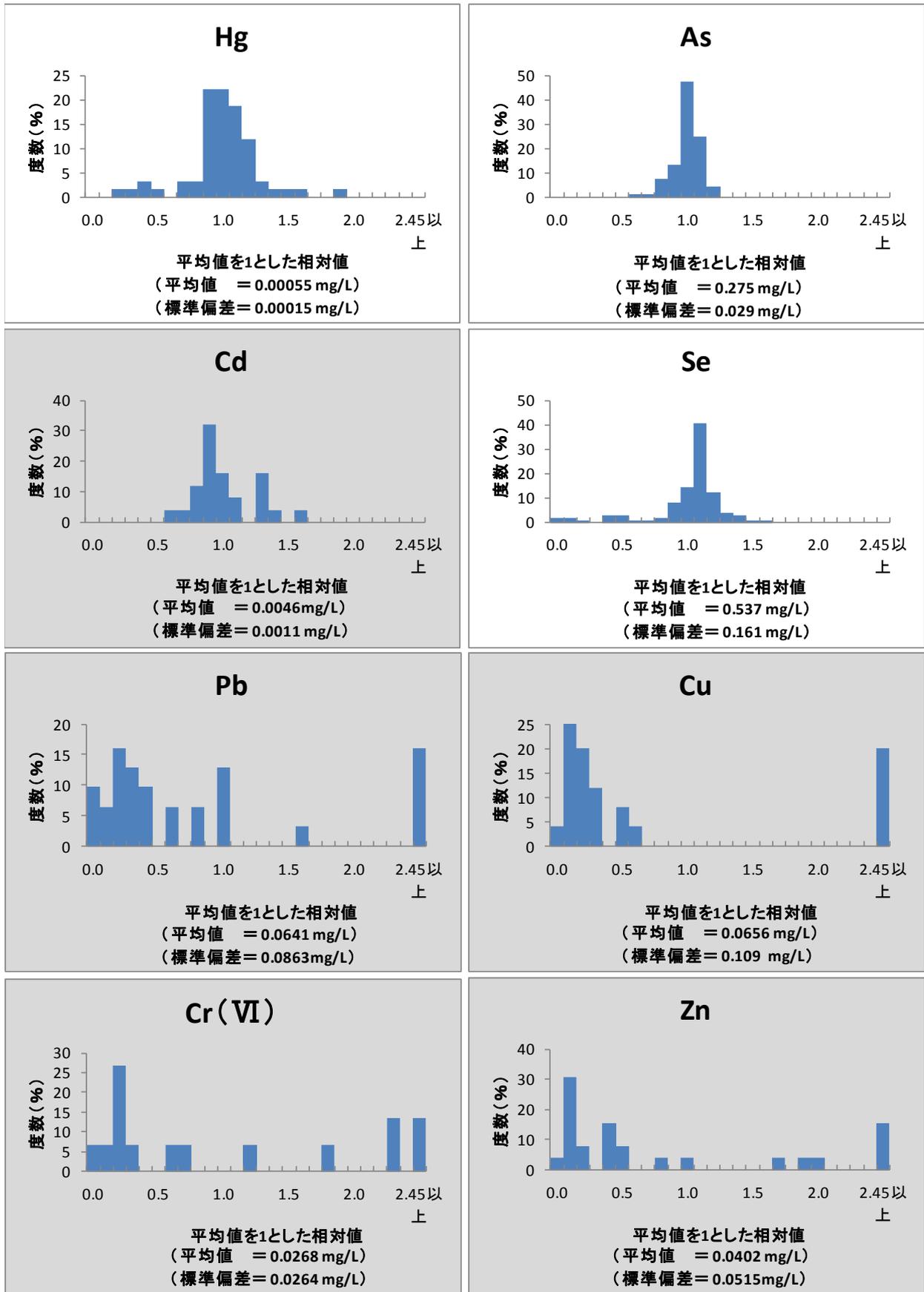


図 4-2-5(2) 溶出液に関するヒストグラム(外れ値を含む全試料)



※背景が灰色の図は、棄却率 60%以上のもの。

図 4-2-6(1) 溶出液に関するヒストグラム(外れ値を除いた試料)

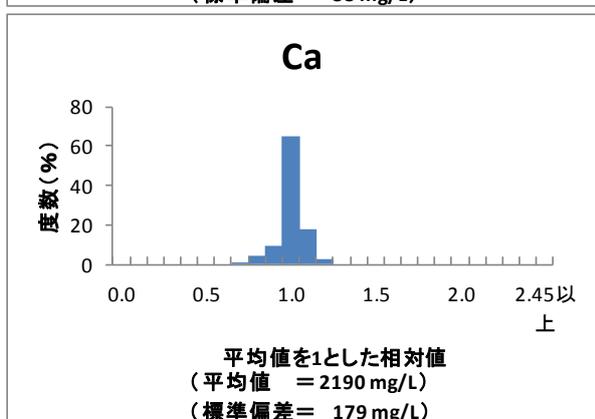
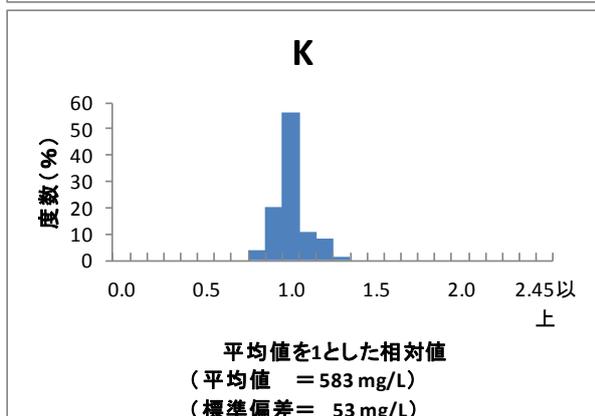
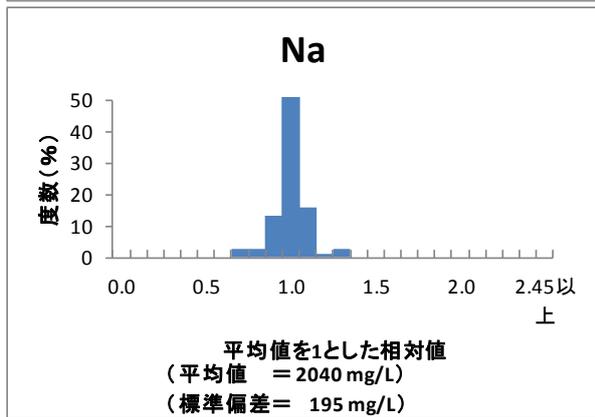
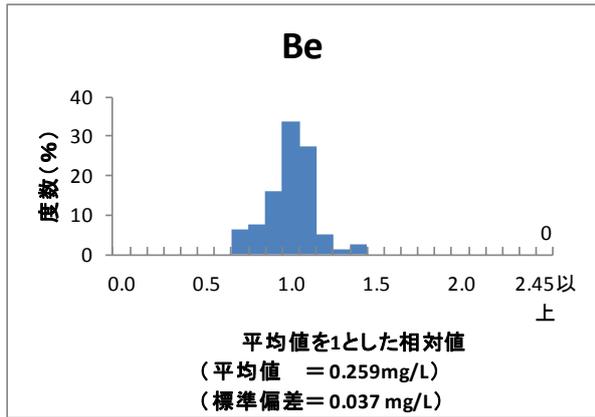


図 4-2-6(2) 溶出液に関するヒストグラム(外れ値を除いた試料)

(5) 分析方法別の回答数と解析結果

ばいじん、標準液、溶出液試料の分析方法について、方法別の報告数、平均値、棄却数、棄却後の平均値等を、表 4-2-9～表 4-2-43 に示す。

表 4-2-9A 分析方法別回答数(ばいじん試料:水銀)

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		
還元気化原子吸光法	93	5	2	0	5	0 (1)	12

※室内変動の () 内は Grubbs での外れ値となっている回答数を示す。

表 4-2-9B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:水銀)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
還元気化原子吸光法	81	0.00966	0.00666	68.9

表 4-2-10A 分析方法別回答数(ばいじん試料:カドミウム)

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		
ICP 発光分光分析法	37	1	33	2	0	0	36
ICP 質量分析法	46	0	34	2	0	0	36
フレイム原子吸光法	8	0	6	0	0	0	6
フレイムレス原子吸光法	7	0	6	0	0	0	6

表 4-2-10B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:カドミウム)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	1	0.0034	—	—
ICP 質量分析法	10	0.0013	0.0010	71.0
フレイム原子吸光法	2	0.0012	0.0007	54.6
フレイムレス原子吸光法	1	0.0004	—	—

表 4-2-11A 分析方法別回答数(ばいじん試料:鉛)

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		
ICP 発光分光分析法	42	0	0	0	0	1	1
ICP 質量分析法	40	0	1	0	0	0	1
フレイム原子吸光法	13	0	0	0	0	0	0
フレイムレス原子吸光法	4	0	0	0	0	0	0

表 4-2-11B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:鉛)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	41	118	38	32.1
ICP 質量分析法	39	130	30	22.8
フレイム原子吸光法	13	114	52	45.3
フレイムレス原子吸光法	4	142	57	39.8

表 4-2-12A 分析方法別回答数(ばいじん試料: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		
吸光光度法	48	0	35	0	2	1	38
ICP 発光分光分析法	26	0	9	0	0	0	9
ICP 質量分析法	15	0	4	0	1	0	5
フレイム原子吸光法	1	0	1	0	0	0	1
フレイムレス原子吸光法	1	0	0	0	0	0	0

表 4-2-12B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:六価クロム)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
吸光光度法	10	0.0712	0.0267	37.4
ICP 発光分光分析法	17	0.0682	0.0186	27.3
ICP 質量分析法	10	0.0839	0.0363	43.3
フレイム原子吸光法	0	—	—	—
フレイムレス原子吸光法	1	0.0650	—	—

表 4-2-13A 分析方法別回答数(ばいじん試料:ヒ素)

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		
ICP 発光分光分析法	15	0	13	0	0	0	13
ICP 質量分析法	43	0	29	0	2	0	31
フレイム原子吸光法	36	1	31	0	1	0	33
フレイムレス原子吸光法	4	0	3	0	1	0	4

表 4-2-13B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:ヒ素)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	2	0.0011	0.0002	17.3
ICP 質量分析法	12	0.0068	0.0070	103.0
フレイム原子吸光法	3	0.0030	0.0029	96.6
フレイムレス原子吸光法	0	—	—	—

表 4-2-14A 分析方法別回答数(ばいじん試料:セレン)

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		
ICP 発光分光分析法	18	0	1	0	0	0	1
ICP 質量分析法	43	0	0	0	0	0	0
フレイム原子吸光法	34	0	2	0	0	1	3
フレイムレス原子吸光法	4	0	0	0	0	0	0

表 4-2-14B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:セレン)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	17	0.212	0.138	65.2
ICP 質量分析法	43	0.312	0.091	29.2
フレイム原子吸光法	31	0.232	0.112	48.6
フレイムレス原子吸光法	4	0.279	0.131	46.8

表 4-2-15A 分析方法別回答数(ばいじん試料:銅)

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		
ICP 発光分光分析法	47	0	1	0	0	1	2
ICP 質量分析法	38	0	1	0	0	0	1
フレイム原子吸光法	14	0	0	0	0	0	0

表 4-2-15B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:銅)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	45	3.47	0.99	28.6
ICP 質量分析法	37	3.19	0.17	32.1
フレイム原子吸光法	14	3.35	0.89	26.6

表 4-2-16A 分析方法別回答数(ばいじん試料: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		
ICP 発光分光分析法	48	0	0	1	0	1	2
ICP 質量分析法	36	0	1	0	0	0	1
フレイム原子吸光法	15	0	0	0	0	0	0

表 4-2-16B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:亜鉛)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	46	12.0	2.6	21.4
ICP 質量分析法	35	12.2	2.8	23.2
フレイム原子吸光法	15	11.9	4.0	33.5

表 4-2-17A 分析方法別回答数(ばいじん試料:ベリリウム)

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		
ICP 発光分光分析法	50	1	46	0	2	0	49
ICP 質量分析法	39	0	32	0	2	0	34
フレイム原子吸光法	2	0	2	0	0	0	2

表 4-2-17B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:ベリリウム)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	1	0.00051	—	—
ICP 質量分析法	5	0.00023	0.00029	130
フレイム原子吸光法	0	—	—	—

表 4-2-18A 分析方法別回答数(ばいじん試料:ナトリウム)

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		
ICP 発光分光分析法	35	0	0	2	0	1	3
ICP 質量分析法	3	0	0	0	0	0	0
イオンクロマトグラフ法	9	0	0	1	0	0	1
フレイム原子吸光法	39	0	0	2	0	0	2
炎光光度法	2	0	0	0	0	0	0

表 4-2-18B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:ナトリウム)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	32	3060	330	10.8
ICP 質量分析法	3	3230	356	11.0
イオンクロマトグラフ法	8	3220	129	4.0
フレイム原子吸光法	37	3240	279	8.6
炎光光度法	2	3580	410	11.5

表 4-2-19A 分析方法別回答数(ばいじん試料:カリウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数					室内精度 大きな値	計
		n<3	ND 等	Grubbs				
				小さな値	大きな値			
ICP 発光分光分析法	32	0	0	0	1	0	1	
ICP 質量分析法	3	0	0	0	0	0	0	
イオンクロマトグラフ法	9	0	0	1	0	0	1	
フレイム原子吸光法	42	0	0	0	2	0	2	
炎光光度法	2	0	0	0	0	0	0	

表 4-2-19B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:カリウム)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	31	1000	144	14.4
ICP 質量分析法	3	1050	139	13.3
イオンクロマトグラフ法	8	984	90	9.1
フレイム原子吸光法	40	997	133	13.4
炎光光度法	2	1070	157	14.6

表 4-2-20A 分析方法別回答数(ばいじん試料:カルシウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数					室内精度 大きな値	計
		n<3	ND 等	Grubbs				
				小さな値	大きな値			
ICP 発光分光分析法	55	0	0	3	0	2	5	
ICP 質量分析法	3	0	0	0	0	0	0	
イオンクロマトグラフ法	5	0	0	1	0	0	1	
フレイム原子吸光法	25	0	0	2	1	0	3	

表 4-2-20B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:カルシウム)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	50	6950	647	9.3
ICP 質量分析法	3	6950	224	3.2
イオンクロマトグラフ法	4	6520	215	3.3
フレイム原子吸光法	22	6920	507	7.3

表 4-2-21A 分析方法別回答数(ばいじん試料:pH)

分析方法	回答数	棄却された回答数				測定回数 (n<3)	計
		n<3	Grubbs				
			小さな値	大きな値			
ガラス電極法	98	1	0	2	29	32	

表 4-2-21B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:pH)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値	室間精度	
			標準偏差	変動係数 (%)
ガラス電極法	66	12.4	0.1	1.0

表 4-2-22A 分析方法別回答数(ばいじん試料:EC)

分析方法	回答数	棄却された回答数				測定回数 (n<3)	単位 間違い	計
		n<3	Grubbs					
			小さな値	大きな値				
電極法	98	1	0	9	45	4	55	

表 4-2-22B 分析方法に関する解析(ばいじん試料:EC)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mS/m)	室間精度	
			標準偏差 (mS/m)	変動係数 (%)
電極法	34	4280	243	5.7

表 4-2-23A 方法別回答数(標準液:水銀)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
還元気化原子吸光法	94	0	0	3	3

表 4-2-23B 方法に関する解析(標準液:水銀)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
還元気化原子吸光法	91	0.0441	0.0131	29.7

表 4-2-24A 分析方法別回答数(標準液:カドミウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	39	1	3	1	5
ICP 質量分析法	47	0	0	4	4
フレイム原子吸光法	10	1	1	0	2
フレイムレス原子吸光法	5	0	0	0	0

表 4-2-24B 分析方法に関する解析(標準液:カドミウム)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	34	0.282	0.014	4.8
ICP 質量分析法	43	0.275	0.016	6.0
フレイム原子吸光法	8	0.279	0.006	2.0
フレイムレス原子吸光法	5	0.277	0.014	5.1

表 4-2-25A 分析方法別回答数(標準液:鉛)

分析方法	回答数	棄却された回答数				計
		ND 等	Grubbs			
			小さな値	大きな値		
ICP 発光分光分析法	41	3	1	5	9	
ICP 質量分析法	45	0	1	3	4	
フレイム原子吸光法	12	0	2	1	3	
フレイムレス原子吸光法	4	0	0	0	0	

表 4-2-25B 分析方法に関する解析(標準液:鉛)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	32	0.286	0.016	5.6
ICP 質量分析法	41	0.277	0.016	5.8
フレイム原子吸光法	9	0.280	0.022	8.0
フレイムレス原子吸光法	4	0.277	0.025	9.2

表 4-2-26A 分析方法別回答数(標準液:六価クロム)

分析方法	回答数	棄却された回答数				計
		ND 等	Grubbs			
			小さな値	大きな値		
吸光光度法	68	0	3	1	4	
ICP 発光分光分析法	13	1	4	0	5	
ICP 質量分析法	11	1	4	0	5	
フレイム原子吸光法	2	0	1	0	1	
フレイムレス原子吸光法	1	0	0	0	0	

表 4-2-26B 分析方法に関する解析(標準液:六価クロム)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
吸光光度法	64	0.808	0.036	4.4
ICP 発光分光分析法	8	0.805	0.052	6.5
ICP 質量分析法	6	0.788	0.036	4.6
フレイム原子吸光法	1	0.786	—	—
フレイムレス原子吸光法	1	0.829	—	—

表 4-2-27A 分析方法別回答数(標準液:ヒ素)

分析方法	回答数	棄却された回答数				計
		ND 等	Grubbs			
			小さな値	大きな値		
ICP 発光分光分析法	15	1	1	0	2	
ICP 質量分析法	42	0	0	3	3	
フレイム原子吸光法	40	0	1	1	2	
フレイムレス原子吸光法	4	0	0	1	1	

表 4-2-27B 分析方法に関する解析(標準液:ヒ素)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	13	0.290	0.016	5.6
ICP 質量分析法	39	0.274	0.023	8.5
フレイム原子吸光法	38	0.279	0.029	10.3
フレイムレス原子吸光法	3	0.290	0.009	3.2

表 4-2-28A 分析方法別回答数(標準液:セレン)

分析方法	回答数	棄却された回答数				計
		ND 等	Grubbs			
			小さな値	大きな値		
ICP 発光分光分析法	19	1	0	4	5	
ICP 質量分析法	42	0	0	2	2	
フレイム原子吸光法	36	0	0	5	5	
フレイムレス原子吸光法	4	0	0	2	2	

表 4-2-28B 分析方法に関する解析(標準液:セレン)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	14	0.290	0.029	10.1
ICP 質量分析法	40	0.275	0.019	6.9
フレイム原子吸光法	31	0.286	0.019	6.6
フレイムレス原子吸光法	2	0.284	0.012	4.2

表 4-2-29A 分析方法別回答数(標準液:銅)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	47	1	2	0	3
ICP 質量分析法	40	0	0	3	3
フレイム原子吸光法	14	0	2	0	2

表 4-2-29B 分析方法に関する解析(標準液:銅)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	44	0.290	0.015	5.2
ICP 質量分析法	37	0.282	0.021	7.6
フレイム原子吸光法	12	0.279	0.007	2.5

表 4-2-30A 分析方法別回答数(標準液:亜鉛)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	47	2	2	0	4
ICP 質量分析法	40	0	0	1	1
フレイム原子吸光法	13	0	0	0	0

表 4-2-30B 分析方法に関する解析(標準液:亜鉛)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	43	0.287	0.027	9.3
ICP 質量分析法	39	0.283	0.033	11.6
フレイム原子吸光法	13	0.280	0.024	8.6

表 4-2-31A 分析方法別回答数(標準液:ベリリウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	50	0	3	3	6
ICP 質量分析法	40	0	0	6	6
フレイム原子吸光法	2	0	0	1	1

表 4-2-31B 分析方法に関する解析(標準液:ベリリウム)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	44	0.285	0.019	6.5
ICP 質量分析法	34	0.285	0.018	6.2
フレイム原子吸光法	1	0.321	—	—

表 4-2-32A 分析方法別回答数(溶出液:水銀)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	
還元気化原子吸光法	93	26	0	8	34

※室内変動の () 内は Grubbs での外れ値となっている回答数を示す。

表 4-2-32B 分析方法に関する解析(溶出液:水銀)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
還元気化原子吸光法	59	0.00055	0.00055	27.7

表 4-2-33A 分析方法別回答数(溶出液:カドミウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	36	25	0	4	29
ICP 質量分析法	49	33	0	2	35
フレイム原子吸光法	7	4	0	1	5
フレイムレス原子吸光法	7	5	0	0	5

表 4-2-33B 分析方法に関する解析(溶出液:カドミウム)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	7	0.0045	0.0016	34.9
ICP 質量分析法	14	0.0038	0.0007	17.5
フレイム原子吸光法	2	0.0040	0.0000	0.2
フレイムレス原子吸光法	2	0.0038	0.0007	17.5

表 4-2-34A 分析方法別回答数(溶出液:鉛)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	39	26	0	2	28
ICP 質量分析法	46	31	0	1	32
フレイム原子吸光法	9	6	0	0	6
フレイムレス原子吸光法	6	3	0	0	3

表 4-2-34B 分析方法に関する解析(溶出液:鉛)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	11	0.0919	0.100	109
ICP 質量分析法	14	0.0409	0.0523	128
フレイム原子吸光法	3	0.124	0.161	130
フレイムレス原子吸光法	3	0.0109	0.0076	70.3

表 4-2-35A 分析方法別回答数(溶出液:六価クロム)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	
吸光光度法	59	51	0	1	52
ICP 発光分光分析法	14	11	0	0	11
ICP 質量分析法	11	6	0	0	6
フレイム原子吸光法	2	2	0	0	2
フレイムレス原子吸光法	1	1	0	0	1

表 4-2-35B 分析方法に関する解析(溶出液:六価クロム)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
吸光光度法	7	0.0084	0.0061	72.9
ICP 発光分光分析法	3	0.0428	0.0322	75.2
ICP 質量分析法	5	0.0429	0.0274	64.0
フレイム原子吸光法	0	—	—	—
フレイムレス原子吸光法	0	—	—	—

表 4-2-36A 分析方法別回答数(溶出液:ヒ素)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	15	1	1	0	2
ICP 質量分析法	43	0	1	4	5
フレイム原子吸光法	38	1	1	1	3
フレイムレス原子吸光法	4	0	0	1	1

表 4-2-36B 分析方法に関する解析(溶出液:ヒ素)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	13	0.277	0.030	10.8
ICP 質量分析法	38	0.284	0.022	7.9
フレイム原子吸光法	35	0.263	0.033	12.6
フレイムレス原子吸光法	3	0.283	0.014	4.8

表 4-2-37A 分析方法別回答数(溶出液:セレン)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	19	1	0	0	1
ICP 質量分析法	43	0	0	0	0
フレイム原子吸光法	34	0	0	0	0
フレイムレス原子吸光法	4	0	0	1	1

表 4-2-37B 分析方法に関する解析(溶出液:セレン)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	18	0.512	0.175	34.2
ICP 質量分析法	43	0.596	0.082	13.7
フレイム原子吸光法	34	0.467	0.203	43.6
フレイムレス原子吸光法	3	0.628	0.031	4.9

表 4-2-38A 分析方法別回答数(溶出液:銅)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	46	35	0	1	36
ICP 質量分析法	41	27	0	1	28
フレイム原子吸光法	12	10	0	0	10

表 4-2-38B 分析方法に関する解析(溶出液:銅)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	10	0.0664	0.100	151
ICP 質量分析法	13	0.0535	0.110	207
フレイム原子吸光法	2	0.141	0.192	136

表 4-2-39A 分析方法別回答数(溶出液:亜鉛)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	46	31	0	2	33
ICP 質量分析法	41	28	0	1	29
フレイム原子吸光法	12	10	0	1	11

表 4-2-39B 分析方法に関する解析(溶出液:亜鉛)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	13	0.0594	0.0568	95.5
ICP 質量分析法	12	0.0208	0.0405	194
フレイム原子吸光法	1	0.0215	—	—

表 4-2-40A 分析方法別回答数(溶出液:ベリリウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	49	0	2	4	6
ICP 質量分析法	40	1	0	3	4
フレイム原子吸光法	2	0	0	1	1

表 4-2-40B 分析方法に関する解析(溶出液:ベリリウム)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	43	0.254	0.037	14.7
ICP 質量分析法	36	0.265	0.036	13.7
フレイム原子吸光法	1	0.265	—	—

表 4-2-41A 分析方法別回答数(溶出液:ナトリウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	33	0	0	1	1
ICP 質量分析法	2	0	0	0	0
イオンクロマトグラフ法	7	0	1	0	1
フレイム原子吸光法	37	0	2	2	4
炎光光度法	2	0	0	0	0

表 4-2-41B 分析方法に関する解析(溶出液:ナトリウム)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	32	1980	232	11.7
ICP 質量分析法	2	2030	7	0.3
イオンクロマトグラフ法	6	2080	41	2.0
フレイム原子吸光法	33	2080	154	7.4
炎光光度法	2	2300	269	11.7

表 4-2-42A 分析方法別回答数(溶出液:カリウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	30	0	0	0	0
ICP 質量分析法	2	0	0	0	0
イオンクロマトグラフ法	7	0	1	0	1
フリューム原子吸光法	40	1	0	4	5
炎光光度法	2	0	0	0	0

表 4-2-42B 分析方法に関する解析(溶出液:カリウム)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	30	574	60	10.5
ICP 質量分析法	2	645	54	8.3
イオンクロマトグラフ法	6	566	24	4.3
フリューム原子吸光法	35	588	46	7.8
炎光光度法	2	623	91	14.6

表 4-2-43A 分析方法別回答数(溶出液:カルシウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND 等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	
ICP 発光分光分析法	52	0	1	4	5
ICP 質量分析法	2	0	0	0	0
イオンクロマトグラフ法	4	0	1	0	1
フリューム原子吸光法	25	0	2	1	3

表 4-2-43B 分析方法に関する解析(溶出液:カルシウム)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
ICP 発光分光分析法	47	2180	128	5.9
ICP 質量分析法	2	2210	97	4.4
イオンクロマトグラフ法	3	2150	10	0.5
フリューム原子吸光法	22	2200	274	12.5

(6) 溶出操作

溶出液の作製条件についてまとめたものを、表 4-2-44 に示す。

表 4-2-44

ろ紙材質			ろ過時間		
	回答数	割合		回答数	割合
セルロース系	70	70%	1分以下	31	31%
PTFE	15	15%	1～5分	44	44%
不明(メンブランフィルター)	12	12%	5～10分	9	9%
無回答	3	3%	10～30分	10	10%
総計	100	100%	30～60分	3	3%
			無回答	2	2%
			総計	99	100%
ろ紙材質			混合液調製から振とうまでの時間		
	回答数	割合		回答数	割合
1μ m	94	94%	直ちに	31	31%
0.45μ m	4	4%	1時間以内	47	47%
無回答	2	2%	1～10時間	16	16%
総計	100	100%	11時間以上	3	3%
			無回答	2	2%
			総計	99	100%
ろ紙直径(mm)			振とう後、遠心分離までの時間		
	回答数	割合		回答数	割合
90	47	47%	0	20	21%
47	44	44%	1時間以内	60	62%
142	5	5%	1～10時間	12	12%
無回答	2	2%	11時間以上	3	3%
147	1	1%	無回答	2	2%
110	1	1%	総計	97	100%
総計	100	100%			
ろ紙メーカー					
	回答数	割合			
ADVANTEC	88	88%			
ミリポア	9	9%			
無回答	3	3%			
総計	100	100%			

第5章 精度管理調査結果の解析・評価

1. 分析項目毎の解析・評価

分析項目ごとに、(a) 結果の概要、(b) 分析方法ごとの評価、(c) 外れ値等の棄却原因の解析、(d) その他、について述べる。なお、第4章で示した結果のうち、定量限界を考慮して有効数字が1桁である測定値(平均値)については、(a) 結果の概要のみを述べるに留める。記述する順は、標準液、溶出液、ばいじん、とした。それぞれの評価目的は以下のとおりである。

① 標準液の測定値：各機関における測定装置の整備状況の正しさ・精度の確認(JISにおいては10%程度のばらつきが許容されている)を行う。

② 溶出液の測定値は共存物質の存在下での精度を標準液と比較すること、およびばいじんの測定値は環告13号試験の溶出操作の機関間精度を溶出液の測定値と比較すること、を中心に評価した。

各項目には、4章の結果の表を再掲し、結果の考察を、標準液、溶出液、ばいじんの順に示した。なお、報告した機関は100であるが、複数の機器による測定結果を報告した機関があり、本文中の機関数は100以上になることに留意されたい。

(1) 水銀

Hg		標準液		溶出液		ばいじん		
統計解析に用いた報告数(ND等の棄却数を除く)	棄却前	94		67		86		
	棄却後	91		59		81		
平均値 (mg/L)	棄却前	0.689		0.0125		0.116		
	棄却後	0.0441		0.00055		0.00966		
変動係数 (%)	棄却前	868		701		803		
	棄却後	29.7		27.7		68.9		
分析方法	棄却数	Grubbs	ND等	Grubbs	ND等	Grubbs	室内精度 大きな値	n<3 ND等
還元気化原子吸光法		3	0	8	26	5	0 (1)	7

(a) 結果の概要

【標準液】

報告数は94機関、そのうち棄却された測定値は3機関(3.2%)であった(表4-2-4)。棄却後の平均値は0.0441(0.00028-0.0729)mg/Lで、設定値0.050mg/Lの90%程度であった(表4-2-7)。変動係数は29.7%であり、JISにおける許容測定誤差20%より大きい。

【溶出液】

報告数は93機関、そのうち棄却された測定値は34機関(36.6%)であった(表4-2-5)。棄却後の平均値は0.00055mg/Lであり(表4-2-8)、定量限界0.0005mg/Lを考慮すると1桁の有効数字となるため、考察は行わない。

【ばいじん】

報告数は93機関、そのうち棄却された測定値は12機関(12.9%)であった(表4-2-3)。棄却後の平均値は0.00966(0.00023-0.0297)mg/Lで、変動係数は68.9%であった(表4-2-6)。外れ値を棄却してもなお最小値と最大値の幅は100倍あり、水銀の溶出操作及び測定操作を含めたばらつきは極めて大きいといえる。

水銀の測定方法は、全機関、還元気化原子吸光法である。標準液やばいじん試料のばらつきの大い原因として、容器への吸着（水銀は低濃度では特にプラスチック容器への吸着が起こることがある）も考えられる。

(b) 分析方法の評価

分析方法はすべて還元気化原子吸光法である。密閉循環方式と開放送気方式があるが、明確な違いはみられない。特記事項に、水銀のピークがブロードになったとの報告例がありつた。ばいじん試料や溶出液は高塩濃度の試料液であるため、気液平衡に影響がある可能性があり、標準添加法による確認が必要と考えられた。

(c) 外れ値等の棄却原因の解析

【標準液】

外れ値となったのは3機関であり、すべて Grubbs 検定で大きな値と判断された。そのうち1機関は単位間違い(書式は mg/L であるが、報告値は μg/L)と考えられた(表 4-2-23A)。

【ばいじん】

棄却原因は、7機関が ND 及び3回未満の測定値報告、5機関が Grubbs 検定によるもの、1機関が室内精度が大きかったためであった(表 4-2-9A)。Grubbs 検定の棄却値はすべて大きな値と判断された。そのうち1機関は単位間違いの可能性と考えられた。

(d) その他

測定時の特記事項に記載された内容を含め、水銀の測定において課題とされる事項を以下に挙げる。

- ・ 希釈率の幅が大きい。ばいじんや溶出液で 1~100、標準液で 1~500 倍であった。
- ・ 検量線の最下点が高い例がある(例えば 0.05mg/L)。
- ・ 検量線が1点である。
- ・ 検量線の範囲外で測定している例がある。
- ・ 単位間違いが散見された。

(2) カドミウム

Cd		標準液		溶出液		ばいじん		
統計解析に用いた報告数(ND等の棄却数を除く)	棄却前	99		32		18		
	棄却後	90		25		14		
平均値 (mg/L)	棄却前	0.299		0.0259		0.0091		
	棄却後	0.278		0.0046		0.0014		
変動係数 (%)	棄却前	84.6		237		197		
	棄却後	5.3		23.6		73.7		
分析方法	棄却数	Grubbs	ND等	Grubbs	ND等	Grubbs	室内精度 大きな値	n<3 ND等
ICP発光分光分析法		4	1	4	25	2	0	34
ICP質量分析法		4	0	2	33	2	0	34
フリューム原子吸光法		1	1	1	4	0	0	6
フリュームス原子吸光法		0	0	0	5	0	0	6

(a) 結果の概要

【標準液】

報告数は101機関、そのうち棄却された報告値は11機関(10.9%)であった(表4-2-4)。棄却後の平均値は0.278(0.233~0.313)mg/Lで、設定値0.28mg/Lにほぼ等しかった。変動係数は5.3%であり10%以下で良好といえる(表4-2-7)。ただし、棄却された報告例が11機関あるという事実は問題といえる。未知試料が正しく測定されていない可能性があるからである(今回の未知試料は低濃度であるため標準液測定値との関係は検証できなかった)。

【溶出液】

報告数は99機関、そのうち棄却された報告値は74機関(74.7%)であった。棄却後の平均値は0.0046(0.0027~0.0073)mg/Lであり、多くの機関の定量限界値0.001mg/Lを考慮すると1桁の有効数字となるため、結果の考察は行わない(表4-2-8)。

【ばいじん】

報告数は98機関、そのうち棄却された報告値は84機関(85.7%)であった(表4-2-3)。棄却後の平均値は0.0014mg/Lであり、多くの機関の定量限界値0.001mg/Lを考慮すると1桁の有効数字となるため、評価しない。溶出液は高アルカリであり、カドミウムの溶出濃度は低かったと考えられる。(表4-2-6)

(b) 分析方法の評価

【標準液】

採用された分析手法は、標準液で、ICP発光分光分析法(以下、ICPAES)が39機関、ICP質量分析法(以下、ICPMS)が47機関、フレーム原子吸光法(以下、FAAS)が10機関、フレームレス原子吸光法(FLAAS)が5機関であり、多元素分析法を採用している機関が85%(86/101)を占めていた(表4-22-24A)。棄却後の平均値は、ICPAES、ICPMS、FAAS、FLAASでそれぞれ、0.282、0.275、0.279、0.277mg/Lであり、分析法の違いはみられなかった。また変動係数はすべて10%以下であり、装置の稼働状況は良好といえる(表4-2-24A)。

【溶出液】 低値のため省略。

【ばいじん】 低値のため省略。

(c) 外れ値等の棄却原因の解析

【標準液】

外れ値として棄却されたのは11機関あり(表4-2-4)、内訳はICPAESで5機関、ICPMSで4機関、FAASで2機関あった。詳細を表5-1に示す

- ・ ICPAES測定で棄却された5機関のうち、1機関がND(<0.5mg/L)であり定量限界値が高いためである。

Grubbs検定で小さな値と判定された例が3機関、大きな値と判定された例が1機関であった。4機関はGrubbs検定で棄却されているが、最も低値を報告した機関は、溶出液が0.222mg/Lの報告値であり、試料の取り違えの可能性が高い。この機関は、DDTC/酢酸ブチルの溶媒抽出操作を行っており、カドミウム以外に鉛、銅、亜鉛も棄却されている。

表5-1 棄却されたカドミウム(標準液)の測定値と分析方法

分析方法	測定値	棄却原因	測定条件	検量線下点	検量線上点	希釈率
ICPAES	0.0032	Grubbs(小さな値)	溶媒抽出(酢酸ブチル・DDTC)。検量線最下点以下で測定。溶出液の間違いか。	0.005	0.05	1
	0.149	Grubbs(小さな値)	不明。硝酸酸性で煮沸。超音波ネブライザー使用。内標準は	0.01	1	10

			Y。			
	0.156	Grubbs (小さな値)	報告値に希釈後の測定溶液の濃度を記載。	0.01	1	1、10
	0.359	Grubbs (大きな値)	前処理なし。溶媒抽出(酢酸ブチル・DDTC)。超音波ネブライザー使用。絶対検量線法。	0.001	0.5	1.1
	<0.5	ND 等	前処理は硝酸酸性で煮沸。内標準は Y。	0.1	1	10
ICPMS	0.341	Grubbs (大きな値)	絶対検量線法。CeO/Ce の記載なし。	0.005	0.5	1
	0.362	Grubbs (大きな値)	コリジョン・リアクションセル (H ₂ , He) 内標準は、Ge、In、Tl のいずれか。CeO/Ce の記載なし。	0.001	1.00	10
	0.407	Grubbs (大きな値)	硝酸酸性で煮沸。H ₂ 使用。内標準 In。CeO/Ce は 2.66%	0.0002	0.025	20
	2.74	Grubbs (大きな値)	内標準 Y。報告桁間違いの可能性。CeO/Ce の記載なし。	0.1	10	100
FAAS	0.0054	Grubbs (小さな値)	硝酸で煮沸。溶媒抽出(酢酸ブチル・DDTC)。検量線の最下点以下で測定。	0.05	3	1
	0.01 未満	ND 等	不明。硝酸酸性で煮沸。その後、溶媒抽出(酢酸ブチル、DDTC)。有機溶媒噴霧。	0.05	0.5	1

(d) その他

測定時の特記事項に記載された内容を含め、カドミウムの測定において課題とされる事項を以下に挙げる。

- ・ 標準液のみを報告している機関で、酸分解後に固相抽出を行った例がある。(環告13号試験では、JIS K0102(2008)を採用しており、固相抽出はまだ採用されていない)
- ・ ICPMS による測定で、測定溶液を 100 倍、2,000 倍、20,000 倍希釈で測定している例がある。
- ・ Cd、Pb、Cu、Zn を DDTC キレート抽出により妨害除去・濃縮した例では、各種金属の量が想定より多く、DDTC で抽出しきれっていない、と危惧している機関があった。

(3) 鉛

Pb		標準液		溶出液		ばいじん		
統計解析に用いた報告数(ND等の棄却数を除く)	棄却前	99		34		98		
	棄却後	86		31		97		
平均値 (mg/L)	棄却前	0.603		3.49		123		
	棄却後	0.281		0.0641		123		
変動係数 (%)	棄却前	449		567		31.5		
	棄却後	6.2		135		30.7		
分析方法	棄却数	Grubbs	ND等	Grubbs	ND等	Grubbs	室内精度 大きな値	n<3 ND等
ICP発光分光分析法		6	3	2	26	0	1	0
ICP質量分析法		4	0	1	31	0	0	1
フーム原子吸光法		3	0	0	6	0	0	0
フームレス原子吸光法		0	0	0	3	0	0	0

(a) 結果の概要

【標準液】

報告数は102機関、そのうち棄却された報告値は16機関(15.7%)であった(表4-2-4)。棄却後の平均値は0.281(0.240~0.330)mg/Lで、設定値0.28mg/Lとほぼ等しかった。変動係数は6.2%であり10%以下で良好といえる(表4-2-7)。棄却された報告値が16機関あることは課題といえる。

【溶出液】

報告数は100機関、そのうち棄却された報告値は69機関(69.0%)であった(表4-2-5)。棄却後の平均値は0.0641(0.0022~0.309)mg/Lであり、多くの機関の定量限界値0.01mg/Lを考慮すると1桁の有効数字となるため、評価しない(表4-2-8)。

【ばいじん】

報告数は99機関、そのうち棄却された報告値は2機関(2.0%)であった(表4-2-3)。棄却後の平均値は123(2.78~191)mg/Lであり、変動係数は30.7%であった(表4-2-6)。すべての分析方法で希釈が必要な高濃度試料であった。望まれる変動係数10%よりかなり大きなばらつきであったといえる。

(b) 分析法の評価

【標準液】

採用された分析法は、ICPAES、ICPMS、FAAS、FLAASで41、45、12、4機関であり、棄却された測定値は、それぞれ9、4、3、0機関(計16機関)であった(表4-2-25A)。棄却後の平均値は、ICPAES、ICPMS、FAAS、FLAASでそれぞれ、0.286、0.277、0.280、0.277mg/Lであり、分析法の違いはみられなかった。また変動係数はすべて10%以下(5.6~9.2%)であり、装置の稼働状況は良好といえる(表4-2-25B)。

【溶出液】

採用された分析法は、ICPAES、ICPMS、FAAS、FLAASが、それぞれ39、46、9、6機関であり、棄却された測定値は、28、32、6、3機関(計69機関)であった(表4-2-34A)。棄却後の平均値は、ICPAES、ICPMS、FAAS、FLAASで、0.0919、0.0409、0.124、0.0109mg/Lであり、推奨する定量限界(0.01mg/L)を考慮すると有効数字1桁であるた

め、評価できない。低濃度のため変動係数は約 100% (70~130%) とばらつきが大きかった (表 4-2-34B)。

【ばいじん】

採用された分析方法は、ICPAES、ICPMS、FAAS、FLAAS で 42、40、13、4 機関であり、棄却された測定値は、それぞれ 1、1、0、0 機関であった (表 4-2-11A)。棄却後の平均値はそれぞれ、118、130、114、142mg/L であり、分析方法により明確な差はみられなかった。変動係数は 32.1、22.8、45.3、39.8% であり、分析方法によるばらつきの大きさに違いはなかった。100mg/L を超える試料液濃度であり、100 倍程度かそれ以上に希釈したものを測定しており、共存物質の影響は少ないと考えられる。標準液の変動係数が 10% 以下であることを考慮すると、溶出操作における変動があるものと考えられる。

(c) 外れ値等の棄却原因の解析

【標準液】

外れ値として棄却された測定値は 16 機関あった。棄却された値の内容の詳細を表 5.2 に示す。

- ICPAES による測定値をみると、定量限界以下 (<0.01、<0.31、<2.1) の報告値のうち、<0.01 の報告例は、同じ機関の溶出液の報告値が 0.237mg/L であることから、標準液と溶出液の取り違えミスの可能性が高い。また定量限界値が高かった 2 例は希釈率 10 倍で測定しているためであった (同一機関の測定値)。同じ機関で ICPMS での測定値は 0.29mg/L であることから、この機関では未知試料の測定を ICPAES と ICPMS とで行い、定量値を得ている可能性もある。

表 5.2 棄却された鉛 (標準液) の測定値と分析方法

分析方法	測定値	棄却原因	測定条件	検量線下点	検量線上点	希釈率
ICPAES	0.177	Grubbs (小さな値)	報告値に希釈後の測定溶液の濃度を記載。	0.01	10	1、10
	0.385	Grubbs (大きな値)	不明。内標準 Y。	0.01	2	10
	0.548	Grubbs (大きな値)	不明。前処理は硝酸酸性で煮沸。超音波ネブライザ使用。	0.01	1	10
	0.590	Grubbs (大きな値)	溶媒抽出 (酢酸ブチル・DDTC)、1 回、25mL/回、最終溶液の液性は硝酸酸性。絶対検量線法。	0.102	0.999	1
	27.1	Grubbs (大きな値)	硝酸と過塩素酸による分解。溶媒抽出 (酢酸ブチル・DDTC)、2 回。最終溶液の液性は硝酸。内標準は Y。	0.025	1	100
	0.01 未満	ND 等	不明。絶対検量線法。溶出液と標準液の報告値入れ間違いの可能性あり。	0.05	0.5	1
	<0.310	ND 等	定量限界が高い (0.31mg/L)	0.1	1	10
	<2.1	ND 等	前処理は硝酸による分解。絶対検量線法。1 点検量線。	10	-	10
ICPMS	2.08	Grubbs (大きな値)	絶対検量線法。検量線範囲外。	0.5	2	100
	0.150	Grubbs (小さな値)	硝酸酸性で煮沸。H ₂ 使用。内標準 Ta。CeO/Ce は 2.66%	0.001	0.1	20
	0.371	Grubbs (大きな値)	不明。前処理は硝酸酸性で煮沸。He 使用。内標準は Ti。CeO/Ce は 1.2%	0.001	0.1	100
	0.440	Grubbs (大きな値)	前処理は行っていない。He 使用。内標準は In。CeO/Ce の記載なし。	0.0010	0.0100	10
	3.01	Grubbs (大)	内標準 Bi。報告桁間違いの可能性あり	0.1	10	100

		きな値)	り。CeO/Ce の記載なし。			
FAAS	0.0100	Grubbs(小 きな値)	不明。硝酸酸性で煮沸。	0.5	5	1
	0.0465	Grubbs(小 きな値)	硝酸酸性で煮沸。溶媒抽出(酢酸ブチル・DDTC)、2回、20mL/回。検量線の最下点以下で測定。	0.1	5	1
	0.632	Grubbs(大 きな値)	不明。硝酸酸性で煮沸。	0.1	2	0.5

【溶出液】低値のため省略

【ばいじん】

外れ値として棄却された測定値は2機関あった。

- ・ ICPAES 測定により棄却された1機関は3回測定の内変動が大きい(43.6、59.4、26mg/L)であり、1機関は定量限界以下(<0.0005mg/L)であったためである。定量限界以下を報告した機関は、溶出液の測定値が117mg/Lであり、ばいじんと溶出液を取り間違えたためと考えられた。

(d) その他

測定時の特記事項に記載された内容を含め、鉛の測定において課題とされる事項を以下に挙げる。

- ・ 検量線を一点で作製している機関がある。
- ・ 標準液を希釈してNDと報告している例がある(ICPAES)
- ・ 標準液のみを報告している機関で、酸分解後に固相抽出を行った例がある。(環告13号試験では、JIS K0102(2008)を採用しており、固相抽出はまだ採用されていない)
- ・ ICPAESの測定で超音波ネブライザーを用いてばいじんの溶出液を測定した例がある(高塩濃度の試料を長時間測定するには適さない)。
- ・ ばいじん、標準液、溶出液の鉛濃度に大きな差があったため、異なる検量線を使っている例がある(ICPAES)。
- ・ Cd、Pb、Cu、ZnをDDTCキレート抽出により妨害除去・濃縮した例では、各種金属の量が想定より多く、DDTCで抽出しきれっていない、と危惧している機関があった。
- ・ 試料の取り違いミスと思われる機関があった。

(4) 六価クロム

Cr(VI)		標準液		溶出液		ばいじん		
統計解析に用いた報告数(ND等の棄却数を除く)	棄却前	93		16		42		
	棄却後	80		15		38		
平均値 (mg/L)	棄却前	0.757		0.118		0.0860		
	棄却後	0.806		0.0268		0.0731		
変動係数 (%)	棄却前	19.8		310		62.0		
	棄却後	4.6		98.5		35.9		
分析方法	棄却数	Grubbs	ND等	Grubbs	ND等	Grubbs	室内精度 大きな値	n<3 ND等
吸光光度法		4	0	1	51	2	1	35
ICP発光分光分析法		4	1	0	11	0	0	9
ICP質量分析法		4	1	0	6	1	0	4
フーム原子吸光法		1	0	0	2	0	0	1
フームレス原子吸光法		0	0	0	1	0	0	0

(a) 結果の概要

【標準液】

報告数は95機関、そのうち棄却された報告値は15機関(15.8%)であった(表4-2-4)。棄却後の平均値は0.806(0.700~0.881)mg/Lで、設定値0.80mg/Lとほぼ等しかった。変動係数は4.6%であり10%以下で良好といえる(表4-2-7)。棄却された報告値が16機関あることは課題といえる。

【溶出液】

報告数は87機関、そのうち棄却された報告値は72機関(82.8%)であった。棄却後の平均値は0.0268(0.0009~0.0668)mg/Lであり、多くの機関の定量限界値0.05mg/Lを考慮すると1桁の有効数字となるため、考察は行わない(表4-2-8)

【ばいじん】

報告数は91機関、そのうち棄却された報告値は53機関(58.2%)であった(表4-2-3)。棄却後の平均値は0.0731(0.0045~0.134)mg/Lであり、変動係数は35.9%であった(表4-2-6)。多くの機関の定量限界(0.05mg/L)を考慮すると、有効数字1桁であり、考察は行わない。

(b) 分析法の評価

【標準液】

採用された分析法は、吸光光度法(以下、AS)、ICPAES、ICPMS、FAAS、FLAASで68、13、11、2、1機関であり、棄却された測定値は、それぞれ4、5、5、1、0機関(計15機関)であった(表4-2-26A)。棄却後の平均値は、AS、ICPAES、ICPMS、FAAS、FLAASでそれぞれ、0.808、0.805、0.788、0.786、0.829mg/Lであり、分析法の違いはみられなかった。また変動係数はすべて10%以下(4.4~6.5%)であり、装置の稼働状況は良好といえる(表4-2-25B)。

【溶出液】低値のため、省略。

【ばいじん】

有効数字 1 桁の値であり、考察は行わない。ただし、次のような課題があることが報告により分かった。

ばいじん試料の溶出液はカルシウムを多く含み、硫酸を加えると硫酸カルシウムの白色沈殿が生成する。この場合の対処について課題があると考えられた。すべての測定機関が特記事項に記載していないので、全機関の評価はできないが、次のような報告があった。白濁した場合の対処法は使用した測定機器により異なっており、特記事項に書かれた内容では、塩濃度が高くて測定しなかったと報告した例、ろ過操作（1 μ m メンブランフィルター使用）を行って吸光光度法で測定した例、鉛の影響として測定不能と報告した例、妨害物質の影響があり内部精度が悪かったと記載した例、吸光光度法では測定不能のため、鉄共沈後 ICPMS で測定した例、吸光光度法で回収率が悪く 0.005mg/L 以下と報告した例などがあった。

産業廃棄物ではカルシウムを多く含む試料が多く、これらの試料の六価クロム測定において、硫酸添加により白濁するため、その対処法を周知せねばならないと考えられる。以下の対処法が可能と考えられる。

- AS では沈殿が存在すると吸光度が高くなるため除去せねばならない。ろ過操作が一般的であるが、ろ紙の種類（例えばろ紙 5B）によっては微細な沈殿物がろ液に残留する場合があるので注意せねばならない。鉄共沈等により高い塩濃度から分離する操作もよい。
- ICPAES や ICPMS では、Cr(III)の除去が不可欠である。Cr(III)の除去操作（例えば鉄共沈）によればカルシウム等の除去が可能である。この操作を行っていない機関がかなりあった。
- 原子吸光法では、トリオクチルアミン/酢酸ブチルによる溶媒抽出法（JIS K 0102 65.1.2 の備考 5）が採用できる。溶媒の直接噴霧が可能である。

(c) 外れ値等の棄却原因の解析

【標準液】

外れ値として棄却された測定値は 15 機関あった。分析方法別に詳細に内容を表 5-3 に示す。分析方法別の考察は以下のとおりである。

- AS による測定 of 1 機関は、10 倍希釈後の数値 0.0845mg/L を記載したためであり、希釈前はほぼ設定値（0.80mg/L）に近い値となり、記載ミスである。1 機関は検量線範囲外であるが、0.002~0.03mg/L の標準液を使用しており、標準液の作製ミスと考えられる。2 機関は Grubbs 検定で外れ値となったもので、1 機関は小さい値、1 機関は大きい値と判定されている。記載された測定条件では外れ値となった理由は不明である。
- ICPAES による測定 of 5 機関のうち、1 機関は、ND(<0.05mg/L)の報告値であり、硝酸で煮沸する前処理を行っている。同じ機関の他の試料の測定値を見る限り、試料の取り間違えのミスではなく、理由は不明であるが、標準液 2 ではなく標準液 1 の測定をした可能性がある。4 機関は Grubbs 検定で小さい値と判定されている。3 機関は Cr(III)の除去として鉄共沈等の処理を行っており、1 機関は除去操作を行っていない。
- ICPMS による測定 of 5 機関のうち、1 機関は上記 ICPAES で ND と報告した機関であり標準液の取り違えミスの可能性がある。4 機関は Grubbs 検定で小さい値と判断された。低値の理由は不明である。
- FAAS による測定 of 1 機関は Grubbs 検定で小さい値と判断された。理由は不明。

表 5-3 棄却された六価クロム（標準液）の測定値と分析方法

分析方法	測定値	棄却原因	測定条件	検量線下点	検量線上点	希釈率
AS	0.0845	Grubbs(小さな値)	報告値に希釈後の測定溶液の濃度を記載。	0.01	0.16	10
	0.300	Grubbs(小さな値)	検量線範囲外。	0.002	0.03	1
	0.410	Grubbs(小さな値)	溶出直後に分析。前処理なし。硫酸添加から発色液添加までは15分。	0.01	0.5	5
	0.963	Grubbs(大きな値)	不明。前処理なし。硫酸添加から発色試薬添加までの時間は5分。	0.02	0.1	10
ICPAES	0.352	Grubbs(小さな値)	前処理として、JIS Cr(VI)前処理を実施。詳細は不明。絶対検量線法。	0.01	1	1
	0.391	Grubbs(小さな値)	不明。鉄共沈。超音波ネブライザー使用。内標準はY。	0.01	1	1
	0.491	Grubbs(小さな値)	不明。鉄共沈。絶対検量線法。	0.05	0.5	2
	0.520	Grubbs(小さな値)	前処理は硝酸酸性で煮沸。Cr(III)の除去なし。絶対検量線法。	0.02	0.2	5
	<0.050	ND 等	不明。前処理は硝酸酸性で煮沸。内標準はY。	0.1	1	10
ICPMS	0.288	Grubbs(小さな値)	不明。内標準 Co。CeO/Ce0.5%。	0.0001	0.05	50
	0.336	Grubbs(小さな値)	前処理は鉄共沈法。内標準はY。CeO/Ceの記載なし。	0.005	0.1	10
	0.535	Grubbs(小さな値)	鉄共沈。He使用。内標準Y。CeO/Ce 0.478%	0.001	0.01	100
	0.625	Grubbs(小さな値)	硝酸酸性で煮沸。Cr(III)の分離を行っていない。He使用。内標準はTi。CeO/Ceは1.2%。	0.001	0.1	100
	<0.0003	ND 等	不明。前処理は硝酸酸性で煮沸。He使用。内標準はGa。CeO/Ceは0.41%。	0.099	49.5	1
FAAS	0.545	Grubbs(小さな値)	不明。鉄共沈。	0.25	1	1

【溶出液】低値のため省略。

【ばいじん】低値のため省略。

(d) その他

測定時の特記事項に記載された内容を含め、六価クロムの測定において課題とされる事項を以下に挙げる。

- ・ ばいじんの溶出液はカルシウム濃度が高く、吸光度法による六価クロムの測定では、硫酸を加えると白濁する。上述したような対処法があるが、このような例に不慣れた機関がかなりあると思われる。

- ・ ICPAES や ICPMS では、全クロムを測定するため Cr(III)の除去が不可欠であるが、この操作を行っていない機関があった。
- ・ 六価クロムの測定では、測定液の Cr(III)と Cr (IV) が変化しないよう酸処理を行わないことになっているが、酸で煮沸している例があった。
- ・ 試料の取り違いミスと思われる機関があった。

(5) ヒ素

As		標準液		溶出液		ばいじん		
統計解析に用いた報告数(ND等の棄却数を除く)	棄却前	100		98		21		
	棄却後	93		89		17		
平均値 (mg/L)	棄却前	0.315		0.285		0.0576		
	棄却後	0.279		0.275		0.0055		
変動係数 (%)	棄却前	91.4		42.4		280		
	棄却後	9.0		10.7		115		
分析方法	棄却数	Grubbs	ND等	Grubbs	ND等	Grubbs	室内精度 大きな値	n<3 ND等
ICP発光分光分析法		1	1	1	1	0	0	13
ICP質量分析法		3	0	5	0	2	0	29
フーリエ原子吸光法		2	0	2	1	1	0	32
フーリエ原子吸光法		1	0	1	0	1	0	3

(a) 結果の概要

【標準液】

報告数は 101 機関、そのうち棄却された報告値は 8 機関 (7.9%) であった (表 4-2-4)。棄却後の平均値は 0.279 (0.202~0.353) mg/L であり、設定値の 0.28mg/L とほぼ等しかった。変動係数は 9.0% であった (表 4-2-7)。

【溶出液】

報告数は 100 機関、そのうち棄却された報告値は 11 機関 (11.0%) であった (表 4-2-5)。棄却後の平均値は 0.275 (0.176~0.332) であり、設定値 (ヒ素は標準液を添加した) 0.28mg/L とほぼ等しかった (表 4-2-8)。変動係数は 10.7% であり、標準液とほぼ等しかった

【ばいじん】

報告数は 98 機関、そのうち棄却された報告値は 81 機関 (82.7%) であった (表 4-2-3)。棄却後の平均値は 0.0055 (0.0005~0.0200) mg/L であり、変動係数は 115% であった (表 4-2-6)。多くの機関が定量限界 (0.01mg/L) の報告値であった。

(b) 分析法の評価

【標準液】

採用された分析法は、ICPAES が 15 機関、ICPMS が 42 機関、FAAS が 40 機関、FLAAS 原子吸光法が 4 機関であった (表 4-2-27A)。分析法別の平均値は、0.290、0.274、0.279、0.290mg/L であり、分析法による差はみられなかった (表 4-2-27B)。変動係数は、それぞれ 5.6、8.5、10.3、3.2% であり、概ね 10% 以下であり良好といえる。

【溶出液】

採用された分析方法は、ICPAES が 13 機関、ICPMS が 38 機関、FAAS が 35 機関、FLAAS が 3 機関であった（表 4-2-36A）。分析方法別の平均値は、0.277、0.284、0.263、0.283mg/L であり、分析方法による差はみられなかった（表 4-2-36B）。変動係数は、それぞれ 10.8、7.9、12.6、4.8% であり、標準液に対して若干ばらつきが大きい概ね 10% 程度であった。ICPMS では塩素が共存するとヒ素の測定質量数と重なるスペクトル干渉が大きいことが知られているが、塩濃度の高い溶出液に対して、問題がなかったものと考えられた。

【ばいじん】 低値のため省略

(c) 外れ値等の棄却原因の解析

【標準液】

外れ値として棄却された測定値は 8 機関あった。分析方法別に詳細に内容を表 5-4 に示す。分析方法別の考察は以下のとおりである。

- ・ ICPAES による測定 of 2 機関のうち、1 機関は、ND(<0.73mg/L) の報告値であり、本来水素化物発生法であるが、この機関は直接法で測定したものである。他の 1 機関は希釈後の数値を報告したものである（希釈前は 0.338mg/l となり、この値でも Grubbs 検定で外れ値となる）。
- ・ ICPMS による測定 of 3 機関はすべて Grubbs 検定で大きな値と判断された。
- ・ FAA による測定 of 2 機関及び FLAAS による測定 of 1 機関は、Grubbs 検定で棄却された。理由は不明。

表 5-4 棄却されたヒ素（標準液）の測定値と分析方法

分析方法	測定値	棄却原因	測定条件	検量線下点	検量線上点	希釈率
ICPAES	0.0135	Grubbs (小さな値)	報告値に希釈後の測定溶液の濃度を記載。絶対検量線法。	0.004	0.04	25
	<0.730	ND 等	水素化物発生でなく直接法。定量限界が高い(0.73mg/L)	0.1	1	10
ICPMS	0.371	Grubbs (大きな値)	ばいじん試料、溶出液も Grubbs (大きな値) で棄却。CeO/Ce 記載なし。内標準は Ge、In、Tl のいずれか。	0.001	1.000	10
	0.480	Grubbs (大きな値)	不明。CeO/Ce 記載なし。内標準は Y。	0.0002	0.2	10
	2.92	Grubbs (大きな値)	検量線範囲と報告値・希釈倍率の表記不一致。報告単位を間違え。溶出液の測定値は正しい。報告桁が 1 桁間違いか？。	0.1	10	100
FAAS	0.0388	Grubbs (小さな値)	不明。ばいじん試料は Grubbs (大きい値) で外れ値。溶出液は低値の報告。	0.0005	0.01	5
	0.470	Grubbs (大きな値)	不明。前処理は硝酸と硫酸による分解。	0.005	0.03	20
FLAAS	1.34	Grubbs (大きな値)	検量線範囲と報告値・希釈倍率の表記不一致。報告単位の間違い。報告値ではなく、希釈後の測定値を記入。	0.5	4	200

【溶出液】

外れ値として棄却された測定値（ND 以外）は 11 機関で、このうち、6 機関は標準液で棄却された 6 機関であった。分析方法別の詳細は標準液と類似しており、省略する。

【ばいじん】

多くの機関で定量限界以下と報告されているが、Grubbs 検定で大きな値と判断された機関が 4 機関ある。それらの内容を表 5-5 に示す。これらの棄却原因の理由は不明である。

表 5-5 棄却されたヒ素（ばいじん）の測定値と分析方法

分析方法	測定値	棄却原因	測定条件	検量線下点	検量線上点	希釈率
ICPMS	0.0311	Grubbs (大きな値)	標準液、溶出液も Grubbs (大きな値) で棄却。CeO/Ce 記載なし。内標準は Ge、In、Tl のいずれか。	0.001	1.000	1
ICPMS	0.311	Grubbs (大きな値)	不明。標準液は測定できている。CeO/Ce 記載なし。内標準は Rh。	0.001	0.1	10
FAAS	0.0772	Grubbs (大きな値)	不明。標準は Grubbs (小さい値) で外れ値。溶出液も低めの回答。	0.0005	0.01	20
FLAAS	0.697	Grubbs (大きな値)	検量線範囲と報告値・希釈倍率の表記不一致。報告単位の間違い。希釈後の測定値記入。	0.5	4	20

(d) その他

測定時の特記事項に記載された内容を含め、ヒ素の測定において課題とされる事項を以下に挙げる。

- ・ ヒ素の測定方法は、ICPAES 及び FAAS では水素化物発生法が採用されている。ICPMS 及び FLAAS では直接法で測定する。環告 13 号の改正にあたり、ICPMS 法が採用できるかを検討したが、今回の調査において、棄却後の報告値を見る限り、違いがみられなかった。ICPMS の測定では Cl の共存によってヒ素の測定質量数に重なるスペクトル干渉が大きいのが、塩濃度の高い溶出液の測定値をみると水素化物発生法と等しい測定値が報告されていた。
- ・ 棄却された値では、単純ミス以外にすべての分析法で、装置の正常な運転が行われているかに課題があるものと思われる。
- ・ FLAAS は公定法には採用されておらず、参考値と考えられる。
- ・ 最新の JIS K 0102(2013)では、ヒ素の測定法が変更されている。塩酸濃度と反応時間の変更、およびヒ素 (V) からヒ素(III)の予備還元操作として、よう化カリウムに加えアスコルビン酸を追加された。結果に影響を与えている可能性があるが、今回の報告様式では予備還元の条件を記載する欄を設けていなかったため、影響について評価できなかった。

(6) セレン

Se		標準液		溶出液		ばいじん		
統計解析に用いた報告数(ND等の棄却数を除く)	棄却前	100		99		96		
	棄却後	87		98		95		
平均値 (mg/L)	棄却前	0.309		0.553		0.265		
	棄却後	0.282		0.537		0.267		
変動係数 (%)	棄却前	85.0		41.0		44.2		
	棄却後	7.6		30.0		43.5		
分析方法	棄却数	Grubbs	ND等	Grubbs	ND等	Grubbs	室内精度 大きな値	n<3 ND等
ICP発光分光分析法		4	1	0	1	0	0	1
ICP質量分析法		2	0	0	0	0	0	0
フーリエ原子吸光法		5	0	0	0	0	1	2
フーリエ原子吸光法		2	0	1	0	0	0	0

(a) 結果の概要

【標準液】

報告数は101機関、そのうち棄却された報告値は14機関(13.9%)であった(表4-2-4)。棄却後の平均値は0.282(0.219~0.351)mg/Lであり、設定値0.28mg/Lと等しかった。変動係数は7.6%であり、10%以下で良好といえる(表4-2-7)。棄却された報告値が14機関あることは課題といえる。

【溶出液】

報告数は100機関、そのうち棄却された報告値は2機関(2.0%)であった(表4-2-5)。棄却後の平均値は0.537(0.0105~0.868)mg/Lであり、設定値(もとの溶出液濃度0.279mg/Lに添加濃度0.28mg/Lを加えると0.559mg/L)とほぼ等しかった。

【ばいじん】

報告数は99機関、そのうち棄却された報告値は4機関(4.0%)であった(表4-2-3)。棄却後の平均値は0.267(0.0011~0.653)mg/Lであり、変動係数は43.5%であった(表4-2-6)。

(b) 分析法の評価

【標準液】

採用された分析法は、ICPAESが19機関、ICPMSが42機関、FAASが36機関、FLAASが4機関であった(表4-2-28A)。分析法別の平均値は、0.290、0.275、0.286、0.284mg/Lであり、設定値(0.28mg/L)にほぼ等しく、分析法による差は見られなかった(表4-2-28B)。変動係数は、10.1、6.9、6.6、4.2であり、概ね10%以下であり良好といえる。

【溶出液】

採用された分析法は、ICPAESが19機関、ICPMSが43機関、FAASが34機関、FLAASが4機関であった(表4-2-37A)。分析法別の平均値は、0.512、0.596、0.506、0.467、0.628mg/Lであり、推定設定値(0.559mg/L)にほぼ等しかった(表4-2-37B)。分析法では、ICPAES及びFAAS法が低い傾向、FLAASが高い傾向であった。

【ばいじん】

採用された分析法は、ICPAESが18機関、ICPMSが43機関、FAASが31機関、FLAAS原子吸光法が4機関であった(表4-2-14A)。分析法別の平均値は、0.212、0.312、0.232、0.279mg/Lであり、ICPMSの測定値が高い、あるいはICPAES及びFAASの測定値が低

い傾向がみられた。分析方法による差はみられなかった（表 4-2-27B）。変動係数は、それぞれ 65.2、29.2、48.6、46.8%であり、溶出操作及び測定操作を含めたばらつきは大きい。

(c) 外れ値等の棄却原因の解析

【標準液】

外れ値として棄却された測定値は 13 機関あり、分析方法別に詳細に内容を表 5-6 に示す。以下、分析法別に示す。

- ・ ICPAES 測定で棄却された 5 機関のうち、1 機関は水素化物法でなく直接法のため定量限界値が高かった。1 機関は Grubbs 検定で小さい値と判断されているが、希釈後の測定値を報告したためである。残り 3 機関は Grubbs 検定で大きい値と判断された。高い理由は不明。
- ・ ICPMS 測定で棄却された 2 機関のうち 1 機関は Grubbs 検定で大きな値と判定された。そのうち 1 機関は検量線の濃度からみると濃度単位の間違い（mg/L ではなく μ g/L で記載）であると考えられた。
- ・ FAAS 測定で棄却された 5 機関はすべて Grubbs 検定で小さい値と判断された。1 機関は検量線が 0.005~0.007 と狭い範囲であり、希釈倍率 100 倍であった。装置により検量線の範囲が異なるが、0.1~1、0.01~0.1mg/l など、1 桁の範囲を測定しておくことが望ましい。これら低値の理由を明確にすることはできなかった。
- ・ FLAAS 測定で棄却された 2 機関は Grubbs 検定で小さい値、大きい値と判断されたものである。1 機関は検量線の単位の記載ミスであった。他の 1 機関の低値の理由は不明である。FLAAS は必ず標準添加しなければ正しい値は得られない。FLAAS 測定機関が標準添加しているかどうかは不明である。セレンの測定法に FLAAS は採用されておらず、参考値として採用するにしても、4 測定値のうち 2 測定値は棄却されていることから、FLAAS は良好な結果が得られにくいといえる。

表 5-6 棄却されたセレン（標準液）の測定値と分析方法

分析方法	測定値	棄却原因	測定条件	検量線下点	検量線上点	希釈率
ICPAES	0.0090	Grubbs(小さな値)	報告値に希釈後の測定溶液の濃度を記載。	0.0016	0.08	25
	0.364	Grubbs(大きな値)	前処理は塩酸酸性で煮沸。絶対検量線法。水素化物発生。	0.0005	0.01	50
	0.568	Grubbs(大きな値)	検量線範囲外。水素化物発生。ばいじん試料、溶出液は測定できている。	0.01	0.05	1
	0.760	Grubbs(大きな値)	前処理は行っていない。標準添加法。	1	5	4
	<3.1	ND 等	水素化物発生でなく、直接法で定量限界が高い	0.1	1	10
ICPMS	0.429	Grubbs(大きな値)	コリジョン・リアクションセル (H ₂ 、He)、内標準は、Ge、In、Tl のいずれか。CeO/Ce の記載なし。	0.001	1.0	10
	2.70	Grubbs(大きな値)	内標準 Y。報告桁間違いの可能性あり。CeO/Ce の記載なし。He 使用。	0.1	10	100
FAAS	0.0259	Grubbs(小さな値)	不明。硝酸による分解。水素化物発生。絶対検量線法。	0.0005	0.007	100
	0.0499	Grubbs(小さな値)	不明。前処理は硝酸と硫酸による分解。	0.002	0.02	5

	0.113	Grubbs(小さな値)	硝酸と硫酸による分解。最終溶液の液性は塩酸酸性。検量線の最下点以下で測定。	0.01	0.04	1
	0.142	Grubbs(小さな値)	不明。硝酸と硫酸による分解。	0.001	0.005	31.25
	0.159	Grubbs(小さな値)	不明。前処理は硝酸と硫酸による分解。	0.005	0.03	5
FLAAS	0.179	Grubbs(小さな値)	不明。硝酸と硫酸による分解。加熱石英セル水素化物発生装置。絶対検量線法。	0.001	0.005	50
	0.930	Grubbs(大きな値)	検量線の単位記載ミス。注入量 10 μ L。耐熱金属炉。絶対検量線法。	0.4	4	250

【溶出液】

外れ値として棄却された測定値は 2 機関であった。

ICPAES で測定した 1 機関は水素化物法ではなく直接法で測定したため定量限界が高かったためである。FAAS で測定した 1 機関は、標準液でも棄却されており、検量線の単位の記載ミスであった。

【ばいじん】

外れ値として棄却された測定値は 4 機関あり、分析方法別に詳細に内容を表 5-7 に示す。棄却された 1 機関は ICPAES の直接法であり、定量限界値が高かった、FAAA の測定による 2 機関は定量限界以下 (<0.01mg/L) であり、理由は不明である。FAAA の測定による 1 機関は 3 回測定のばらつきが大きかった (0.129、0.0568、0.0653mg/L) ことから、溶出操作におけるばらつきが要因となった可能性がある(振とう回数が 200 回転/分であるが 140 回転/分であった)。

表 5-7 棄却されたセレン (ばいじん) の測定値と分析方法

分析方法	測定値	棄却原因	測定条件	検量線下点	検量線上点	希釈率
ICPAES	<3.10	ND 等	水素化物発生でな直接法。定量限界が高い	0.1	1	10.3
FAAA	0.0837	室内変動	不明。絶対検量線法。	0.001	0.01	50
	<0.01	ND 等	不明。硝酸と硫酸による分解。	0.005	0.03	1
	<0.01	ND 等	不明。硝酸と硫酸による分解。希釈倍率の記載なし。	0.0012	0.0125	未記載

(d) その他

測定時の特記事項に記載された内容を含め、セレンの測定において課題とされる事項を以下に挙げる。

- ・ セレンの測定方法は、ICPAES 及び FAAS では水素化物発生法が採用されている。ICPMS 及び FLAAS では直接法で測定する。環告 13 号の改正にあたり、ICPMS 法が採用できるかを検討したが、今回の調査において、棄却後の報告値を見る限り、違いがみられなかった。
- ・ 棄却された測定値をみると、ばいじんや溶出液といった未知試料よりも、標準液の希釈率が高く、課題と考えられる。
- ・ 棄却された値では、単純ミス以外にすべての分析法で、装置の正常な運転が行われているかに課題があるものと思われる。
- ・ FLAAS は公定法には採用されておらず、参考値と考えられる。

(7) 銅

Cu		標準液		溶出液		ばいじん		
統計解析に用いた報告数(ND等の棄却数を除く)	棄却前	100		27		97		
	棄却後	93		25		96		
平均値 (mg/L)	棄却前	0.283		0.243		3.31		
	棄却後	0.285		0.0656		3.34		
変動係数 (%)	棄却前	20.7		281		31.2		
	棄却後	6.2		167		29.6		
分析方法	棄却数	Grubbs	ND等	Grubbs	ND等	Grubbs	室内精度 大きな値	n<3 ND等
ICP発光分光分析法		2	1	1	35	0	1	1
ICP質量分析法		3	0	1	27	0	0	1
フーリエ原子吸光法		2	0	0	10	0	0	0

(a) 結果の概要

【標準液】

報告数は101機関、そのうち棄却された報告値は8機関(7.9%)であった(表4-2-4)。棄却後の平均値は0.285(0.230~0.334)mg/Lであり、変動係数は6.2%であった(表4-2-7)。

【溶出液】

報告数は99機関、そのうち棄却された報告値は74機関(74.7%)であった(表4-2-5)。定量限界以下の報告例が多かったためである。棄却後の平均値は0.0656(0.003~0.367)mg/Lであり、変動係数は167%であった(表4-2-8)。

【ばいじん】

報告数は99機関、そのうち棄却された報告値は3機関(3.0%)であった(表4-2-3)。棄却後の平均値は3.34(0.433~6.37)mg/Lであり、変動係数は29.6%であった(表4-2-6)。

(b) 分析法の評価

【標準液】

採用された分析法は、ICPAESが47機関、ICPMSが40機関、FAASが14機関であった(表4-2-29A)。分析法別の平均値は、0.290、0.282、0.279mg/Lであり、設定値(0.28mg/L)とほぼ等しく、分析法による差はみられなかった(表4-2-29B)。変動係数は、それぞれ5.2、7.6、2.5%であり、10%以下であり良好といえる。

【溶出液】

採用された分析法は、ICPAESが46機関、ICPMSが41機関、FAASが12機関であった(表4-2-38A)。定量限界以下の報告値が多く、詳細は省略する。

【ばいじん】

採用された分析法は、ICPAESが47機関、ICPMSが38機関、FAASが14機関であった(表4-2-15A)。分析法別の平均値は、3.47、3.19、3.35mg/Lであり、分析法による差はみられなかった(表4-2-15B)。変動係数は、それぞれ28.6、32.1、26.6%であり、濃度が比較的高いにも拘わらずばらつきが大きい結果であった。

(c) 外れ値等の棄却原因の解析

【標準液】

外れ値として棄却された測定値は8機関あった。

- ・ ICPAES 測定で棄却された 3 機関のうち、1 機関は ND の報告値であり、溶出液との試料の取り違えと考えられた。2 機関は Grubbs 検定で小さい値と報告しており、そのうち 1 機関は希釈後の濃度を報告していた。
- ・ ICPMS 測定で棄却された 3 機関は Grubbs 検定で大きい値と判断されたが、理由は不明である。
- ・ FAAS 測定で棄却された 2 機関のうち、1 機関は溶出液との試料の取り違えと考えられた。

【溶出液】低濃度のため、省略。

【ばいじん】

外れ値として棄却された測定値は 3 機関あった。

- ・ ICPAES 測定で棄却された 2 機関のうち、1 機関は ND の報告値で、その理由は不明であった。他の 1 機関は室内変動が大きく (0.182、0.226、0.374mg/L)、溶出操作におけるばらつきが要因となった可能性がある。
- ・ ICPMS 測定で棄却されたのは 1 機関で、ND の報告値であったが、同じ機関の溶出液の報告値が 3.2mg/L であることから、試料の取り間違えと考えられた。

(8) 亜鉛

Zn		標準液		溶出液		ばいじん		
統計解析に用いた報告数 (ND等の棄却数を除く)	棄却前	98		30		98		
	棄却後	95		26		96		
平均値 (mg/L)	棄却前	0.296		0.434		12.0		
	棄却後	0.285		0.0402		12.1		
変動係数 (%)	棄却前	48.2		449		25.9		
	棄却後	10.2		128		24.0		
分析方法	棄却数	Grubbs	ND等	Grubbs	ND等	Grubbs	室内精度 大きな値	n<3 ND等
ICP発光分光分析法		2	2	2	31	1	1	0
ICP質量分析法		1	0	1	28	0	0	1
フラム原子吸光法		0	0	1	10	0	0	0

(a) 結果の概要

【標準液】

報告数は 100 機関、そのうち棄却された報告値は 5 機関 (5.0%) であった (表 4-2-4)。棄却後の平均値は 0.285 (0.200~0.380) mg/L であり、変動係数は 10.2% であった (表 4-2-7)

【溶出液】

報告数は 99 機関、そのうち棄却された報告値は 73 機関 (73.7%) であった (表 4-2-5)。定量限界以下の報告例が多かったためである。棄却後の平均値は 0.0402 (0.002~0.174) mg/L であり、変動係数は 128% であった (表 4-2-8)。

【ばいじん】

報告数は 99 機関、そのうち棄却された報告値は 3 機関 (3.0%) であった (表 4-2-3)。棄却後の平均値は 12.1 (4.31~21.5) mg/L であり、変動係数は 24.0% であった (表 4-2-6)。

(b) 分析法の評価

【標準液】

採用された分析方法は、ICPAES が 47 機関、ICPMS が 40 機関、FAAS が 13 機関、であった（表 4-2-30A）。分析方法別の平均値は、0.287、0.283、0.280mg/L であり、設定値（0.28mg/L）とほぼ等しく、分析方法による差はみられなかった（表 4-2-30B）。変動係数は、それぞれ 9.3、11.6、8.6% であり、概ね 10% 程度であり良好といえる。

【溶出液】

採用された分析方法は、ICPAES が 46 機関、FAAS が 41 機関、FAAS が 12 機関であった（表 4-2-39A）。定量限界以下の報告値が多く、詳細は省略する。

【ばいじん】

採用された分析方法は、ICPAES が 48 機関、ICPMS が 36 機関、FAAS が 15 機関であった（表 4-2-16A）。分析方法別の平均値は、12.0、12.2、11.9mg/L であり、分析方法による差はみられなかった（表 4-2-16B）。変動係数は、それぞれ 21.4、23.3、33.5% であり、濃度が比較的高いにもかかわらず、ばらつきが大きい結果であった。

(c) 外れ値等の棄却原因の解析

【標準液】

外れ値として棄却された測定値は 5 機関あった。

- ・ ICPAES 測定で棄却された 4 機関のうち、2 機関は ND の報告値であり、1 機関は定量限界値が高かったため、他の 1 機関は溶出液の報告値が 0.222mg/L であることから試料の取り違えと考えられた。2 機関は Grubbs 検定で小さい値と報告しており、そのうち 1 機関は希釈後の濃度を報告していた。
- ・ ICPMS 測定で棄却された 1 機関は Grubbs 検定で大きい値と判断されたが、理由は不明である。

【溶出液】 低濃度のため、省略。

【ばいじん】

外れ値として棄却された測定値は 3 機関あった。

- ・ ICPAES 測定で棄却された 2 機関のうち、1 機関は 3 回の測定値の室内変動が大きかったため、他の 1 機関は、Grubbs 検定で小さい値と判断され、理由は不明であるが、希釈前の測定値を報告した可能性がある。
- ・ ICPMS 測定で棄却されたのは 1 機関で、ND の報告値であったが、同じ機関の溶出液の報告値が 10.7mg/L であることから、試料の取り間違えと考えられた。

(9) ベリリウム

Be		標準液		溶出液		ばいじん		
統計解析に用いた報告数(ND等の棄却数を除く)	棄却前	92		90		10		
	棄却後	79		80		6		
平均値 (mg/L)	棄却前	0.453		0.423		0.0421		
	棄却後	0.285		0.259		0.00027		
変動係数 (%)	棄却前	141		149		229		
	棄却後	6.4		14.2		105		
分析方法	棄却数	Grubbs	ND等	Grubbs	ND等	Grubbs	室内精度 大きな値	n<3 ND等
ICP発光分光分析法		6	0	6	0	2	0	47
ICP質量分析法		6	0	3	1	2	0	32
フーリス原子吸光法		1	0	1	0	0	0	2

(a) 結果の概要

【標準液】

報告数は92機関、そのうち棄却された報告値は13機関(14.1%)であった(表4-2-4)。棄却後の平均値は0.285(0.233~0.345)mg/Lであり、設定値(0.28mg/L)にほぼ等しかった。変動係数は6.4%であった(表4-2-7)

【溶出液】

報告数は91機関、そのうち棄却された報告値は11機関(12.1%)であった(表4-2-5)。棄却後の平均値は0.259(0.169~0.359)mg/Lであり、設定値(0.28mg/L)とほぼ等しかった。変動係数は14.2%であった(表4-2-8)。

【ばいじん】

報告数は91機関、そのうち棄却された報告値は85機関(93.4%)であった(表4-2-3)。定量限界以下の報告値が多かったためである(表4-2-6)。

(b) 分析法の評価

【標準液】

採用された分析手法は、ICPAESが50機関、ICPMSが40機関、FLAASが2機関であった(表4-2-17A)。分析方法別の平均値は、0.285、0.285、0.321mg/Lであり、FLAASが高い傾向であった(表4-2-17B)。変動係数は、それぞれ6.5、6.5、—(1機関のため評価しない)%であり、FLASS以外は10%以下と良好な結果であった。

【溶出液】

採用された分析手法は、ICPAESが49機関、FAASが40機関、FAASが2機関であった(表4-2-40A)。分析方法別の平均値は、0.254、0.265、0.265mg/Lであり、分析方法による差はみられなかった(表4-2-40B)。変動係数は、それぞれ14.7、13.7、—(1機関のため評価しない)%であり、標準液よりも変動係数が高かった。

【ばいじん】 低濃度のため省略。

(c) 外れ値等の棄却原因の解析

【標準液】

外れ値として棄却された測定値は13機関あった。

- ・ ICPAES測定で棄却された6機関のうち、3機関はGrubbs検定で小さい値と判断され、3機関は大きい値と判断された。Grubbs検定で大きい値と判断された3機関は3mg/L前後の値であり、桁間違いの可能性はあるが、理由は不明である。

- ・ ICPMS 測定で棄却された 6 機関はすべて Grubbs 検定で大きい値と判断されたが、そのうち 3 機関は 3mg/L 前後の値であり、桁間違いの可能性はあるが、理由は不明である。
- ・ FLAAS 測定で棄却された 1 機関は Grubbs 検定で大きい値と判断されたが、理由は不明である。

【溶出液】

外れ値として棄却された測定値は 11 機関あった。

- ・ ICPAES 測定で棄却されたのは 6 機関である。2 機関は Grubbs 検定で小さい値と判断され、そのうち 1 機関は希釈後の値を報告していた。4 機関は Grubbs 検定で大きい値と判断された。そのうち 3 機関は 3mg/L 前後の値であり、桁間違いの可能性はあるが、理由は不明である。
- ・ ICPMS 測定で棄却された 4 機関のうち、3 機関は Grubbs 検定で大きい値と判断されており、3mg/L 前後の値であり、桁間違いの可能性はあるが、理由は不明である。1 機関は ND の報告値であるが、ばいじん試料の報告値が 0.30mg/L であることから、ばいじんと溶出液の試料の取り間違えと考えられた。

【ばいじん】 低濃度のため省略。

(10) ナトリウム

Na		溶出液		ばいじん		
統計解析に用いた報告数 (ND等の棄却数を除く)	棄却前	81		88		
	棄却後	75		82		
平均値 (mg/L)	棄却前	2060		3050		
	棄却後	2037		3180		
変動係数 (%)	棄却前	24.3		19.8		
	棄却後	9.6		9.7		
分析方法	棄却数	Grubbs	ND等	Grubbs	室内精度 大きな値	n<3 ND等
ICP発光分光分析法		1	0	2	1	0
ICP質量分析法		0	0	0	0	0
イソクロマトグラフ法		1	0	1	0	0
フリューム原子吸光法		4	0	2	0	0
炎光光度法		0	0	0	0	0

(a) 結果の概要

【溶出液】

報告数は 81 機関、そのうち棄却された報告値は 6 機関 (7.4%) であった (表 4-2-5)。棄却後の平均値は 2037 (1440~2650) mg/L であり、変動係数は 9.6% であった (表 4-2-8)。

【ばいじん】

報告数は 88 機関、そのうち棄却された報告値は 6 機関 (7.4%) であった (表 4.2.4)。棄却後の平均値は 3180 (2260~3930) mg/L であり、変動係数は 9.7% であった (表 4-2-6)。

(b) 分析法の評価

【溶出液】

採用された分析方法は、ICPAES が 33 機関、ICPMS が 2 機関、イオンクロマトグラフ法（以下、IC）が 7 機関、FAAS が 33 機関、炎光光度法（以下、FAS）が 2 機関であった（表 4-2-41A）。分析方法別の平均値は、1980、2030、2080、2080、2300mg/L であり、炎光光度法が高い傾向にあった（表 4-2-41B）。変動係数は、それぞれ 11.7、0.3、2.0、7.4、11.4%であった。

【ばいじん】

採用された分析方法は、ICPAES が 35 機関、ICPMS が 3 機関、IC が 9 機関、FAAS が 39 機関、FAS が 2 機関であった（表 4-2-18A）。分析方法別の平均値は、3020、3230、3220、3240、3580mg/L であり、炎光光度法が高い傾向にあった（表 4-2-18B）。変動係数は、それぞれ 10.8、11.0、4.0、8.6、11.5%であった。

(11) カリウム

K		溶出液		ばいじん		
統計解析に用いた報告数(ND等の棄却数を除く)	棄却前	80		88		
	棄却後	75		84		
平均値 (mg/L)	棄却前	613		1050		
	棄却後	583		1000		
変動係数 (%)	棄却前	38.2		37.6		
	棄却後	9.1		13.2		
分析方法	棄却数	Grubbs	ND等	Grubbs	室内精度 大きな値	n<3 ND等
ICP発光分光分析法		0	0	1	0	0
ICP質量分析法		0	0	0	0	0
イオンクロマトグラフ法		1	0	1	0	0
フーリエ原子吸光法		4	1	2	0	0
炎光光度法		0	0	0	0	0

(a) 結果の概要

【溶出液】

報告数は 81 機関、そのうち棄却された報告値は 6 機関（7.4%）であった（表 4-2-5）。棄却後の平均値は 583（466～731）mg/L であり、変動係数は 9.1%であった（表 4-2-8）。

【ばいじん】

報告数は 88 機関、そのうち棄却された報告値は 4 機関（4.5%）であった（表 4.2.4）。棄却後の平均値は 1000（577～8270）mg/L であり、変動係数は 13.2%であった（表 4-2-6）。

(b) 分析法の評価

【溶出液】

採用された分析方法は、ICPAES が 30 機関、ICPMS が 2 機関、IC が 7 機関、FAAS が 40 機関、FAS が 2 機関であった（表 4-2-42A）。分析方法別の平均値は、574、645、566、588、623mg/L であり、ICPMS 及び FAS が高い傾向にあった（表 4-2-42B）。変動係数は、それぞれ 10.5、8.3、4.3、7.8、14.6%であった。

【ばいじん】

採用された分析方法は、ICPAES が 32 機関、ICPMS が 3 機関、IC が 9 機関、FAAS が 42 機関、FAS が 2 機関であった（表 4-2-19A）。分析方法別の平均値は、1000、1050、

984、997、1070mg/Lであり、分析法による差はみられなかった（表 4-2-19B）。変動係数は、それぞれ 10.4、13.3、9.1、13.4、14.6%であった。

(12) カルシウム

Ca		溶出液		ばいじん		
統計解析に用いた報告数(ND等の棄却数を除く)	棄却前	83		88		
	棄却後	74		79		
平均値 (mg/L)	棄却前	2250		6560		
	棄却後	2190		6920		
変動係数 (%)	棄却前	35.1		24.1		
	棄却後	8.2		8.5		
分析方法	棄却数	Grubbs	ND等	Grubbs	室内精度 大きな値	n<3 ND等
ICP発光分光分析法		5	0	3	2	0
ICP質量分析法		0	0	0	0	0
イソクロマトグラフ法		1	0	1	0	0
フレイム原子吸光法		3	0	3	0	0

(a) 結果の概要

【溶出液】

報告数は 83 機関、そのうち棄却された報告値は 9 機関（10.8%）であった（表 4-2-5）。棄却後の平均値は 2190（1600～2590）mg/L であり、変動係数は 8.2%であった（表 4-2-8）。

【ばいじん】

報告数は 88 機関、そのうち棄却された報告値は 9 機関（10.2%）であった（表 4.2.4）。棄却後の平均値は 6920（5100～8270）mg/L であり、変動係数は 8.5%であった（表 4-2-6）。

(b) 分析法の評価

【溶出液】

採用された分析法は、ICPAES が 52 機関、ICPMS が 2 機関、IC が 4 機関、FAAS が 25 機関であった（表 4-2-43A）。分析方法別の平均値は、2180、2210、2150、2200mg/L であり、分析法による差はみられなかった（表 4-2-42B）。変動係数は、それぞれ 5.9、4.4、0.5、12.2 %であった。

【ばいじん】

採用された分析法は、ICPAES が 55 機関、ICPMS が 3 機関、IC が 5 機関、FAAS が 25 機関であった（表 4-2-20A）。分析方法別の平均値は、6950、6950、6520、6920 mg/L であり、分析法による差はみられなかった（表 4-2-20B）。変動係数は、それぞれ 9.3、3.2、3.3、7.3 %であった。

(13) pH

pH		ばいじん	
統計解析に用いた報告数(ND等の棄却数を除く)	棄却前	68	
	棄却後	66	
平均値	棄却前	12.4	
	棄却後	12.4	
変動係数 (%)	棄却前	1.3	
	棄却後	1.0	
分析方法	棄却数	Grubbs	未記載 又は n<3
ガラス電極法		2	30

(a) 結果の概要

【ばいじん】

報告数は96機関、そのうち棄却された報告値は32機関(33.3%)であった(表4.2.4)。3回の測定を行わなかった機関が多かった。棄却後の平均値は12.4(12.1~12.7)であり、変動係数は1.0%であった(表4-2-6)。

(14) EC

EC		ばいじん	
統計解析に用いた報告数(ND等の棄却数を除く)	棄却前	43	
	棄却後	34	
平均値 mS/m	棄却前	4740	
	棄却後	4280	
変動係数 (%)	棄却前	99.3	
	棄却後	5.7	
分析方法	棄却数	Grubbs	未記載、n<3、 単位間違い
電極法		9	50

(a) 結果の概要

【ばいじん】

報告数は91機関、そのうち棄却された報告値は57機関(62.6%)であった(表4.2.4)。3回の測定を行わなかった機関が多かった。棄却後の平均値は4280(3840~4900) mS/mであり、変動係数は5.7%であった(表4-2-6)。

2. 溶出液作製条件

平成 25 年に改正された「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（環告 13 号）では、溶出液作製の条件として、容器容量と廃棄物/水混合液量の比、固液分離方法（原則としてガラス繊維ろ紙によるろ過を行うことから、遠心分離（3000G）後にメンブランフィルター（孔径 1 μ m）等の変更が行われた。今回精度管理調査に参加した機関の溶出液作製条件は以下のようにまとめられる。

（1） 試料採取量、溶媒量、容器容量等

多くの機関で、試料採取量/溶媒量は 50g/500mL、容器容量は 1L の条件で行っていた。1 機関は 30g/300mL、容器 600mL であった。環告 13 号試験では試料採取量は 50g 以上となっており、これより少ない量での溶出操作である。本調査で送付した試料量は 200g で、50g の試料量で 3 回の試験が可能である。この機関は容器容量が小さいためにこのような条件で実施したものと考えられるが、実試料においては 50g 以上とすることが望まれる。また 1 機関は 50g/470mL の条件で行っていた。環告 13 号試験では、溶媒量は試料量の 10 倍であり、これより少ない溶媒量とした理由は不明である。環告 13 号試験の溶出操作条件の理解不足とも考えられた。

（2） 溶媒

溶媒の種類は、蒸留水、純水、超純水、イオン交換水、MO 水等であり、問題はなかった。用いた溶媒の pH は、pH5.0~13.0（多くは pH7.0 以下、約 60 機関）の報告値であった。イオン交換水や蒸留水は大気中の CO₂ との気液平衡から pH5.6 程度になると予想される。環告 13 号では pH の調整をしないこととしているが、想定される 5.6 に対して大幅に異なる報告値は 12.0 及び 13.0 であった。混合液の pH の記載間違いの可能性もあるが、純水の保存に問題があるのかもしれない。

（3） 振とう条件

振とう条件は、振幅 4~5cm、200 回/分のであるが、これに合わない条件で行った機関は振幅について 2 機関（7、10cm）、振とう回数について 5 機関（93、120、140、180、195 回/分）あった。所有の振とう機の性能によるのかもしれないが、この条件の振とう機は一般的な市販製品があり、整備することが望ましい。

（4） 混合液調製から振とうまでの時間

混合液調整から直ちに行った機関が 31%、1 時間以内が 47%であるが、11 時間以上と回答した機関が 3%あった。11 時間以上と回答した機関は、振とう前日に混合液を調整し、夜間に振とうしたと考えられる。振とうまでの時間の違いが測定値に影響するかどうかについては、今回解析していない。確認するためには同一機関で行わなければならないと考えられる。

（5） 振とう後から固液分離までの時間

1 時間以内に固液分離を行ったのは 80 機関であった。5 時間以上は 10 機関あり、最大は 48 時間であった。環告 13 号では時間の規定はないが、振とう後の固液分離はできるだけ早く行うことが望ましい。10 時間以上と報告した機関については、問題があると考えられる。

（6） 振とう方法

環告 13 号試験では、横振とうが規定されている。本調査に参加した 100 機関のうち、61 機関が縦置き横振とう、37 機関が横置き横振とうであった。すべて水平振とうが行われていた。

（7） 遠心分離の条件

環告 13 号試験の規定は、3000G で行うことになっている。これに合致しない条件で行ったのは、低い条件が 1 機関（1000～2518G）、高い条件が 1 機関（4400G）あった。低い条件の機関は所有する遠心分離機によるものと思われるが、合致する機器の整備が望ましい。

（８）ろ紙（材質、孔径）

環告 13 号試験の規定では、メンブランフィルターで孔径 $1\mu\text{m}$ のものを使用せねばならない。使用したろ紙の種類はセルロース系が 70 機関、テフロン系（PEFE）が 15 機関であり（残りは不明確な記載）、問題はなかった。ろ紙孔径で $1\mu\text{m}$ 以外に 4 機関が $0.45\mu\text{m}$ を使用しており、溶出液濃度に影響する規定であるため、周知が必要と考えられた。ただし、これらの機関の測定値は 2 機関が平均値より高く、2 機関は平均値より低く、明確な影響は認められなかった。

3. 精度管理調査のまとめ及び今後の課題

精度管理調査を行った結果のまとめは以下のとおりである。

（１）調査概要

環告 13 号試験の改正をふまえて、産業廃棄物の検定に係る精度を確認するために、次のような調査を行った。

100 機関を対象として、産業廃棄物（ばいじん）試料を配布するとともに、標準液及び溶出液を配布し、水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、ヒ素、セレン、銅、亜鉛、ベリリウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、pH、電気伝導率を測定項目とした。参加申し込み機関は 104、報告した機関は 100（公的機関 29、民間機関 71）であった。報告値について、外れ値を棄却（環境省の精度管理調査の方法に準じた）後、統計解析を行い、元素ごとに結果を取りまとめた。

（２）結果（溶出液作製）

平成 25 年の環告 13 号試験における改正内容の変更は、容器容量と混合液量の比率を概ね 2 倍とすること、溶媒は純水で行うこと、振とうは水平で行うこと、振とう後の固液分離操作を遠心分離（3000G）と孔径 $1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで行うこと等であった。これらを含めて、溶出液作製の条件が正しく行われているかを報告してもらった。多くの機関は正しく操作が行われていたが、いくつかの機関は、この条件からはずれていた。このうち、孔径 $1\mu\text{m}$ のろ紙を使用することは、改正前から規定されていたが、本調査では 4 機関が $0.45\mu\text{m}$ のろ紙を使用していた。今回のばいじん試料の溶出液は目視する限り微粒子を多く含むものではなかったが、ろ紙孔径は溶出液の濃度に影響を及ぼすことが想定されるため、環告 13 号試験の操作について、十分な周知が必要と考えられた。

（３）結果（金属等の測定）

- 標準液の測定値で、棄却された割合が 10%を超える元素は、カドミウム、鉛、六価クロム、セレン、ベリリウムであった。試料の取り間違えミスも数機関あった。標準液は測定機関所有の装置が正しく稼働しているのかを判断することを目的としたが、日常の基本的な機器分析における課題を示しているものと考えられた。棄却後の測定値の平均値は設定値とほぼ等しい値であり、変動係数は概ね 10%以下であり、良好な結果であった。
- ばいじんは実試料を用いており、水銀、カドミウム、六価クロム、ヒ素、ベリリウムは低濃度（定量限界以下あるいは、有効数字 1 桁のもの）測定値であった。これらの元素を除くと、棄却された報告値の割合は、標準液に比べて少なかった。棄却後の平均値の変動係数は、鉛が 30.7%、セレンが 43.5%、銅が 29.6%、亜鉛が 24.0%であり、溶出操作における変動誤差及びばいじん溶出液の共存物質の影響による測定値の変動誤差を含んでいるものと考えられた。

- ・ 配布した溶出液は、ばいじん試料の不溶化処理後のものを用いて、ヒ素、セレン及びベリリウムを添加して作製しており、ばいじん試料に比較して元素濃度が低かった。そのため、ばいじんの濃度と比較できる項目は限定された。添加した3項目について、棄却後の平均値は設定値（セレンについては元の濃度＋添加濃度）とほぼ等しい値であった。変動係数は、ヒ素が10.2%、セレンが30%、ベリリウムが14.2%であり、標準液に比べて高く、ばいじん試料よりも低い値であった。即ち、ばいじん試料は、各測定機関における溶出操作の違いによって加わった変動があると考えられた。

（４） 今後の課題

本業務で行った精度管理調査をふまえて、環告13号試験についての今後の課題として次の事項があると考えられる。

1. 環告13号試験の操作内容の周知

規定された溶出液の作製条件に合致しない条件で行った機関があり、測定値に大きく影響を及ぼす可能性がある。この周知が必要と考えられる。

2. 元素分析における精度管理の徹底

標準液の測定が正しく行われなかった機関があることは、未知試料の測定値の信頼性が担保されないことを意味する。特に環境分析は民間分析機関に委託されることが多く、廃棄物試料のみならず、廃棄物最終処分場の浸出水、浸透水、地下水の測定結果の確度・精度を向上させるためには、測定機器の精度管理用標準液（認証試料）を使うことを理解させるべく対策が必要と考えられる。加えて、標準液でも棄却された機関や担当者のレベルアップや認証的取扱いなどの措置に繋がる事業を検討することが望ましい。

3. JISの改正に伴う課題

JIS K0102の最新版は2013年版である。現在の環告13号はJIS K0102(2008)が採用されているため、新たに採用されている①カドミウム等の測定で分離・濃縮操作として固相抽出法、②吸光度法におけるフローインジェクション法、③ヒ素の測定における予備還元操作の追加、等について、適用の可能性を検討する必要がある。

4. 環告13号試験改正内容の確認

平成25年度に改正された内容のうち、溶出液の作製条件（特に固液分離方法）について、本調査で用いた実試料では検証ができなかった。遠心分離＋ろ過の操作の改正内容を検証するためには、汚泥等を用いることが必要であり、今後、検証すべきと考えられる。

5. 平成25年改正においてペンディングとなった有機塩素化合物の測定法の検討

平成25年の改正に係る検討後に、有機塩素化合物の測定法について、水銀試薬を用いないイオンクロマト法を採用可能とする方法が報告された。追試を行って採用可能かどうかを検討する必要がある。

卷末資料

産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る精度管理等検討委員会議事録

(1) 第1回検討委員会議事録

(2) 第2回検討委員会議事録

**「平成26年度 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る精度管理等検討委員会」
第1回会議 議事録**

日 時： 平成26年9月24日(水) 14:00～16:00
 場 所： 航空会館 603 会議室（東京都港区新橋1丁目18番1号）
 議 題： 平成26年度 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る精度管理等に係る内容
 について
 1)精度管理調査
 2)精度管理調査説明会参加公募

参加者：	（委員長）	京都大学環境保全保険機構付属環境科学センター	教授	酒井 伸一氏
	（委員）	鳥取県衛生環境研究所	リサイクルチーム長	門木 秀幸氏
		一般財団法人日本環境衛生センター環境科学部	主査	西尾 高好氏
	（オブザーバー）	環境省環境調査研究所	教官	藤森 英治氏
		環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部		
	（環境省）	産業廃棄物課	課長補佐	梶川 浩二氏
		〃	係員	西山 卓也氏
	（事務局）	一般社団法人廃棄物資源循環学会	理事	貴田 晶子
		〃	研究部会長	豊口 敏之
		〃	係員	石渡 和夫
		〃	係員	松田 裕子
		〃	係員	仲地 愛子
欠席者：	（委員）	独立行政法人国立環境研究所	主任研究員	肴倉 宏史氏
		日本工業大学ものづくり環境学科	教授	小野 雄策氏
		大阪市立大学大学院工学研究科	准教授	水谷 聡氏
		東京農工大学大学院工学研究院	教授	細見 正明氏

【内 容】

1. 環境省からのご挨拶（梶川課長補佐）
 平成24年度の「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（告示第13号）」改正を受けて、本年度は分析値のばらつき等を更におさえるための精度管理手法について委員の方から幅広い視点から様々な知見を賜りたい。
2. 委員、出席者の紹介
 - 事務局より委員の紹介、環境省、事務局の紹介、資料の確認が行われた。
 - 追加資料の確認
 - ・ 資料9 欠席委員からの意見
 - ・ 参考資料 3-1 平成25年度環境測定分析統一精度管理調査結果（本編）
 - ・ 参考資料 3-2 平成25年度環境測定分析統一精度管理調査結果（資料編）（抜粋）
3. 資料2 検討委員会設置要綱（案）の承認
 - 事務局より検討委員会設置要綱案が提案され、出席者の合意を得て承認された。
4. 委員長選任
 - 事務局より委員長に酒井委員が推薦され、出席者の合意を得て選任された。
5. 平成26年度 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る精度管理等に係る内容について事務局より資料の説明。西尾委員より、参考資料 3-1・3-2 を説明した。

6. 議題について議論が行われた。

欠席委員からのご意見：小野委員

詳細な実験の記載用紙を作製されていると後で解析が楽になると思われる。

→ご指摘いただいた項目について、概ね入っているが、溶出操作前後の時間は入れていないため、加えることとする。(事務局)

欠席委員からのご意見：細見委員

溶出試験の精度管理を行う上で、ろ過の作業をできる限り統一する必要がある。ろ紙1枚に対するろ過時間やろ過量、負圧の程度、液の投入方法(少しずつ入れるのか、一気に大胆に入れるのか)などが各試験者にとって選択できる。

→今回は①標準液の配布により手持ち機器の整備の確認、②固体廃棄物の配布により溶出操作+分析操作のばらつき確認、溶出液の配布により分析操作のばらつきを確認し、②と比較する、という企画としている。溶出操作における条件や測定における条件は結果と共に報告してもらおうことになっている。(事務局)

欠席委員からのご意見：水谷委員

報告に関して、環告13号法が改正されて、現場として、操作性や再現性など、以前との違いを感じているのかどうかを自由記述で聞いては如何か。別途アンケートなどを考えているかもしれないが。

→報告様式中でアンケートとして自由記述してもらおうこととする。

藤森オブザーバー

溶出液の配布について、ばいじんの溶出液はアルカリ性であるため、測定対象金属の保存ができる状態のものを送った方がよい。

→酸固定して配布するようにする。

藤森オブザーバー

前処理の条件を報告するようになっていないが、前処理方法は指定するのか。

→指定しない(JIS通り)。報告様式に前処理方法を追加する。(事務局)

→環境測定分析統一精度管理調査では、前処理で使用した酸の種類などは選択式に、溶媒抽出等の操作に関しては記述式で詳しく記入するようになっている。(西尾委員)

門木委員

フレームレス原子吸光法の報告フォームがない。また、標準添加法が用いられることが考えられるため、記入できるようにした方がよい。

→報告様式を追加する。(事務局)

門木委員

六価クロムの測定について、還元性物質の対応や鉄共沈などの前処理についても報告が必要ではないか。

→報告様式を追加する。(事務局)

酒井委員長

試料保存の方針として、全項目に万全な方法はないが、大多数の金属項目のために酸処理は必要。

報告様式は環境測定統一精度管理調査の様式を盛り込めるところは盛り込む。特に、前処理を充実させる。また、委員からの指摘があった個別の追加項目を検討すること。

藤森オブザーバー

検出限界の報告は必要ではないか。

→分析者としては、報告下限値を決めた方がよい。(門木委員)

→原則として基準値項目は基準値の 1/10。リストにして、報告下限値を示すようにする。(事務局)

藤森オブザーバー

操作ブランクは溶出から実施するのか。

→空試験は、溶出操作は行わない。(事務局)

酒井委員長

廃棄物試料の妨害について考慮しながら報告様式を考えるのは簡単ではない。

→妨害については、アンケート調査も必要と考えている。(事務局)

→前回の精度管理においても、妨害物質の影響を受けて、六価クロムは 0 (不検出) と検出という統計になってしまっている。その違いは何かという議論ができるようにすることが必要である。(門木委員)

→精度管理というと良いデータを出さねばとなるが、本調査の趣旨をよく説明した方がよい。せっかく 100 機関程に参加いただけるのだから、コメントを大事にするというスタンスで対応していくのがよい。(酒井委員長)

藤森オブザーバー

詳細を報告する様式やアンケート調査もあるので、説明資料にあった、推奨波長等を示すという部分は必要ない。溶出操作について、詳細を指定しない部分は、実施したことを報告してもらうこととする。

門木委員

ICP-MS の報告で、装置条件が高マトリクス試料用の測定条件になっているか確認するため、CeO/Ce を確認した方がよい。

以上

酒井委員長

参考資料 2、3 ページに記載の均一性評価で、5 つの元素以外の元素については確認されてないか。

→確認していない。(事務局)

3. 精度管理協力分析機関向け説明会報告

- 事務局より説明会の概要を報告した。(資料 3)

4. 精度管理調査の結果

- 事務局より調査結果解析の中間報告を行った。(資料 4)
 - 参加 104 機関、回答は 98 機関 (1 月 16 日現在) の暫定的なデータのとりまとめ結果を説明。
 - とりまとめ方法は、環境省の実施する精度管理調査に準じた
 - 標準液の測定結果(外れ値棄却後)の平均値は設定値にほぼ等しく、変動係数は概ね 10%
 - 溶出液 (+As、Se、Be の添加) の測定結果(外れ値棄却後)について、As 及び Be の平均値は設定値にほぼ等しく、変動係数は 10%前後であり、Se の平均値はもとの溶出液中の濃度に添加した設定値とほぼ等しく、変動係数は 20%であった。
 - ばいじん試料の溶出液の測定結果(外れ値棄却後)で、有効数字 2 桁以上の元素は、Pb、Se、Cu、Zn であり、変動係数はそれぞれ、24%、39.8%、29.2%、22%であった。
 - Se については、標準液、溶出液、ばいじんのいずれも有効数字 2 桁以上の測定値であり、各変動係数は、7.6%、20.5%、39.8%となった。変動係数は標準液<溶出液<ばいじんであり、標準物質に対して、溶出液は主に共存物質の影響を受けたこと、更にばいじん試料は溶出操作によるばらつきの大さを示すものと考えられる。
 - 外れ値について、溶出操作や測定操作における単純ミスもかなりあり、外れ値の要因解析を行った

5. 議題について議論が行われた。

酒井委員長

参加分析機関へのフィードバックにはどのようにするか。

→個別フィードバックはせず、環境省への報告書をもって結果公表とする。説明会・講評会などの開催は来年度以降、環境省の判断による。

酒井委員長

データの解析について、環境省環境測定分析統一精度管理調査の解析方法に沿ったということであったが、西尾委員のご意見は。この流れでよいか。

→問題ない。(西尾委員)

小野委員

データの解析の順序は。また、解析には個々の報告値と平均値のどちらを使ったか。

→まず ND 等と併行測定回数が 2 回以下のものを除き、その後に Grubbs の検定を行っている。検定には平均値を使用した。Grubbs の検定の外れ値を棄却した後、室間変動を算出し、個別の機関の室内変動が全体の室間変動を超えた場合は、外れ値とした。(事務局)

小野委員

ND というのは、〇〇未満と報告するようになっているのではないか。統一精度管理調査ではどうか。

→検出下限値を書くように指示はしているが、結果的には 0 と報告する機関もある。いろい

ろな報告がある。(西尾委員)

→今回の調査でも、0 や、〇〇未満、ND 等、いろいろな報告があった。(事務局)

肴倉委員

推奨する定量下限値はどこかに記載があるか。報告が少ない項目では、推奨定量下限値より低い報告値の解析結果もあるが、低濃度ではばらつきも大きくなってくる。今回は、これらの情報を残したいのか、バッサリ切るのか。

→推奨する定量下限値は報告様式に記載した。棄却率が高い項目についての統計結果は解釈が難しいが、とりあえず残している状況である。(事務局)

小野委員

「ND 等」の扱いを明確にした方がよい。例えば、下限値の 1/2 の値として計算する等、報告値を活かすことも検討できないか。

→報告の記載が統一されていないことが多く、扱いが難しく、問い合わせ等も必要になってくる。残っている数字で解析するしかない。ND 等が 50%もある試料は、基本的には分析しづらい項目だったと報告すればよいのではないか。(西尾委員)

→ND の値も違えば、報告の仕方の意識も違うということとは十分に理解しつつ、報告されたものは大事にして整理するという方針としたい。(酒井委員長)

肴倉委員

ヒストグラムには棄却された値が含まれているか。その場合、データを色分けできるか。

→必ずしも端のデータや、一つの級全部が外れるわけではなく、色分けは難しい。外れ値を除外したヒストグラムを作成することで対応する。(事務局)

小野委員

分析方法ごとの統計解析を、詳細に記載できないか。

→可能な範囲で対応する。

門木委員

今回、溶出操作の改正があり、それに対応する調査をされたのだと思うが、集計はしていないのか。

→大切な指摘なので、溶出操作の条件については、可能な限り整理して掲載する。(酒井委員長)

水谷委員

鉛は濃度が非常に高いが、ばらつきも大きかった。最終的にどの濃度で分析したのかということが分かるのか。希釈倍率が妥当か確認した方がよい。

→報告資料を確認する。

藤森ワザバー

→ICP 発光分光分析法では、鉛は非スペクトル干渉を受けやすい元素である。それは試料の希釈倍率による。ICP 質量分析法では、今回のばいじん試料からは、タリウムが溶出液換算で 100~200ppb 程度検出されている。タリウムを内標準として使っているところは多いと思うが、通常数 ppb で使用するため、溶出液を 1000 倍程度希釈していれば影響はないが、希釈率を抑えているところでは影響がでていいるかもしれない。一般廃棄物のばいじんにはタリウムが含まれることが多く、内標準として向かないという印象である。ばいじんの溶出液

には、レニウムやイリジウムを使用する方が望ましい。

環境測定分析統一精度管理調査では、十分に希釈されていない場合に、ICP 発光分光分析法の方が他の分析方法に比べて低めにでる傾向がある。他にも、マトリックスの影響で、溶媒抽出を行った方が高くなる、といった傾向もあった。

→これを全ケースで確認するというよりは、注意すべきプラクティスとして具体例を示し、リスト化し、皆さんに伝えることとする。(酒井委員長)

細見委員

この試験方法で基準の合否が判定されるわけだが、環境省としてこの精度管理の値を見てどう思われたか。

→結構ばらついているという感想である。精度管理の在り方については、来年度以降も調査・検討を進めていき、精度を高めるというところを目標として検討を進めなければならないかと思う。フィードバックの方法も工夫したい。(環境省)

→数年後に同じ試料に対しては改善が見られたという確認がとれるような調査を継続することが重要である。それに加えて、本質的にデータへの影響が大きいという操作は浮き彫りにして、そこを改善していくためにはどうするかという視点もある。最終的には、社会としての信用を保つためにはどういう手順をとらなければいけないかということもどこかで決断いただく話だと思うので、そういう方向に一步、入り始めたということで、この流れを大事にしたい。(酒井委員長)

6. 「廃棄物関連試料の分析マニュアル」出版・および出版記念セミナー開催について

- 事務局より参考資料3を説明した。

7. 環境省より挨拶 (梶川課長補佐)

今後とも精度管理の在り方、告示改正の円滑な運用などについて、皆様の専門的な知見と協力を賜りたい。

以上

リサイクル適性の表示：紙へのリサイクル可

本冊子は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準に従い、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料[Aランク]のみを用いて作製しています。