

水試料中のカドミウム及び鉛の共同実験について

埼玉県環境計量協議会 技術委員会 共同実験ワーキンググループ

深谷朋子¹・浄土真佐実²・佐藤友宣³・持田隆行⁴・大谷内彰⁵・加納浩司⁶・角井信一⁷

1 エヌエス環境(株)東京支社 東京分析センター 2 (株)東京久栄 3 協和化工(株) 4 (株)環境テクノ 5 (株)環境技研戸田テクニカルセンター
6 (株)産業分析センター 7 (株)環境管理センター 北関東支社

1. はじめに

カドミウムは環境基準値が設定されている元素のひとつであるが、最新の研究報告による毒性評価の見直しに伴い、平成 23 年 10 月より基準値が 0.01mg/L 以下から 0.003mg/L 以下へと変更された。同時に分析方法もキレート樹脂による分離が採用されたほか、フレイム原子吸光法が除かれるなど大きな変更がなされている。

今回の共同実験では、見直された環境基準相当の低濃度カドミウムの分析を想定して、その値やばらつきを把握することを目的とした。また、液性としては、海域の影響等塩濃度が高い場合の分析を想定して、試料 B に塩化ナトリウムを共存物質として添加した。同時に、環境基準の設定されている重金属として、鉛についても行うこととした。

なお、今回の分析方法としては、昭和 46 年環境庁告示第 59 号などとしており、環境基準告示法以外の方法での報告も可能とした。

2. 試料の調製方法

ワーキンググループで設計した試料について、関東化学株式会社に調製、試料配布を委託した。

調製方法は以下のとおりである。

試料 A : カドミウム標準液 100.4mg/L (JCSS) : 2.391g、
鉛標準液(JCSS) 99.7mg/L : 10.031g、硝酸 1.38(特級) : 420.07g を量りとり、超純水に溶解して全量を 40L とした。

試料 B : カドミウム標準液 100.4mg/L (JCSS) : 3.187g、
鉛標準液(JCSS) 99.7mg/L : 12.036g、塩化ナトリウム (特級) : 40.001g、
硝酸 1.38(特級) : 420.07g を量りとり、超純水に溶解して全量を 40L とした。

調製設計濃度は以下のとおりである。

試料 A : カドミウム : 0.006mg/L、鉛 : 0.025mg/L、硝酸 : 0.1mol/L

試料 B : カドミウム : 0.008mg/L、鉛 : 0.030mg/L、硝酸 : 0.1mol/L、
塩化ナトリウム : 1000mg/L

試料の作成時、関東化学株式会社が分析した結果は以下のとおりであった。

試料 A : カドミウム : 0.006mg/L、鉛 : 0.024mg/L

試料 B : カドミウム : 0.008mg/L、鉛 : 0.030mg/L

3. 共同実験の参加機関

今回の共同実験には、下記の 21 機関に参加していただいた。

表-1 共同実験参加機関 (*順不同)

山根技研(株)	エヌエス環境(株)東京分析センター
(株)東京久栄	(社)埼玉県環境検査研究協会
松田産業(株) 開発センター	(株)熊谷環境分析センター
(株)環境技研 戸田テクニカルセンター	協和化工(株)
東邦化研(株) 環境分析センター	(株)高見沢分析化学研究所
さいたま市健康科学研究センター	(株)産業分析センター
日本総合住生活(株) 技術開発研究所	内藤環境管理(株)
(株)ビー・エム・エル BML 総合研究所	(株)環境総合研究所
(株)環境テクノ	(株)環境管理センター 北関東支社
三菱マテリアル(株) セメント事業カンパニー セメント研究所	三菱マテリアルテクノ(株) 環境技術センター
ラボテック(株)	

なお、後述の結果一覧表の並び順との関連はない。

4. 安定性・均質性の検討

ワーキンググループ内の試験所において、試験開始時及び2週間後にそれぞれ独立した5つの試料瓶から n=2 で分析を実施した。試験結果を次表に示す。

表-2-1 カドミウムの安定性・均質性試験結果 (試料 A)

(単位:mg/L)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	0.00587	0.00596	0.00592	0.00590
	No. 2	0.00586	0.00589	0.00588	
	No. 3	0.00591	0.00592	0.00591	
	No. 4	0.00593	0.00592	0.00593	
	No. 5	0.00579	0.00592	0.00585	
約2週間後	No. 6	0.00602	0.00599	0.00601	0.00607
	No. 7	0.00596	0.00602	0.00599	
	No. 8	0.00610	0.00612	0.00611	
	No. 9	0.00614	0.00607	0.00611	
	No. 10	0.00609	0.00616	0.00613	

表-2-2 カドミウムの安定性・均質性試験結果 (試料B)

(単位:mg/L)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	0.00732	0.00730	0.00731	0.00730
	No. 2	0.00726	0.00731	0.00729	
	No. 3	0.00732	0.00734	0.00733	
	No. 4	0.00732	0.00732	0.00732	
	No. 5	0.00723	0.00728	0.00726	
約2週間後	No. 6	0.00733	0.00734	0.00734	0.00731
	No. 7	0.00732	0.00732	0.00732	
	No. 8	0.00726	0.00733	0.00730	
	No. 9	0.00733	0.00728	0.00731	
	No. 10	0.00733	0.00726	0.00730	

表-2-3 鉛の安定性・均質性試験結果 (試料A)

(単位:mg/L)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	0.0232	0.0240	0.0236	0.0234
	No. 2	0.0233	0.0234	0.0234	
	No. 3	0.0236	0.0233	0.0234	
	No. 4	0.0235	0.0234	0.0235	
	No. 5	0.0229	0.0233	0.0231	
約2週間後	No. 6	0.0240	0.0234	0.0237	0.0240
	No. 7	0.0235	0.0239	0.0237	
	No. 8	0.0237	0.0241	0.0239	
	No. 9	0.0240	0.0245	0.0242	
	No. 10	0.0243	0.0245	0.0244	

表－２－４ 鉛の安定性・均質性試験結果（試料B）

(単位:mg/L)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	0.0293	0.0291	0.0292	0.0292
	No. 2	0.0291	0.0292	0.0292	
	No. 3	0.0292	0.0293	0.0293	
	No. 4	0.0290	0.0290	0.0290	
	No. 5	0.0294	0.0292	0.0293	
約2週間後	No. 6	0.0291	0.0292	0.0292	0.0291
	No. 7	0.0290	0.0291	0.0291	
	No. 8	0.0290	0.0290	0.0290	
	No. 9	0.0289	0.0290	0.0290	
	No. 10	0.0291	0.0292	0.0292	

これらの結果から、(社)日本環境測定分析協会の「均質性・安定性試験実施要綱」にしたがって安定性の評価を試みた。結果を次表に示す。

表－３ 安定性試験評価結果

(単位:mg/L)

試験項目	試料	$\chi_{\max} - \chi_{\min}$	$0.3\sigma R$	$\chi_{\max} - \chi_{\min} \leq 0.3\sigma R$
カドミウム	A	0.00017	0.00007	×
	B	0.00001	0.00013	○
鉛	A	0.00060	0.00042	×
	B	0.00012	0.00047	○

χ_{\max} :安定性期間内各試験日における測定値の平均値の最大値

χ_{\min} :安定性期間内各試験日における測定値の平均値の最小値

σR :技能試験標準偏差(正規四分位数範囲)

同様に、同一日に測定した安定性試験の結果を用い、容器間標準偏差を求めて均質性試験の評価を行った(n=5,繰り返し2回)。

表－４ 均質試験評価結果

(単位:mg/L)

試験項目	試料	s_s	$0.3\sigma R$	$s_s \leq 0.3\sigma R$
カドミウム	A	0.00006	0.00007	○
	B	0.00002	0.00013	○
鉛	A	0.00024	0.00042	○
	B	0.00009	0.00047	○

s_s :容器間標準偏差

σR :技能試験標準偏差(正規四分位数範囲)

σR は後述の表-7、11に示す正規四分位数範囲の値である。

今回、試料がかなりの低濃度であるにも関わらず、全体のばらつきが少なく正規四分位数範囲の値（技能試験標準偏差）は小さな値となった。相対的に安定性試験の評価は厳しくなり、一部棄却される結果となった。評価法や試料設計の見直しも含め、次年度以降の課題としたい。

ppbレベルのカドミウムや鉛の0.1mol/L硝酸液性標準溶液の安定性は、問題ないことが既に報告されている。また、表-7、11にまとめた再現精度（所間誤差）、併行精度（所内誤差）の数字を見ると、A試料でカドミウムでは6.8%に対し2.4%、鉛では7.4%に対し3.3%と十分小さい値である。所内の繰り返し分析は実際には日を変えて行っているため、今回の共同実験の範囲では、安定性について特に問題はなかったものと考えられる。

5. 調査結果

今回の報告値および付随するアンケートの結果を表-5-1～表-6-2に示す。なお、掲載の都合上、集計した一部を割愛して記載した。

6. 統計的な検討

カドミウムの基本的な統計量を表-7に示す（2個のデータの平均値を使用）。評価に用いる付与された値として、全報告値のメジアン（中央値）を採用した。また、すべてのデータを用いての分散分析表を表-8に示す。

カドミウムのヒストグラムを図-1、図-2に示す。（社）日本環境測定分析協会の平成22年度の改定案に基づき、 $z=-3\sim+3$ 間の階層数を“Sturgesの経験則”から5に定めて表示した。

試料A、試料B、試験所間、試験所内の各Zスコアを表-9に示す。Grubbsの方法により外れ値の検定をした（ $\alpha=0.05$ ）ところ、試料A、Bとも最小の値1つずつが外れ値であると判定された。

カドミウムの複合評価図を図-3に示す。

なお、回帰式は、（試料Bの値） $=1.106\times$ （試料Aの値） $+0.00117$ （ $r=0.670$ ）となった。

次に、鉛の基本的な統計量を表-10に示す（2個のデータの平均値を使用）。また、すべてのデータを用いての分散分析表を表-11に示す。

鉛のヒストグラムを図-4、図-5に示す。

試料A、試料B、試験所間、試験所内の各Zスコアを表-12に示す。Grubbsの方法により外れ値の検定をした（ $\alpha=0.05$ ）ところ、試料Bの最大の値1つが外れ値であると判定された。

鉛の複合評価図を図-6に示す。

なお、回帰式は、（試料Bの値） $=0.5538\times$ （試料Aの値） $+0.0160$ （ $r=0.570$ ）となった。

複合評価図の各区画の意味を日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説より引用し、表13として参考に添付した。

表-5-1-1 調査結果一覧表 (カドミウム; 1/2)

事業所	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11	
A試料 結果	1回目	0.00639	0.00588	0.00585	0.00591	0.00588	0.00541	0.00582	0.00596	0.00590	0.00580	
	2回目	0.00600	0.00592	0.00600	0.00586	0.00581	0.00549	0.00627	0.00601	0.00588	0.00567	
	平均	0.006195	0.0059	0.005925	0.005885	0.005845	0.00545	0.006045	0.005985	0.00589	0.005735	
Zスコア	1.4094	0.2215	0.3221	0.1611	0.0000	-1.5906	0.8054	0.8255	0.5638	0.1812	-0.4429	
B試料 結果	1回目	0.00813	0.00791	0.00898	0.00774	0.0074	0.00592	0.00762	0.00795	0.00776	0.00778	
	2回目	0.008	0.00794	0.00912	0.00773	0.00762	0.00596	0.00781	0.008	0.00754	0.00764	
	平均	0.008065	0.007925	0.00905	0.007735	0.00751	0.00594	0.007715	0.007975	0.00765	0.00771	
Zスコア	0.9409	0.6235	3.1741	0.1927	-0.3174	-3.8769	0.1474	-0.6462	0.7368	0.0000	0.1360	
試験所間	(Ai+Bi)/√2	0.0101	0.0098	0.0106	0.0096	0.0094	0.0081	0.0097	0.0095	0.0099	0.0095	
	Zスコア	1.3326	0.6213	2.5017	0.2861	-0.1472	-3.3602	0.5151	-0.0491	0.8421	0.1553	
	(Bi-Ai)/√2	0.0013	0.0014	0.0022	0.0013	0.0012	0.0003	0.0012	0.0009	0.0014	0.0012	
試験所内	Zスコア	0.2346	0.8407	5.1418	0.1564	-0.5670	-5.1613	-0.5474	0.7038	-0.1955	0.6452	
	1回目	09/21	09/17	09/26	09/30	09/21	09/20	09/27	09/22	09/21	10/03	
測定日	2回目	09/22	09/20	09/29	10/04	09/27	09/21	10/04	09/26	09/22	10/04	
	測定	25	2	14	4	5	20	1	5	7	3	
使用した水	R0水	超純水	超純水	蒸留水	純水	超純水	超純水	超純水	イオン交換水	超純水	超純水	
	分析法	ICP-AES法	ICP-AES法	ICP-AES法	ICP-MS法	ICP-MS法	ICP-MS法	ICP-AES法	ICP-AES法	ICP-AES法	ICP-MS法	
濃縮倍率	20	0.5(試料B)	—	10	0.2(試料B)	—	—	0.2(試料B)	5	5	—	
操作	濃度	0.0000	0.0000	0.00000	0	0.0000	0	0.000103	0.000003	0.00	0.00029	
	補正有無	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時無補正	計算時補正	計算時無補正	計算時無補正	計算時補正	計算時補正	計算時無補正	
検量線	標準液	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	
	検量点	5	5	5	5	6	7	5	6	4	8	
	最低濃度	0.02	0.001	0.005	0.005	0.0001	0.001	0.001	0.002	0.02	0.01	
	指示値	0.006	0.0111	0.22545	637.8	1709	1.48E-03	7.5189	12416.35	83287	0.05987	8092
	最高濃度	0.2	0.1	0.1	0.05	0.05	0.03	0.2	0.01	0.5	10	
試料A	指示値	0.0572	1.0934	4.5644	5940.3	404555	4.38E-02	1975.8	61305.66	2141112	62.023	
	指示値	0.0369	0.0643	0.26959	7040.6	47755	0.007944514P	5.7902	37471.249	127421	0.00619	
試料B	指示値	0.0468	0.0433	0.41179	9220.7	12007	0.007115158P	7.6478	6219.679	170081	0.00805	
	備考	溶媒抽出	Bを希釈			Bを希釈			Bを希釈			

表-5-2 調査結果一覧表 (カドミウム; 2/2)

事業所		S-12	S-13	S-14	S-15	S-16	S-17	S-18	S-19	S-20	S-21
A試料 結果	1回目	0.00567	0.00573	0.00580	0.00544	0.00529	0.00573	0.00468	0.00637	0.00646	0.00544
	2回目	0.00563	0.00583	0.00581	0.00550	0.00562	0.00593	0.00440	0.00604	0.00626	0.00552
	平均	0.00565	0.00578	0.005805	0.00547	0.005455	0.00583	0.00454	0.006205	0.00636	0.00548
B試料 結果	Zスコア	-0.7852	-0.2617	-0.1611	-1.5101	-1.5705	-0.0604	-5.2550	1.4497	2.0738	-1.4698
	1回目	0.00742	0.00792	0.00719	0.00709	0.00689	0.00733	0.00676	0.00816	0.00821	0.00753
	2回目	0.00747	0.00791	0.0072	0.00709	0.00729	0.00733	0.00638	0.00793	0.00813	0.00739
試験所内	平均	0.007445	0.007915	0.007195	0.00709	0.00709	0.00733	0.00657	0.008045	0.00817	0.00746
	Zスコア	-0.4648	0.6008	-1.0316	-1.2696	-1.2696	-0.7255	-2.4486	0.8955	1.1789	-0.4308
	(Ai+Bi)/√2	0.0093	0.0097	0.0092	0.0089	0.0089	0.0093	0.0079	0.0101	0.0103	0.0091
試験所内	Zスコア	-0.5723	0.4088	-0.7276	-1.4471	-1.4716	-0.4660	-3.8180	1.3163	1.7741	-0.8257
	(Bi-Ai)/√2	0.0013	0.0015	0.0010	0.0011	0.0012	0.0011	0.0014	0.0013	0.0013	0.0014
	Zスコア	-0.0587	1.2708	-1.6422	-0.7429	-0.6843	-1.2121	0.8602	0.1173	0.0000	0.6647
測定日	1回目	09/22	09/21	09/21	09/30	09/26	09/27	09/20	09/21	09/24	09/30
	2回目	09/27	09/22	10/06	10/04	10/05	10/05	09/21	10/03	09/30	10/04
経過年数	測定	10	2	5	4	5	12	12	15	2	1
分析法	測定機器	超純水	超純水	イオン交換水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	Elix水	超純水
	濃縮倍率	ICP-AES法	ICP-MS法	ICP-AES法	ICP-MS法	ICP-AES法	ICP-MS法	ICP-AES法	ICP-MS法	ICP-AES法	ICP-AES法
操作	濃度	5	5	5	5	5	5	50	6.67	1.5	
	補正有無	0.0028未満	0.00000	0.00006	0.0000	-0.0003	0.000138	—	0.0000	0.000469	0.00050.000
検量線	標準液	計算時無補正	計算時補正	不明	計算時補正	計算時補正	計算時補正	毎回の確認無	計算時補正	計算時無補正	計算時補正
	検量点	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品
試料A	最低濃度	3	6	6	6	6	8	3	9	3	6
	指示値	0.251	0.0005	0.02	0.0001	0.001	0.0005	0.1	0	0.01	0.001
試料B	最高濃度	7102	0.0005	—	0.0025	0.04341	0.007	1.67×103	2.94E-06	185423	0.00214
	指示値	0.502	0.5	5	1	0.025	0.1	2	0.01	0.02	0.05
備考	指示値	13475	0.5008	—	23.3933	1.0171	1.399	2.99×104	0.02037	278735	0.1126
	指示値	1643	0.00573	—	0.1276	—	0.080	3.76×103	0.001337694	90839	0.01225
	指示値	2113	0.00792	—	0.1659	—	0.102	5.31×103	0.001712624	114538	0.01695
	備考							溶媒抽出			標準添加

表 6-1-1 調査結果一覧表 (鉛 ; 1/2)

事業所	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11
A試料 結果	1回目	0.02610	0.02380	0.02500	0.02430	0.02370	0.02590	0.02440	0.02590	0.02460	0.02510
	2回目	0.02440	0.02530	0.02430	0.02620	0.02410	0.02300	0.02810	0.02600	0.02490	0.02510
	平均	0.02545	0.0257	0.02405	0.0256	0.0242	0.02335	0.027	0.0243	0.02595	0.02475
	Zスコア	0.2485	0.4260	-0.7455	0.3550	-0.6390	-1.2425	1.3490	-0.5680	0.6035	-0.2485
B試料 結果	1回目	0.0314	0.0311	0.0283	0.0295	0.0286	0.0296	0.0299	0.0298	0.0295	0.0305
	2回目	0.0302	0.0303	0.0276	0.031	0.0303	0.0281	0.0293	0.0301	0.0312	0.0312
	平均	0.0308	0.0307	0.02795	0.03025	0.02945	0.0287	0.02945	0.0297	0.02995	0.03035
	Zスコア	0.7066	0.6424	-1.1242	0.3533	-0.1606	-0.6424	-0.1606	0.0000	0.1606	0.4175
試験所間	$(A_i+B_i)/\sqrt{2}$	0.0398	0.0399	0.0368	0.0395	0.0379	0.0368	0.0399	0.0382	0.0395	0.0396
	Zスコア	0.1085	0.1551	-1.2094	-0.0155	-0.6977	-1.1939	0.1706	-0.5892	0.0000	-0.2481
試験所内	$(B_i-A_i)/\sqrt{2}$	0.0038	0.0035	0.0028	0.0033	0.0037	0.0038	0.0017	0.0038	0.0028	0.0041
	Zスコア	0.3854	-0.0642	-1.4775	-0.5139	0.2569	0.3854	-3.3403	0.4497	-1.3490	0.7066
測定日	1回目	9/26	9/27	10/2	10/3	9/26	10/1	10/4	9/21	9/27	10/5
	2回目	10/04	09/28	10/07	10/05	09/28	10/09	10/10	10/05	10/03	10/09
経験年数		2	14	4	5	20	1	5	7	3	1
使用した水		R0水	超純水	超純水	蒸留水	超純水	超純水	超純水	イオン交換水	超純水	超純水
分析法		ICP-AES法	ICP-AES法	ICP-AES法	ICP-AES法	ICP-MS法	ICP-AES法	ICP-MS法	ICP-AES法	ICP-AES法	ICP-MS法
濃縮倍率		20	-	-	10	0.2(試料B)	-	0.2(試料B)	5	5	-
操作	濃度	0.0000	0.0000	0.00000	0.0007	0.0000	0	-0.000465	0.000004	0.00	0.00496
	補正有無	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時無補正	計算時補正	計算時無補正	計算時無補正	計算時補正	計算時補正	計算時無補正
検量線	標準液	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品
	検量点	5	5	5	5	6	5	5	4	8	5
	最低濃度	0.2	0.001	0.005	0.05	0.0001	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01
	指示値	0.0036	0.0549	0.01511	335.3	1412	4.31E-02	5.674	490772.1	24792	0.00441
	最高濃度	2.0	0.1	0.1	0.5	0.05	0.03	0.5	0.050	0.50	10
指示値	0.0335	4.8466	0.26984	3224.5	707108	2.56E-01	592.00	2507305	442141	4.2215	
試料A	0.0090	1.267	0.06626	1612.7	345660	0.2023827P	25.949	1223364.300	120984	0.02952	
試料B	0.0107	1.511	0.07818	1904.7	81334	0.2262213P	28.497	229845.3	138061	0.03443	
備考		溶媒抽出			Bを希釈			Bを希釈			

表-6-2 調査結果一覧表 (鉛 ; 2/2)

事業所	S-12	S-13	S-14	S-15	S-16	S-17	S-18	S-19	S-20	S-21
A試料 結果	1回目	0.02720	0.02340	0.02570	0.02210	0.02410	0.02600	0.02200	0.02610	0.02210
	2回目	0.02720	0.02390	0.02920	0.02290	0.02580	0.02600	0.02160	0.02570	0.02820
	平均	0.0272	0.02365	0.02745	0.0225	0.02495	0.026	0.0218	0.0259	0.02815
	Zスコア	1.4910	-1.0295	1.6685	-1.8460	-0.1065	0.6390	-2.3430	0.5680	2.1655
B試料 結果	1回目	0.0303	0.0285	0.0270	0.0271	0.0299	0.0349	0.0276	0.0308	0.0291
	2回目	0.0285	0.0281	0.0302	0.0277	0.0322	0.0342	0.0272	0.0311	0.0288
	平均	0.0294	0.0283	0.0286	0.0274	0.03105	0.03455	0.0274	0.03095	0.0327
	Zスコア	-0.1927	-0.8993	-0.7066	-1.4775	0.8672	3.1155	-1.4775	0.8030	1.9271
試験所間	$(A_i+B_i)/\sqrt{2}$	0.0400	0.0367	0.0396	0.0353	0.0396	0.0428	0.0348	0.0402	0.0359
	Zスコア	0.2171	-1.2249	0.0465	-1.8607	0.0310	1.4420	-2.0777	0.2946	1.5350
試験所内	$(B_i-A_i)/\sqrt{2}$	0.0016	0.0033	0.0008	0.0035	0.0043	0.0060	0.0040	0.0036	0.0050
	Zスコア	-3.6615	-0.5139	-5.0105	-0.1927	1.3490	4.4966	0.7066	0.0000	-0.6424
測定日	1回目	9/28	9/21	10/1	10/5	9/20	9/26	10/3	9/28	10/3
	2回目	10/02	09/25	10/05	10/11	10/10	09/27	10/10	10/04	10/04
経過年数 使用した水	測定	10	2	5	4	5	12	12	15	2
	測定機器	超純水	超純水	イオン交換水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水
濃縮倍率	操作	ICP-AES法	ICP-MS法	ICP-AES法	ICP-MS法	ICP-AES法	ICP-MS法	ICP-AES法	ICP-AES法	ICP-AES法
	BLANK	5	5	5	—	—	—	50	6.67	1.5
検量線	濃度	0.042未満	0.00000	0.0027	0.0001	-0.00045	-0.00081	—	0.0084	0.00118
	補正有無	計算時無補正	計算時補正	不明	計算時補正	計算時補正	計算時補正	毎回の確認無	計算時無補正	計算時無補正
試料A 試料B 備考	標準液	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品
	検量点	3	5	6	6	6	7	3	9	3
	最低濃度	0.4985	0.001	0.02	0.0001	0.002	0.001	0.1	0	0.05
	指示値	1115	0.003	—	0.0112	0.00011	0.068	86.7	1.17E-04	157832
試料A	最高濃度	0.997	0.5	5.00	1.0	0.05	0.1	2	0.0100	0.1
	指示値	2128	0.5008	—	104.6242	0.00153	6.315	1.62×103	0.0326	247849
試料B	指示値	2113	0.0234	—	2.3268	—	1.648	8.96×102	0.008629309	74242
	指示値	668	0.0285	—	2.8375	—	2.211	1.12×103	0.010170850	82461
備考							溶媒抽出			標準添加

表-7 基本的な統計量(カドミウム)

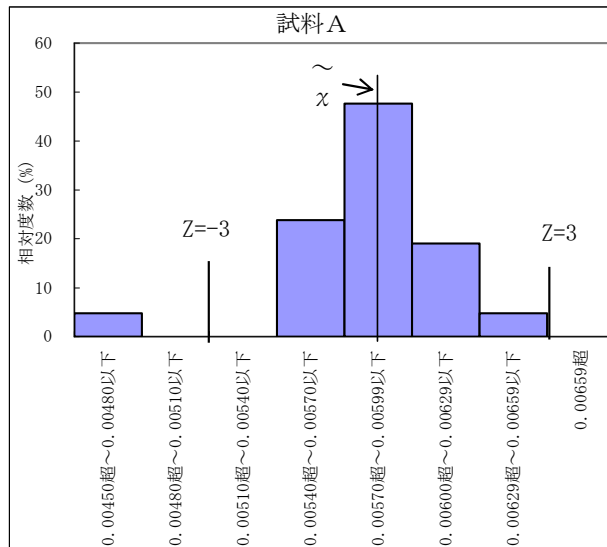
		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	21	21	メジアン	0.00951	0.00128
平均値	\bar{x}	0.00578	0.00757	第1四分位	0.009192	0.001156
最大値	max	0.00636	0.00905	第3四分位	0.009776	0.001400
最小値	min	0.00454	0.00594	IQR	0.000583	0.000244
範囲	R	0.00182	0.00311	IQR× 0.7413	0.000432	0.000181
標準偏差	s	0.000381	0.000628			
変動係数	RSD%	6.58	8.30			
中央値(メジアン)	x	0.00585	0.00765			
第1四分位数	Q ₁	0.00565	0.00733			
第3四分位数	Q ₃	0.005985	0.007925			
四分位数範囲	IQR	0.000335	0.000595			
正規四分 位数範囲	IQR× 0.7413	0.000248	0.000441			
ロバストな変動係数		4.2	5.8			

表-8 分散分析表(カドミウムの全データ)

試料A	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	0.00000579	20	0.00000029	14.95	**	2.72579E-08
残差	0.00000041	21	0.00000002			
合計	0.00000620	41				
平均値	\bar{x}	0.0058	RSD%			
併行精度	σ_w	0.000139	2.4			
再現精度	σ_L	0.000393	6.8			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.000386				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	0.001089				
試料B	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	0.0000158	20	0.00000079	56.91	**	5.52615E-14
残差	0.0000003	21	0.00000001			
合計	0.0000161	41				
平均値	\bar{x}	0.0076	RSD%			
併行精度	σ_w	0.00012	1.6			
再現精度	σ_L	0.0006	8.4			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.0003				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	0.0018				

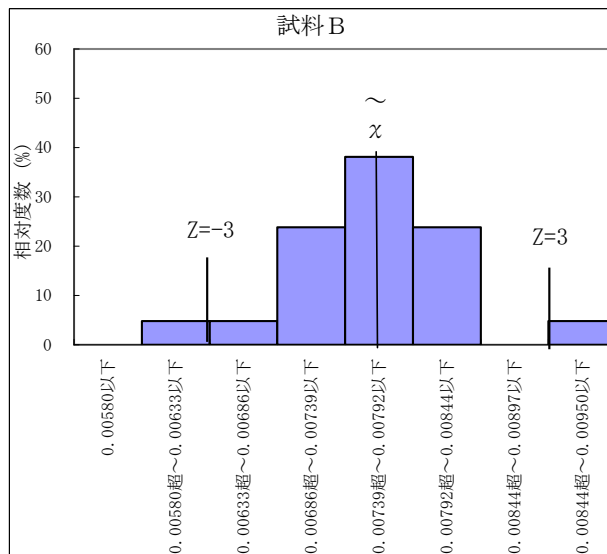
$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

データ区間	頻度	相対 度数(%)
0.00450超～0.00480以下	1	4.8
0.00480超～0.00510以下	0	0.0
0.00510超～0.00540以下	0	0.0
0.00540超～0.00570以下	5	23.8
0.00570超～0.00599以下	10	47.6
0.00600超～0.00629以下	4	19.0
0.00629超～0.00659以下	1	4.8
0.00659超	0	0.0



図－1 試料Aの頻度分布 (カドミウム)

データ区間	頻度	相対 度数(%)
0.00580以下	0	0.0
0.00580超～0.00633以下	1	4.8
0.00633超～0.00686以下	1	4.8
0.00686超～0.00739以下	5	23.8
0.00739超～0.00792以下	8	38.1
0.00792超～0.00844以下	5	23.8
0.00844超～0.00897以下	0	0.0
0.00844超～0.00950以下	1	4.8



図－2 試料Bの頻度分布 (カドミウム)

表-9 カドミウムの各Zスコア

No.	試料A	試料B	試験所 間	試験所 内	No.	試料A	試料B	試験所 間	試験所 内
1	1.409	0.941	1.333	0.235	12	-0.785	-0.465	-0.572	-0.059
2	0.221	0.623	0.621	0.841	13	-0.262	0.601	0.409	1.271
3	0.322	3.174	2.502	5.142	14	-0.161	-1.032	-0.728	-1.642
4	0.161	0.193	0.286	0.156	15	-1.510	-1.270	-1.447	-0.743
5	0.000	-0.317	-0.147	-0.567	16	-1.570	-1.270	-1.472	-0.684
6	-1.591	-3.877	-3.360	-5.161	17	-0.060	-0.726	-0.466	-1.212
7	0.805	0.147	0.515	-0.547	18	-5.255	-2.449	-3.818	0.860
8	0.825	-0.646	-0.049	-1.935	19	1.450	0.896	1.316	0.117
9	0.564	0.737	0.842	0.704	20	2.074	1.179	1.774	0.000
10	0.181	0.000	0.155	-0.196	21	-1.470	-0.431	-0.826	0.665
11	-0.443	0.136	0.000	0.645		Z = 2 ~ 3			Z > 3

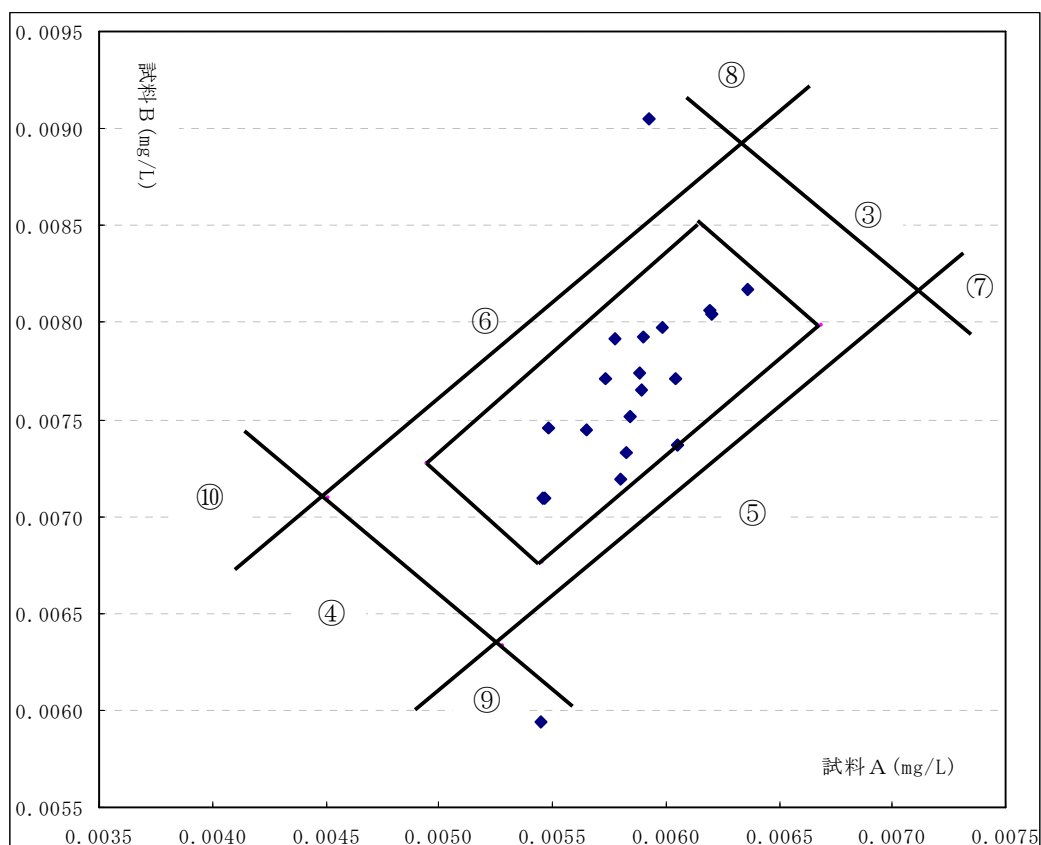


図-3 複合評価図 (カドミウム)

表-10 基本的な統計量(鉛)

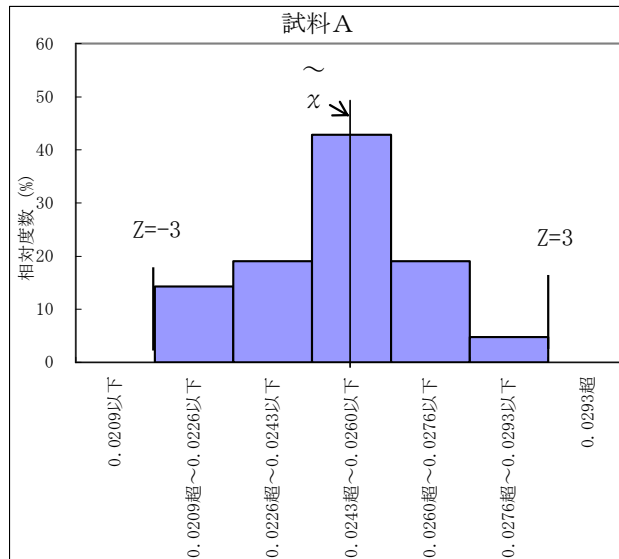
		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	21	21	メジアン	0.03953	0.00357
平均値	\bar{x}	0.02500	0.02988	第1四分位	0.036805	0.003217
最大値	max	0.02815	0.03455	第3四分位	0.039881	0.003960
最小値	min	0.02180	0.02740	IQR	0.003076	0.000742
範囲	R	0.00635	0.00715	IQR× 0.7413	0.002280	0.000550
標準偏差	s	0.001755	0.001705			
変動係数	RSD%	7.02	5.71			
中央値(メジアン)	x	0.02510	0.02970			
第1四分位数	Q ₁	0.02405	0.0287			
第3四分位数	Q ₃	0.02595	0.0308			
四分位数範囲	IQR	0.0019	0.0021			
正規四分 位数範囲	IQR× 0.7413	0.001408	0.001557			
ロバストな変動係数		5.6	5.2			

表-11 分散分析表(鉛の全データ)

試料A	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	0.0001232	20	0.00000616	8.96	**	2.64126E-06
残差	0.0000144	21	0.00000069			
合計	0.0001376	41				
平均値	\bar{x}	0.0250	RSD%			
併行精度	σ_w	0.000829	3.3			
再現精度	σ_L	0.001850	7.4			
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.002296				
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.005125				
試料B	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	0.0001163	20	0.00000581	5.98	**	7.18338E-05
残差	0.0000204	21	0.00000097			
合計	0.0001367	41				
平均値	\bar{x}	0.0299	RSD%			
併行精度	σ_w	0.00099	3.3			
再現精度	σ_L	0.0018	6.2			
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.0027				
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.0051				

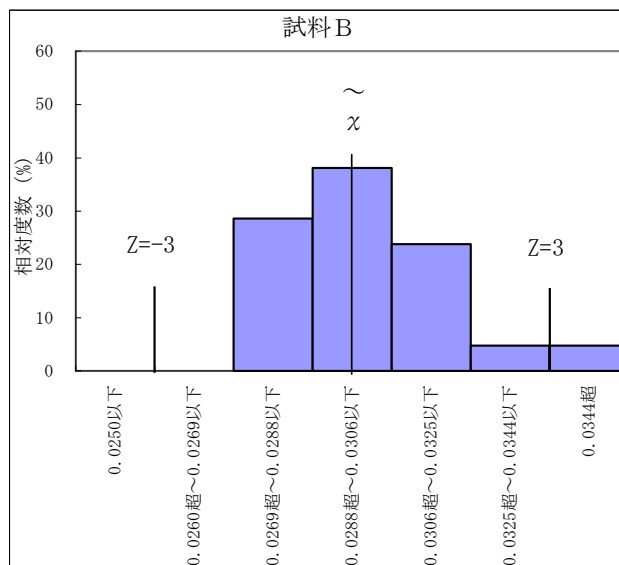
$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

データ区間	頻度	相対度数 (%)
0.0209以下	0	0.0
0.0209超～0.0226以下	3	14.3
0.0226超～0.0243以下	4	19.0
0.0243超～0.0260以下	9	42.9
0.0260超～0.0276以下	4	19.0
0.0276超～0.0293以下	1	4.8
0.0293超	0	0.0



図－4 試料Aの頻度分布（鉛）

データ区間	頻度	相対度数 (%)
0.0250以下	0	0.0
0.0260超～0.0269以下	0	0.0
0.0269超～0.0288以下	6	28.6
0.0288超～0.0306以下	8	38.1
0.0306超～0.0325以下	5	23.8
0.0325超～0.0344以下	1	4.8
0.0344超	1	4.8



図－5 試料Bの頻度分布（鉛）

表-12 鉛の各Zスコア

No.	試料A	試料B	試験所 間	試験所 内	No.	試料A	試料B	試験所 間	試験所 内
1	0.248	0.707	0.109	0.385	12	1.491	-0.193	0.217	-3.662
2	0.426	0.642	0.155	-0.064	13	-1.029	-0.899	-1.225	-0.514
3	-0.745	-1.124	-1.209	-1.477	14	1.668	-0.707	0.047	-5.011
4	0.355	0.353	-0.016	-0.514	15	-1.846	-1.477	-1.861	-0.193
5	-0.639	-0.161	-0.698	0.257	16	-0.106	0.867	0.031	1.349
6	-1.242	-0.642	-1.194	0.385	17	0.639	3.116	1.442	4.497
7	1.349	-0.161	0.171	-3.340	18	-2.343	-1.477	-2.078	0.707
8	-0.568	0.000	-0.589	0.450	19	0.568	0.803	0.295	0.000
9	0.603	0.161	0.000	-1.349	20	2.165	1.927	1.535	-0.642
10	-0.248	0.418	-0.248	0.707	21	-2.307	-0.482	-1.582	2.634
11	0.000	0.739	0.016	0.899		Z = 2 ~ 3			Z > 3

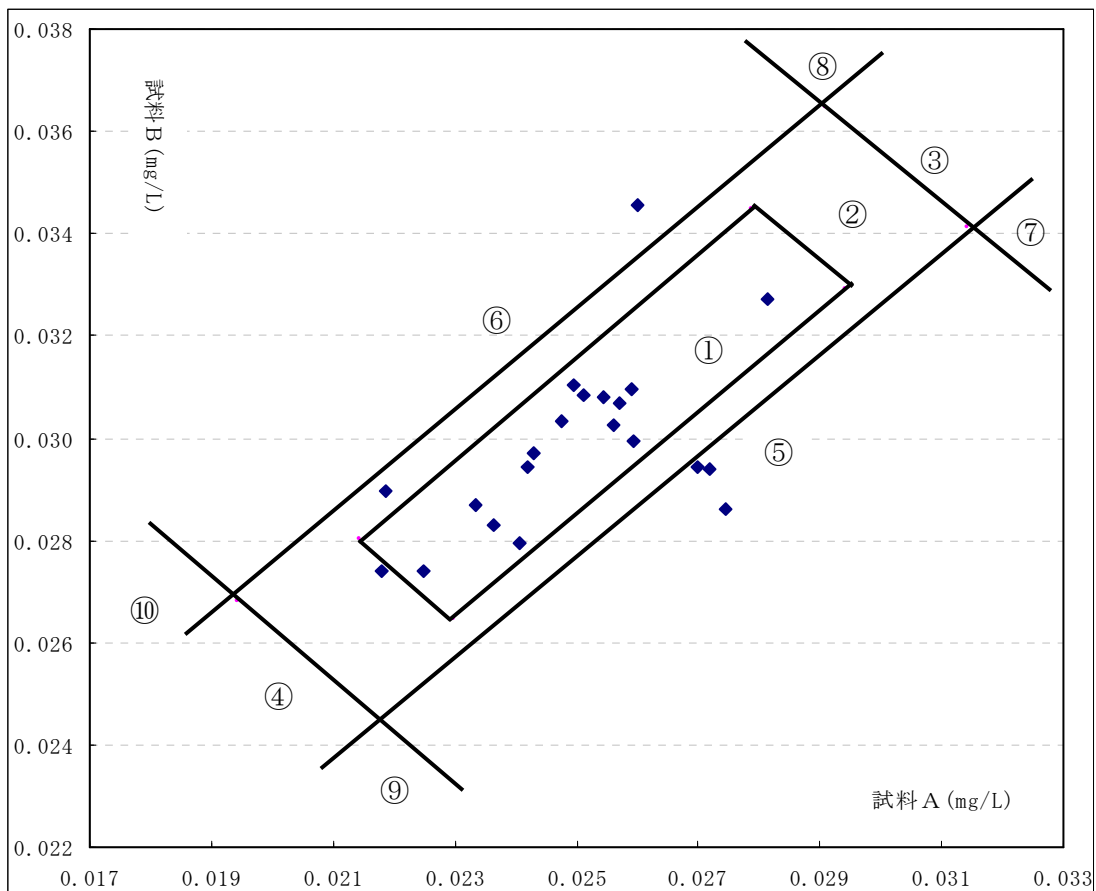


図-6 複合評価図 (鉛)

表-13 複合評価図の10つの区画の評価

区画	試験所間 z スコア	試験所内 z スコア	評価
①	$ z_B \leq 2$	$ z_w \leq 2$	かたよりもなく、ばらつきもない。
②	$2 < z_B < 3$ 又は及び $2 < z_w < 3$		かたよるか、ばらつきのいずれか、 又は両方に疑わしい点がある。
③	$z_B \geq 3$	$-3 < z_w < 3$	大きい方にかたよりがあるが、 ばらつきは小さい。
④	$z_B \leq -3$	$-3 < z_w < 3$	小さい方にかたよりがあるが、 ばらつきは小さい。
⑤	$-3 < z_B < 3$	$z_w \leq -3$	かたよりはなないが、ばらつきが大きい (A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑥	$-3 < z_B < 3$	$z_w \geq 3$	
⑦	$z_B \geq 3$	$z_w \leq -3$	大きい方にかたよりがあり、ばらつきも大きい (A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑧	$z_B \geq 3$	$z_w \geq 3$	
⑨	$z_B \leq -3$	$z_w \leq -3$	小さい方にかたよりがあり、ばらつきも大きい (A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑩	$z_B \leq -3$	$z_w \geq 3$	

- (i) ③、④の区画に該当する試験所は次の点に注意する必要がある。
- ・標準溶液の濃度の変化
 - ・使用する水、試薬等の汚染
 - ・試料の準備操作
 - ・計算式の誤り
- (ii) ⑤、⑥の区画に該当する試験所は次の点に注意する必要がある(場合によってはA、Bいずれかの値が大きくずれているために、このような結果になった可能性もある)。
- ・個々の容器等の汚染
 - ・環境からの汚染
 - ・前処理及び準備操作
 - ・測定装置の安定性(維持管理の不足)
- (iii) ⑦、⑧、⑨、⑩の区画に該当する試験所は、かたよりもばらつきも大きいので、その原因を十分に究明する必要がある(場合によってはA、Bいずれかの値が大きくずれているために、このような結果になった可能性もある)。
- (iv) ②の区画に該当する試験所は、かたよりり又は/及びばらつきに疑わしい点があるので、(i)、(ii)について留意すること。
- (v) ①の区画に該当する事業所は、かたよりもばらつきも小さく、技術的に満足しているといえる。

出典：日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説

得られたメジアン値を設計濃度と比較すると、鉛については試料 A で+0.4%、試料 B で-1.0%と、良好な一致を見た。一方カドミウムについては試料 A で-2.5%、試料 B で-4.4%とやや低めの値となった。ばらつきの面ではカドミウムと鉛で差は見られないようである（検定は未実施）が、カドミウムの方が一桁低濃度の設計となっているため、分析上の困難が現れた可能性がある。カドミウムにおいてメジアンを用いた Z スコアの評価が妥当かどうかは留保が必要であるが、今回はそこまでの検討は行っていない。

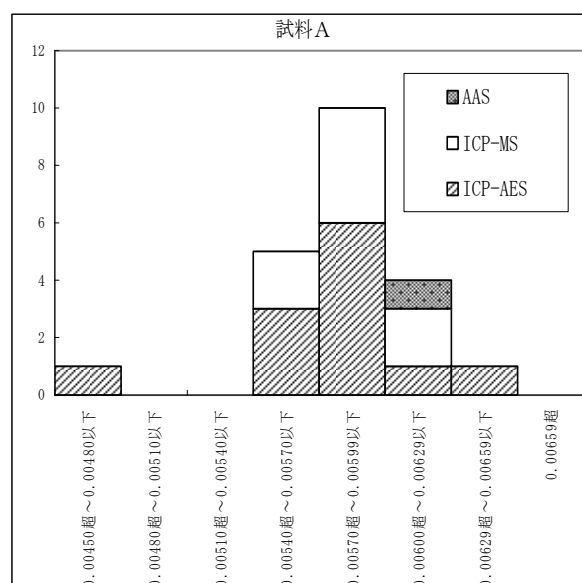
また、試験所内の Z スコアについては、所内のばらつきを反映する値であるが、本来は濃度（のみ）が少し異なる 2 試料の試験結果から求められる数値である。今回の共同実験では、年 1 回の限られた機会ということで、あえて B 試料だけに塩化ナトリウムを添加し液性を変えて設計している。試料が低濃度ということで濃縮を行った機関も多く、液性の差の影響が更に大きく出た可能性もある。また、共存物質の影響を除くために分離や希釈を行っている機関もあり、液性に合わせて A と B の分析方法を変えているケースもある。試料 A, B の Z スコアが問題なく、試験所内の Z スコアが大きな値となっているようなケースも散見されるが、今回の共同実験においては問題ない結果と考えられる。複合評価図の位置についても、試験所内の軸については参考程度にとらえていただきたい。

以上、ここで挙げた統計量はあくまで規定の Z スコアの手法に当てはめて算出したものなので、数値の評価については値を機械的に運用することなく、各試験所それぞれで統計手法の意味と限界を理解した上で結果を吟味し、分析手法、分析技術の改善に役立てていただけることを願っている。

7. その他アンケート結果による値の分布状況

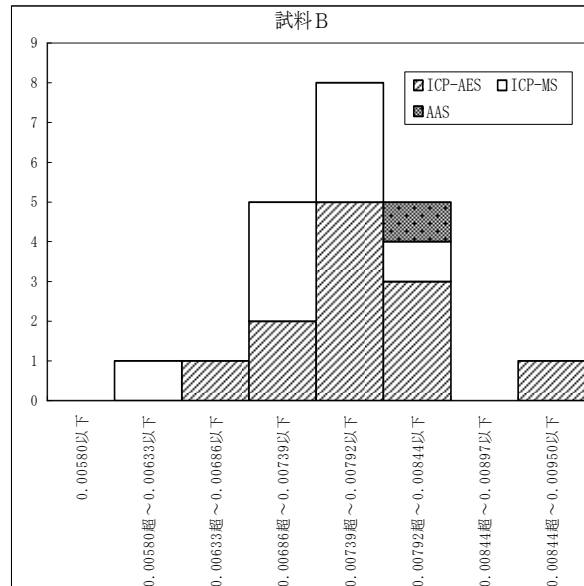
値の報告と共に、アンケートとして詳細な分析条件の情報を回答いただいている。設問の設定において、一部回答の仕方に迷うようなところもあったと思われ、ここでは測定方法による分布状況を掲載するに留める。

データ区間	ICP-AES	ICP-MS	AAS	計 (頻度)
0.00450超～0.00480以下	1			1
0.00480超～0.00510以下				0
0.00510超～0.00540以下				0
0.00540超～0.00570以下	3	2		5
0.00570超～0.00599以下	6	4		10
0.00600超～0.00629以下	1	2	1	4
0.00629超～0.00659以下	1			1
0.00659超				0
計	12	8	1	21



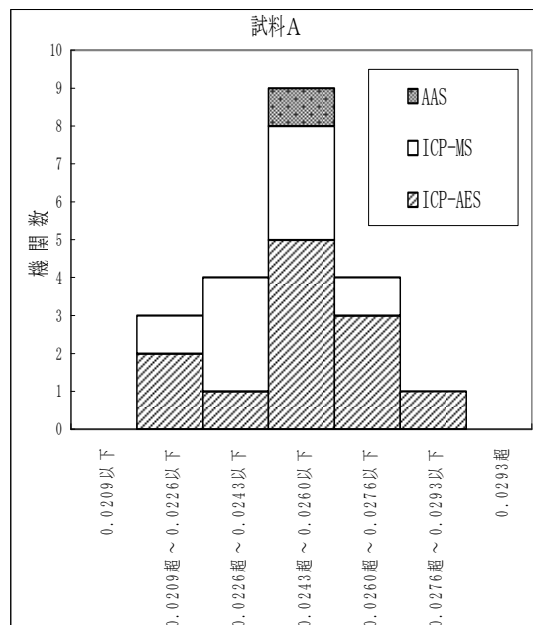
図－7 測定方法別の度数分布（カドミウム・試料 A）

データ区間	ICP-AES	ICP-MS	AAS	計 (頻度)
0.00580以下	0	0		
0.00580超～0.00633以下	0	1		1
0.00633超～0.00686以下	1	0		1
0.00686超～0.00739以下	2	3		5
0.00739超～0.00792以下	5	3		8
0.00792超～0.00844以下	3	1	1	5
0.00844超～0.00897以下	0			0
0.00844超～0.00950以下	1	0		1
計	12	8	1	21



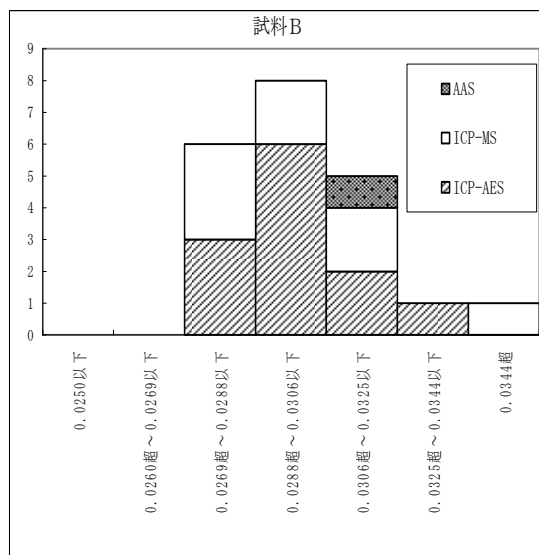
図－8 測定方法別の度数分布（カドミウム・試料B）

データ区間	ICP-AES	ICP-MS	AAS	計 (頻度)
0.0209以下	0	0		0
0.0209超～0.0226以下	2	1		3
0.0226超～0.0243以下	1	3		4
0.0243超～0.0260以下	5	3	1	9
0.0260超～0.0276以下	3	1		4
0.0276超～0.0293以下	1			1
0.0293超	0			0
計	12	8	1	21



図－9 測定方法別の度数分布（鉛・試料A）

データ区間	ICP-AES	ICP-MS	AAS	計 (頻度)
0.0250以下				0
0.0260超～0.0269以下				0
0.0269超～0.0288以下	3	3		6
0.0288超～0.0306以下	6	2		8
0.0306超～0.0325以下	2	2	1	5
0.0325超～0.0344以下	1			1
0.0344超		1		1
計	12	8	1	21



図－10 測定方法別の度数分布（鉛・試料B）

21 機関中 8 機関（38%）が ICP 質量分析法による測定を採用していた。

対象試料や濃度域は異なるが、平成 22 年度統一精度管理調査の土壌中の鉛では ICP 質量分析法を採用していたのは 14%であり、予想以上に多くの機関がより高感度の測定手法を取り入っていた。

8. まとめ

今回の共同実験は、新しく環境基準が見直されたカドミウムの分析を念頭に、低濃度試料を用いて実施した。同等な低濃度試料の共同実験例としては、日環-48（平成 21 年度）の水中の重金属分析がある（試料 A;カドミウム 0.00675mg/L、鉛 0.0541mg/L、試料 B;カドミウム 0.008675mg/L、鉛 0.04415mg/L 他 全クロム、ひ素）。この時の技能試験標準偏差から求めたロバストな変動係数が 8～9%であったのに対し、今回は 4～6%と事前の予想を上回る良好な結果が得られた。

【参考資料】

昭和 46 年環境庁告示第 59 号(平成 24 年改正)

ISO/IEC17043 (JIS Q 17043)に基づく技能試験結果の解説(改訂版),

社団法人 日本環境測定分析協会 https://prc.jemca.or.jp/other_pdf/explanation.pdf
 技能試験委員会, 技能試験技術委員会, 技能試験報告書における複合評価図及びビューデンプロット並びにヒストグラムの改定, 環境と測定技術, 2010, Vol.37, No.9, p59-63.

藤森利美, 分析技術者のための統計的方法 第 2 版・改訂増補, 2008, 日本環境測定分析協会