

## 4. 埼環協共同実験報告

### 平成 30 年度埼環協共同実験(全シアン)について

埼環協技術委員会 共同実験ワーキンググループ

浄土真佐実<sup>1</sup>・加納浩司<sup>2</sup>・角井信一<sup>3</sup>・塩越圭<sup>4</sup>・米田哲也<sup>5</sup>・渡辺季之<sup>6</sup>

1(株)東京久栄 2(株)産業分析センター 3(株)環境管理センター 4 協和化工(株)

5 三菱マテリアルテクノ(株)環境技術センター 6(一社)埼玉県環境検査研究協会

平成 30 年度の共同実験は全シアン(2 試料)を実施した。以下にその総括を記す。

#### 1. シアンについて

シアンは炭素と窒素で構成される化合物であり、無機系と有機系の化合物がある。無機系化合物には、遊離型と錯体型のシアンがあり、遊離型のシアンは水中でシアン化物イオン CN<sup>-</sup>及びシアン化水素 HCN を容易に生成する。錯体型のシア金属と錯化合物(シアノ錯体)を形成している。有機系のシアン化合物はニトリル型とシアンヒドリン型がある。

シアンの急性毒性は、シアン化水素により引き起こされる。シアン化水素が体内に吸収されると、主にチトクロームオキシダーゼの構成成分の鉄と結合して、安定なシアノ錯体であるシアノヘモグロビンとなり、酸素の運搬作用を阻害することにより、生体は窒息状態となる。シアン化水素では、致死量が 50~60mg 程度といわれており、シアン化カリウム、シアン化カリウム等は致死量が 150~300mg (CN<sup>-</sup>として 60~120mg)といわれている。

慢性毒性については明らかではないが、蓄積性はないと考えられており、変異原性、発がん性及び催奇形性もないとされている。銅、鉄、コバルト、ニッケル等のシアノ錯体は安定しており、シアン化水素が遊離しにくく毒性も弱く、遊離型の 1/1000 程度といわれている。今回使用したフェリシアン化カリウムについては、光によりわずかに解離するが、人体の解毒作用が勝るため、ほとんど無害とされており、その影響はプランクトンなどの水生生物に限られる。

シアンの用途としては、アクリロニトリルの製造等の多くの化学合成原料、電気メッキ、金銀の精製及び鉄鋼製造等に使用される。また、コークス製造及び含窒素化合物の燃焼によっても生成することが知られている。

シアンの環境基準は、「検出されないこと」と定められているが、同告示内で指定されている試験方法(JIS K 0102 38.1.2 及び 38.2 または 38.3)の定量下限値が 0.1mg/L のため、実質的な基準値が 0.1mg/L とされている。環境基準では環境水の監視を目的として、遊離型シアン及び錯体型シアンを一括して規制対象としている(全シアン)。

一方、水道水質基準は水道水源の水質監視を目的とし、遊離シアン及び浄水(塩素殺菌)過程で遊離シアンを生成するチオシアン酸イオン及び塩化シアンを対象としている。

環境水や排水のシアン分析については、JIS K 0102 38.1.2 全シアン(pH2 以下で発生す

るシアン化水素)による蒸留操作を行った後、38.2 ピリジン-ピラゾロン吸光光度法、38.3 4-ピリジカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法、38.5 流れ分析法(FIA 法または CFA 法)のほか、3月の改正で装置に組み込まれた小型蒸留装置を直結した CFA 法も追加された。

なお飲料水の試験では、平成 15 年厚生労働省告示第 261 号 別表第 12 に定められたイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法が指定されている。

## 2. 共同実験試料について

ワーキンググループで濃度設計した 2 試料について、株式会社東京久栄に調製、配布を委託した。

各試料の調製方法は下記のとおりである。

試料 A : フェロシアン化カリウム(鹿 1 級)620mg に精製水(日本薬局方市販品)を加え 200mL メスフラスコで定容(一次溶液)。そこから 14mL 分取して、水酸化ナトリウム(特級)4g、精製水を加え、20L ポリペールで攪拌、混合し定容。250mL ポリエチレン製容器 60 本に分取した。

試料中の全シアンの調製期待値は 0.7mg/L である。

試料 B : 上記の一次溶液から 18mL 分取して、水酸化ナトリウム 4g、精製水を加え、20L ポリペールで攪拌、混合し定容。250mL ポリエチレン製容器 60 本に分取した。

試料中の全シアンの調製期待値は 0.9mg/L である。

## 3. 試料の安定性・均質性試験

ワーキンググループの試験所において、各試料の到着直後と 10 日経過後にそれぞれ独立した 5 つの試料瓶から 2 回の測定を行った。その結果を表-1-1 と表-1-2 に示す。

表-1-1 安定性・均質性試験結果(試料 A)

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	0.6484	0.6270	0.6377	0.6278
	No. 2	0.6268	0.6590	0.6429	
	No. 3	0.6232	0.6370	0.6301	
	No. 4	0.6352	0.6012	0.6182	
	No. 5	0.6144	0.6060	0.6102	
10 日後	No. 1	0.5976	0.6344	0.6160	0.6355
	No. 2	0.6444	0.6602	0.6523	
	No. 3	0.6140	0.6638	0.6389	
	No. 4	0.5994	0.6458	0.6226	
	No. 5	0.6336	0.6616	0.6476	

単位 : mg/L

表-1-2 安定性・均質性試験結果(試料B)

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	0.8428	0.7926	0.8177	0.8082
	No. 2	0.7920	0.7950	0.7935	
	No. 3	0.8336	0.8126	0.8231	
	No. 4	0.8104	0.8212	0.8158	
	No. 5	0.7780	0.8040	0.7910	
10日後	No. 1	0.8080	0.8244	0.8162	0.8126
	No. 2	0.8160	0.8194	0.8177	
	No. 3	0.8124	0.7920	0.8022	
	No. 4	0.8124	0.8246	0.8185	
	No. 5	0.7964	0.8202	0.8083	

単位：mg/L

これらの結果を、一般社団法人日本環境測定分析協会の「均質性・安定性試験実施要領(日環-77まで)」にしたがって安定性の試験を行った。この結果を表-2に示す。

表-2 安定性試験の評価結果

	$X_{max}$	$X_{min}$	$X_{max} - X_{min}$	$0.3\sigma_R$	$X_{max} - X_{min} \leq 0.3\sigma_R$
試料A	0.6355	0.6278	0.0077	0.0099	○
試料B	0.8126	0.8082	0.0044	0.0144	○

$X_{max}$ ：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

$X_{min}$ ：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

$\sigma_R$ ：技能試験標準偏差(正規四分位数範囲)

均質性試験についても、同じ分析結果を用いて評価した。結果を表-3に示す。

表-3 均質性試験の評価結果

	$s_s$	$0.3\sigma_R$	$s_s \leq 0.3\sigma_R$
試料A	0.0061	0.0099	○
試料B	0.0057	0.0144	○

$s_s$ ：容器間標準偏差

$\sigma_R$ ：技能試験標準偏差(正規四分位数範囲)

以上の結果から、本試料の安定性、均質性ともに判定基準を満たし、問題なしと判断された。

#### 4. 共同実験の参加機関

今回の共同実験には、埼環協会員事業所及び自治体からは 24 機関が参加し、29 データが得られた。参加機関のリストを表-4 に示す。

表-4 共同実験の参加機関

アイエスエンジニアリング(株)	埼玉ゴム工業(株)
アルファー・ラボラトリー(株)	(株)産業分析センター
エヌエス環境(株) 東京支社	(株)高見沢分析化学研究所
(株)環境管理センター 北関東技術センター	中央開発(株)
(株)環境技研	(株)東京建設コンサルタント
(株)環境工学研究所	東邦化研(株)
(株)環境総合研究所	内藤環境管理(株)
(株)環境テクノ	日本総合住生活(株) 技術開発研究所
協和化工(株)	松田産業(株)
(株)熊谷環境分析センター	前澤工業(株)
(株)建設環境研究所	山根技研(株)
(一社)埼玉県環境検査研究協会	さいたま市健康科学研究センター

※ この表の並び順と、結果表に示したデータ No には関連はありません。

#### 5. 参加機関の報告値など

今回の報告値と付随したアンケートの結果を表-5-1、表-5-2 に示す。

なお、試料A、試料Bの2試料を、日を変えて2回測定した計4データを基本として、方法や装置を変えて測定したデータを丸付数字（-①、-②など）を付して区別するように表記した。

表-5-1 調査結果一覧表 (1/2)

事業者 No.		1	2	3	4	5	6	7	8-①
試料A	1回目	0.692	0.680	0.685	0.709	0.632	0.705	0.525	0.693
	2回目	0.691	0.681	0.677	0.702	0.620	0.696	0.612	0.696
	平均	0.692	0.681	0.681	0.706	0.626	0.701	0.569	0.695
試料B	1回目	0.897	0.882	0.871	0.905	0.804	0.900	0.941	0.892
	2回目	0.872	0.885	0.891	0.890	0.815	0.898	0.920	0.889
	平均	0.885	0.884	0.881	0.898	0.810	0.899	0.931	0.891
分析日	1回目	10/20	10/18	10/29	10/29	10/17	10/11	10/9	10/25
	2回目	11/2	10/23	11/1	11/5	10/22	10/18	10/11	10/25
試験者経験年数		1	1	1	4	18	1	8	2
蒸留方法		流れ分析	蒸留装置	蒸留装置	流れ分析	蒸留装置	蒸留装置	蒸留装置	小型蒸留
測定方法		流れ分析	吸光度3	吸光度3	流れ分析	吸光度2	流れ分析	吸光度3	流れ分析
標準液		市販溶液	市販溶液	自家調製	市販溶液	市販溶液	市販溶液	自家調製	市販溶液
等級等		—	—	特級	IC用	化学分析	化学分析	特級	IC用
標準液の標定		無	無	有	無	無	無	有	無
使用した水		純水	仕交換・超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	蒸留水	蒸留水
事業者 No.		8-②	8-③	8-④	9	10	11	12-①	12-②
試料A	1回目	0.682	0.706	0.682	0.626	0.810	0.638	0.682	0.684
	2回目	0.692	0.707	0.678	0.646	0.795	0.610	0.697	0.682
	平均	0.687	0.707	0.680	0.636	0.803	0.624	0.690	0.683
試料B	1回目	0.878	0.909	0.896	0.750	1.240	0.756	0.890	0.878
	2回目	0.874	0.911	0.886	0.760	1.350	0.776	0.915	0.861
	平均	0.876	0.910	0.891	0.755	1.295	0.766	0.903	0.870
分析日	1回目	10/26	10/25	10/27	10/12	10/23	10/29	10/23	10/23
	2回目	10/26	10/25	10/27	10/15	10/29	10/30	10/30	11/1
試験者経験年数		2	2	2	6	4	17	5	5
蒸留方法		大型蒸留	小型蒸留	大型蒸留	蒸留装置	蒸留装置	蒸留装置	蒸留装置	流れ分析
測定方法		流れ分析	吸光度2	吸光度2	吸光度2	吸光度2	吸光度3	吸光度3	流れ分析
標準液		市販溶液	市販溶液	市販溶液	自家調製	市販溶液	自家調製	自家調製	自家調製
等級等		IC用	IC用	IC用	特級	—	特級	特級	特級
標準液の標定		無	無	無	有	無	有	有	有
使用した水		蒸留水	蒸留水	蒸留水	蒸留水	超純水	超純水	仕交換	仕交換

表-5-2 調査結果一覧表 (2/2)

事業者 No.		13	14	15	16	17-①	17-②	18	19
試料A	1回目	0.684	0.343	0.582	0.548	0.654	0.625	0.692	0.653
	2回目	0.670	0.374	0.554	0.452	0.660	—	0.657	0.667
	平均	0.677	0.359	0.568	0.500	0.657	0.625	0.675	0.660
試料B	1回目	0.851	0.868	0.844	0.804	0.848	0.825	0.889	0.859
	2回目	0.865	0.912	0.786	0.845	0.829	—	0.860	0.833
	平均	0.858	0.890	0.815	0.825	0.839	0.825	0.875	0.846
分析日	1回目	10/30	11/1	10/19	10/15	10/10	10/15	10/23	10/5
	2回目	11/2	11/2	10/25	10/17	10/12	—	10/24	10/9
試験者経験年数		5	13	1	4	3	3	3	20
蒸留方法		蒸留装置	蒸留装置	蒸留装置	蒸留装置	蒸留装置	流れ分析	蒸留装置	蒸留装置
測定方法		吸光度3	吸光度3	吸光度3	吸光度3	吸光度3	流れ分析	吸光度3	吸光度3
標準液		市販溶液	自家調製	市販溶液	自家調製	市販溶液	市販溶液	自家調製	自家調製
等級等		化学分析	—	—	特級	化学分析	化学分析	特級	特級
標準液の標定		無	無	有	有	無	無	有	有
使用した水		イ交換	純水	R0水	超純水	蒸留水	蒸留水	超純水	蒸留水
事業者 No.		20	21	22	23	24			
試料A	1回目	0.761	0.682	0.737	0.637	0.710			
	2回目	0.759	0.661	0.617	0.666	0.695			
	平均	0.760	0.672	0.677	0.652	0.703			
試料B	1回目	0.967	0.956	0.638	0.813	0.932			
	2回目	0.966	0.855	0.590	0.820	0.928			
	平均	0.967	0.906	0.614	0.817	0.930			
分析日	1回目	10/11	10/11	10/5	10/10, 11	10/5			
	2回目	10/23	10/17	10/8	10/9, 10	10/11			
試験者経験年数		0.1	3	38	2	1			
蒸留方法		蒸留 1.1	蒸留装置	—	蒸留装置	蒸留装置			
測定方法		吸光度3	吸光度3	—	吸光度3	吸光度3			
標準液		自家調製	自家調製	市販溶液	市販溶液	市販溶液			
等級等		特級	—	化学分析	化学分析	化学分析			
標準液の標定		有	有	有	無	無			
使用した水		Elix水	蒸留水	超純水	純水	超純水			

略号:蒸留装置 … JIS K 0102 38.1.1.2 図 38.2 に掲載されている物など (大型蒸留)

蒸留 1.1 … JIS K 0102 38.1.1.2 加熱蒸留法(pH5.5)、その他の蒸留は 38.1.2 全シアン(pH2 以下)による

流れ分析(蒸留) … 流れ分析装置に連結された小型蒸留装置(JIS K 0170-9 図6 など)

小型蒸留 … 市販の小型蒸留装置

吸光度 2 … JIS K 0102 38.2 ピリジン-ピラゾロン吸光光度法

吸光度 3 … JIS K 0102 38.3 4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法

化学分析 … 化学分析用

IC用 … イオンクロマト用

## 6. 統計的な検討

基本的な統計量を表-6に示す。1つのデータしかない17-②については、以降の統計処理が行えないために除外した。評価に用いる付与値は全報告値の中央値(メジアン)を採用した。分散分析を表-7に示す。分布図(ヒストグラム)を図-1、図-2に示す。

分散分析表より、室内精度(並行精度)は試料AがRSD 4.0%、試料BがRSD 2.9%であり、室間精度(再現精度)は試料AがRSD 12.8%、試料BがRSD 12.3%と、ややばらついた結果となった。Grubbsの方法による外れ値の検定を行ったところ、危険率5%で試料A(No. 14)が低目、試料B(No. 10)が高目で棄却された。

試料A、試料B、試験所間、試験所内の各zスコアを表-8に示す。試料Aではzスコアの絶対値2超が6データあり、そのうち5データが3以上であった。試料Bでは2超が4データであり、そのうち2データが3以上であった。

複合評価図を図-3に示す。また評価図の意味を(一社)日本環境測定分析協会の技能試験の解説より引用して、表-9に添付した。

表-6 基本的な統計量

基本統計量表		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	28	28	メジアン	1.101	0.141
平均値	x	0.658	0.876	第1四分位	1.032	0.131
最大値	max	0.803	1.295	第3四分位	1.122	0.153
最小値	min	0.359	0.614	IQR	0.090	0.022
範囲	R	0.444	0.681	IQR×0.7413	0.067	0.016
標準偏差	s	0.082	0.107			
変動係数	RSD%	12.4	12.2			
中央値(メジアン)	x	0.679	0.882			
第1四分位数	Q1	0.648	0.835			
第3四分位数	Q3	0.692	0.900			
四分位数範囲	IQR	0.045	0.065			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.033	0.048			
ロバストな変動係数		4.9	5.5			
平方和	S	0.181	0.307			
分散	V	0.007	0.011			

表-7 分散分析表

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	0.362	27	0.0134	19.63	**	4.9281E-12
残差	0.019	28	0.0007			
合計	0.381	55				

平均値	$\bar{x}$	0.658	RSD%
併行精度	$\sigma_w$	0.0261	4.0
再現精度	$\sigma_L$	0.0839	12.8
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.0723	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.2324	

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	0.613	27	0.0227	34.28	**	3.5033E-15
残差	0.019	28	0.0007			
合計	0.632	55				

平均値	$\bar{x}$	0.876	RSD%
併行精度	$\sigma_w$	0.0257	2.9
再現精度	$\sigma_L$	0.1081	12.3
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.0713	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.2994	

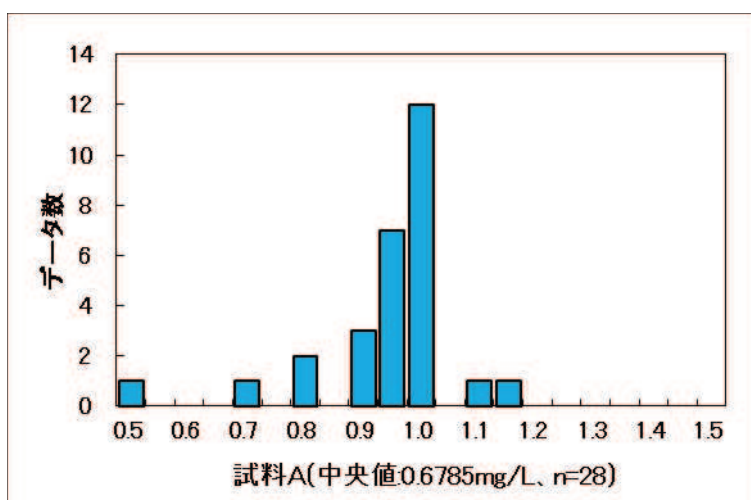


図-1 試料Aの分布図(中央値を1とした相対値で表示)



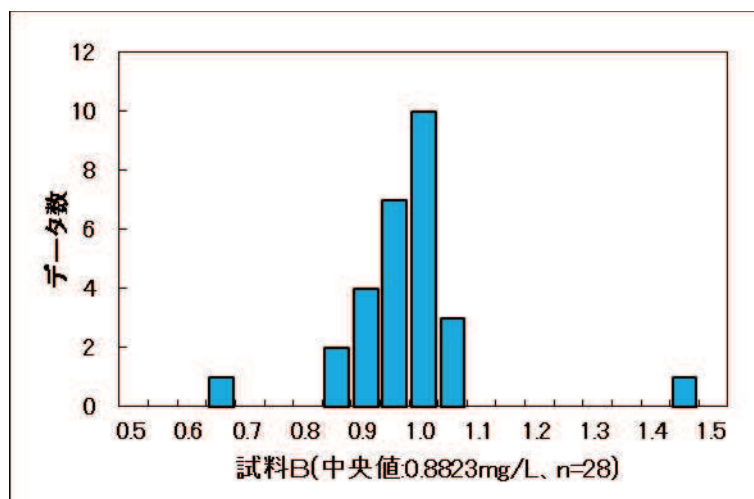


図-2 試料Bの分布図(中央値を1とした相対値で表示)

表-8 各種 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	0.393	0.047	0.199	-0.270	12-①	0.333	0.421	0.369	0.594
2	0.060	0.026	0.072	0.162	12-②	0.136	-0.265	-0.051	-0.550
3	0.076	-0.026	0.051	0.032	13	-0.045	-0.504	-0.237	-0.788
4	0.816	0.317	0.486	-0.313	14	<b>-9.673</b>	0.161	<b>-3.283</b>	<b>14.342</b>
5	-1.587	-1.513	-1.294	-0.680	15	<b>-3.340</b>	-1.398	-1.853	<b>2.061</b>
6	0.665	0.348	0.449	-0.032	16	<b>-5.396</b>	-1.201	<b>-2.475</b>	<b>5.407</b>
7	<b>-3.325</b>	1.003	-0.619	<b>7.025</b>	17-①	-0.650	-0.910	-0.657	-0.766
8-①	0.484	0.172	0.295	-0.140	18	-0.121	-0.161	-0.088	0.032
8-②	0.257	-0.130	0.061	-0.442	19	-0.559	-0.754	-0.545	-0.572
8-③	0.846	0.577	0.630	0.183	20	<b>2.464</b>	1.752	1.800	0.313
8-④	0.045	0.182	0.146	0.507	21	-0.212	0.483	0.210	1.500
9	-1.285	<b>-2.646</b>	-1.768	<b>-3.464</b>	22	-0.045	<b>-5.578</b>	<b>-2.831</b>	<b>-11.321</b>
10	<b>3.748</b>	<b>8.583</b>	<b>5.744</b>	<b>12.659</b>	23	-0.816	-1.367	-0.949	-1.478
11	-1.647	<b>-2.417</b>	-1.778	<b>-2.471</b>	24	0.726	0.993	0.800	1.219
$2 <  z  < 3 \cdots$ 試料A:1、試料B:2、試験所間:2、試験所内:2									
$3 \leq  z  \cdots$ 試料A:5、試料B:2、試験所間:2、試験所内:6									

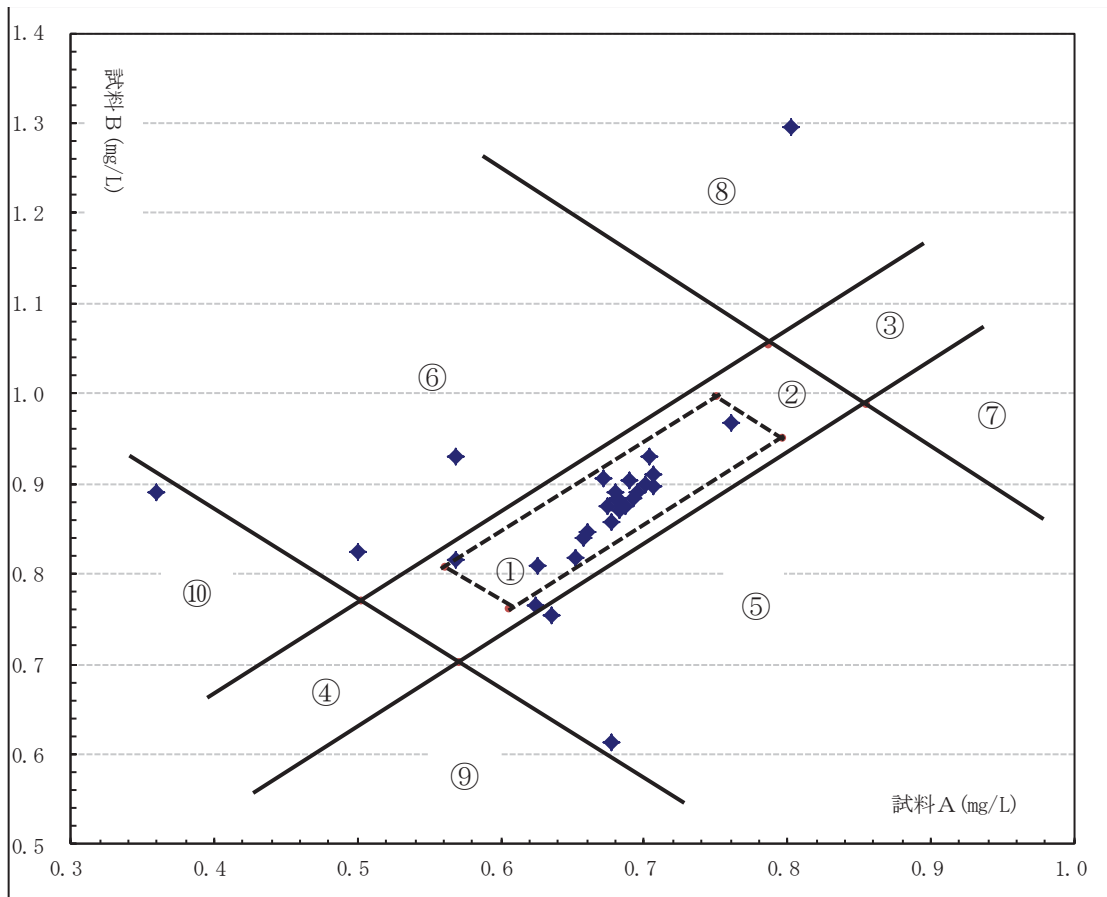


図-3 複合評価図

表-9 複合評価図の10の区間の評価

区間	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 $2 <  z W  < 3$		かたよりか、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がるが、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がるが、ばらつきは小さい。
⑤	$-3 < z B < 3$	$z W \leq -3$	かたよりはないが、ばらつきが大きい
⑥	$-3 < z B < 3$	$z W \geq 3$	(A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑦	$z B \geq 3$	$z W \leq -3$	大きい方にかたよりがあがり、ばらつきも大きい
⑧	$z B \geq 3$	$z W \geq 3$	(A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑨	$z B \leq -3$	$z W \leq -3$	小さい方にかたよりがあがり、ばらつきも大きい
⑩	$z B \leq -3$	$z W \geq 3$	(A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。

- (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：一般社団法人 日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説

## 7. 分析条件等による値の分布状況

測定値のほかに、アンケートで回答いただいたいくつかの分析条件について以下に図示する。

### ① 経験年数による分布(図-4-1)

経験年数による差異は、認められなかった。

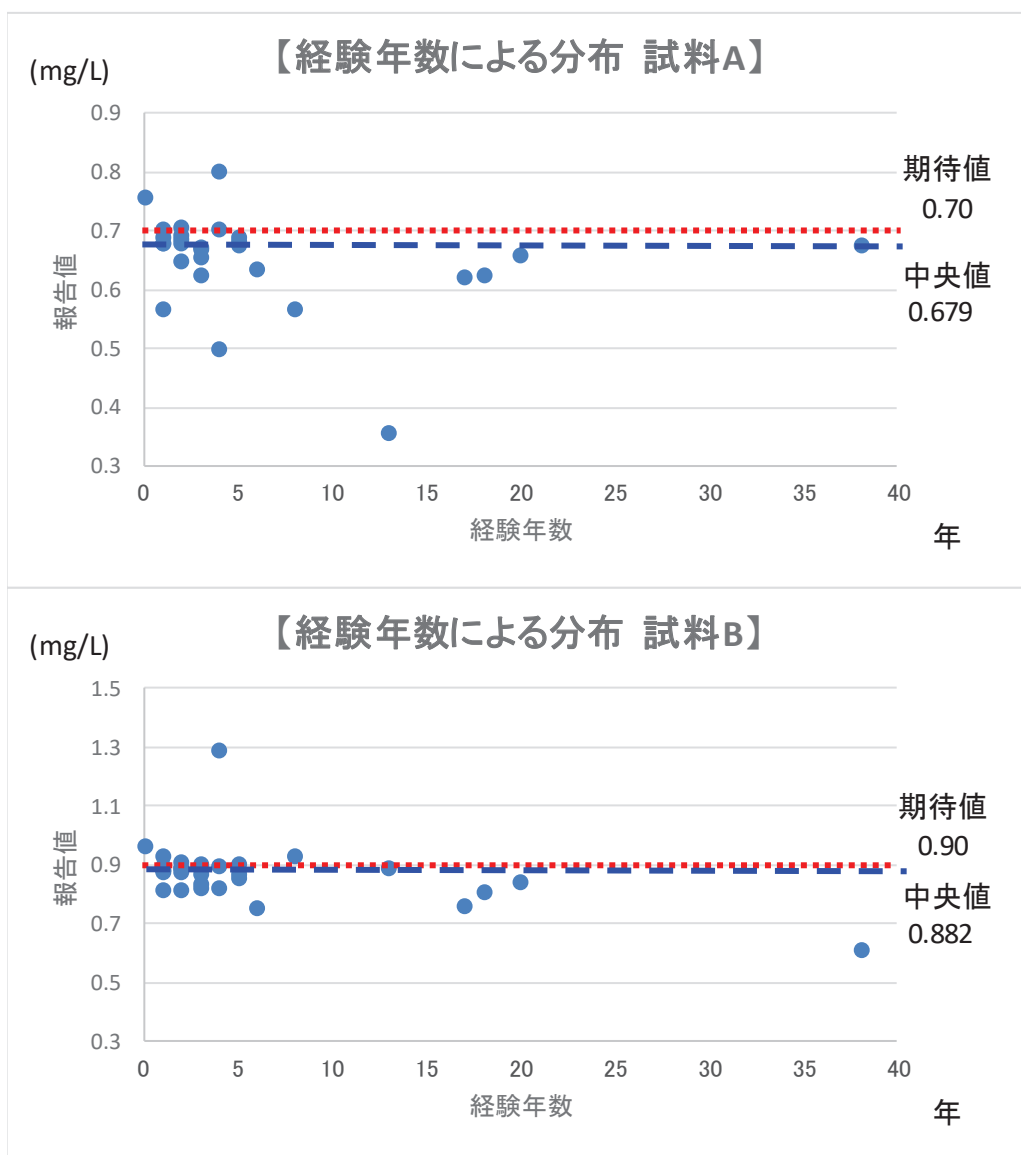


図-4-1 経験年数による分布状況

② 蒸留方法による分布(図-4-2)

蒸留方法は、流れ分析に連結された蒸留装置(JIS K 0170-9 図6 など)、pH2 以下での加熱蒸留(JIS K 0102 38.1.2)、pH5.5 での加熱蒸留法(JIS K 0102 38.1.1.2)に大別される。報告数が少ないため断定できないが、pH5.5 では低目(試料Aのみ)、流れ分析の蒸留ではばらつきが小さかった。

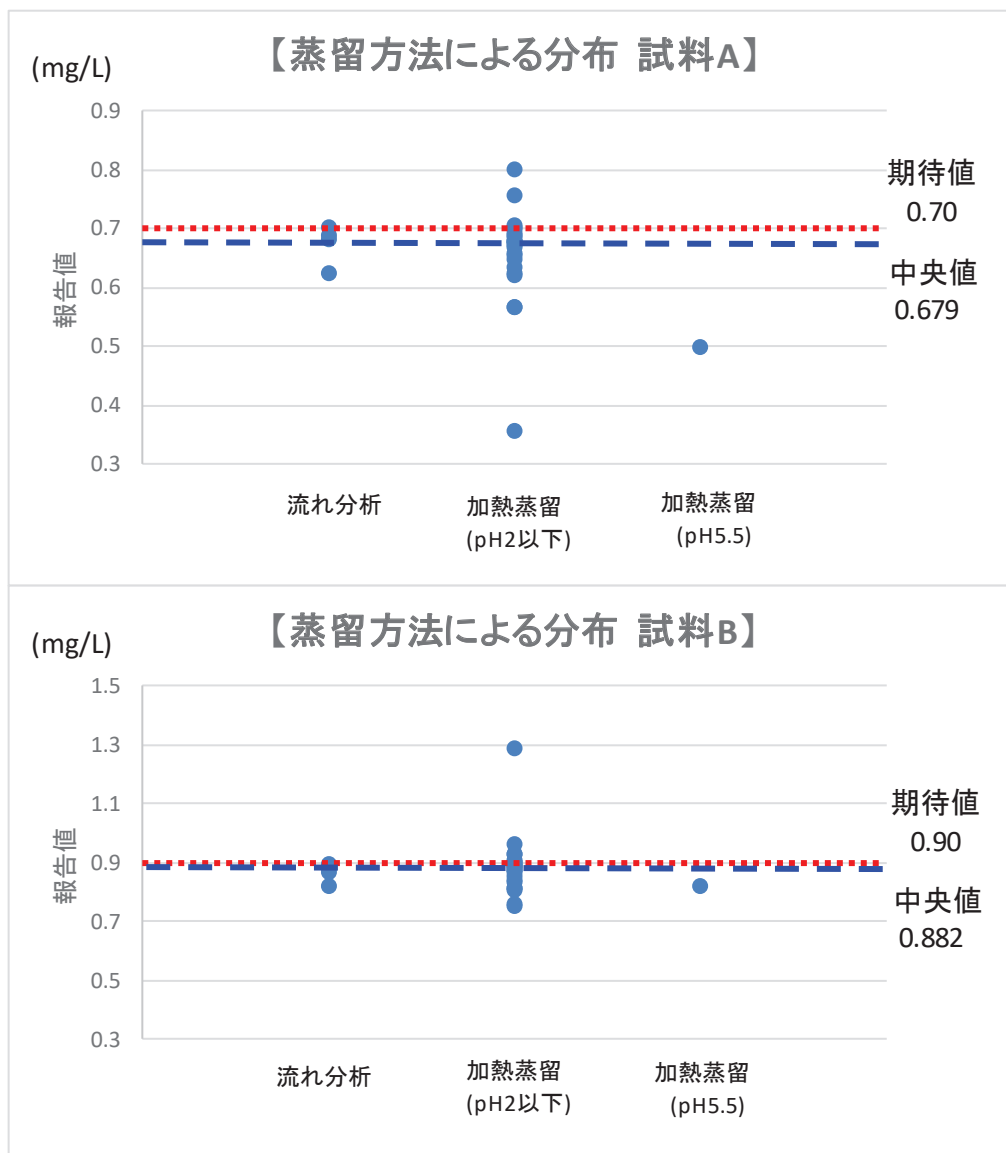


図-4-2 蒸留方法による分布状況

③ 分析(定量)方法による分布(図-4-3)

分析(定量)方法は、流れ分析法(JIS K 0102 38.5)、ピリジン-ピラゾロン吸光光度法(同 38.2)、4-ピリジんカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法(同 38.3)に分かれる。報告数は少ないが、流れ分析法ではばらつきが小さいと思われる。

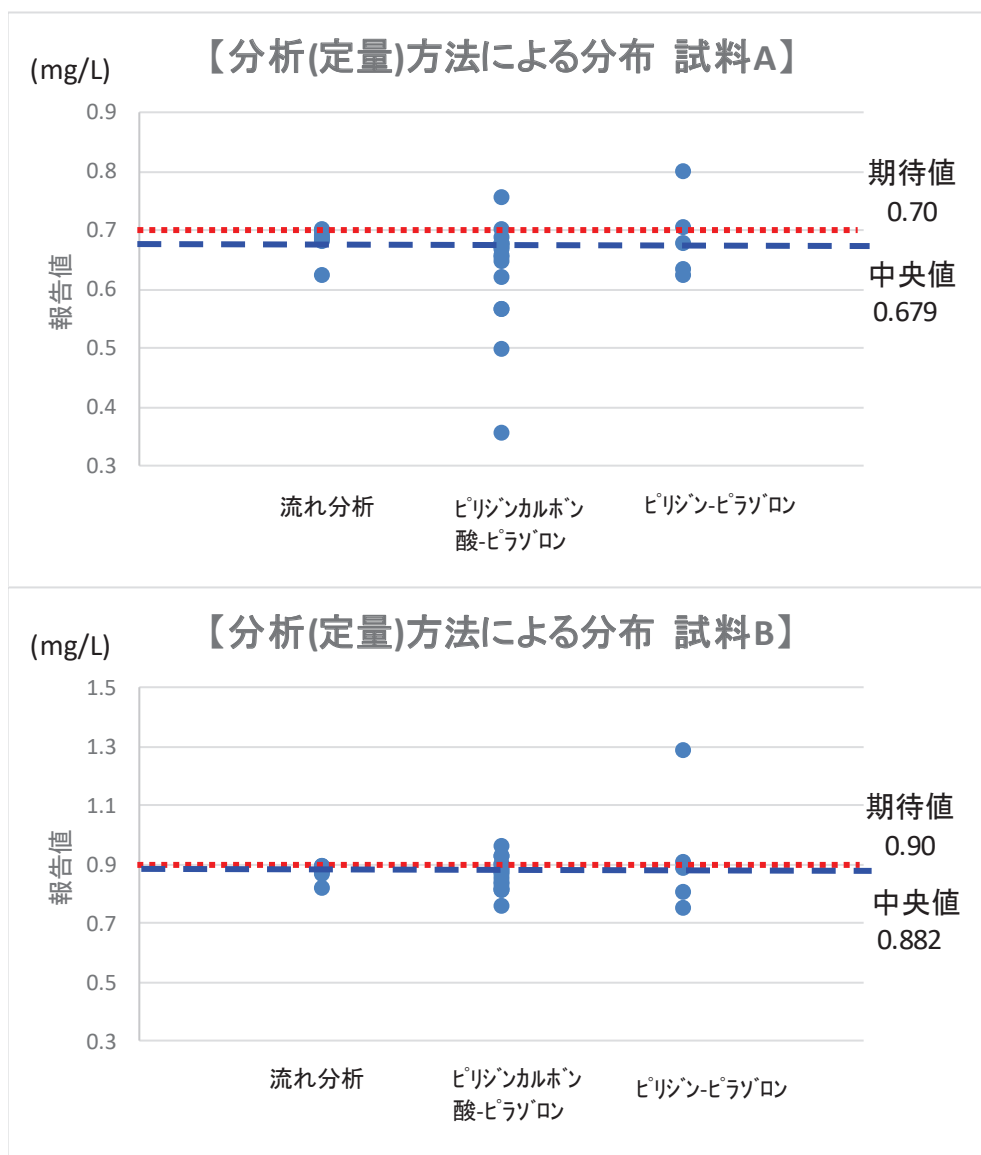


図-4-3 分析(定量)方法による分布状況

④ 分析(蒸留+定量)方法による分布(図-4-4)

全シアンの分析は、蒸留操作とその後の定量操作に分けられる。JIS K 0102 38. 1. 1. 2 図 38. 2 に掲載されている装置などを用いて蒸留操作を行い、分光光度計を用いて定量を行う操作を「手分析」と定義すると、今回は、蒸留：手分析→定量：手分析、手分析→流れ分析、流れ分析→流れ分析に分けられる。報告数が異なるために断定は難しいが、定量手法として流れ分析を用いるとばらつきが小さくなる傾向がある。

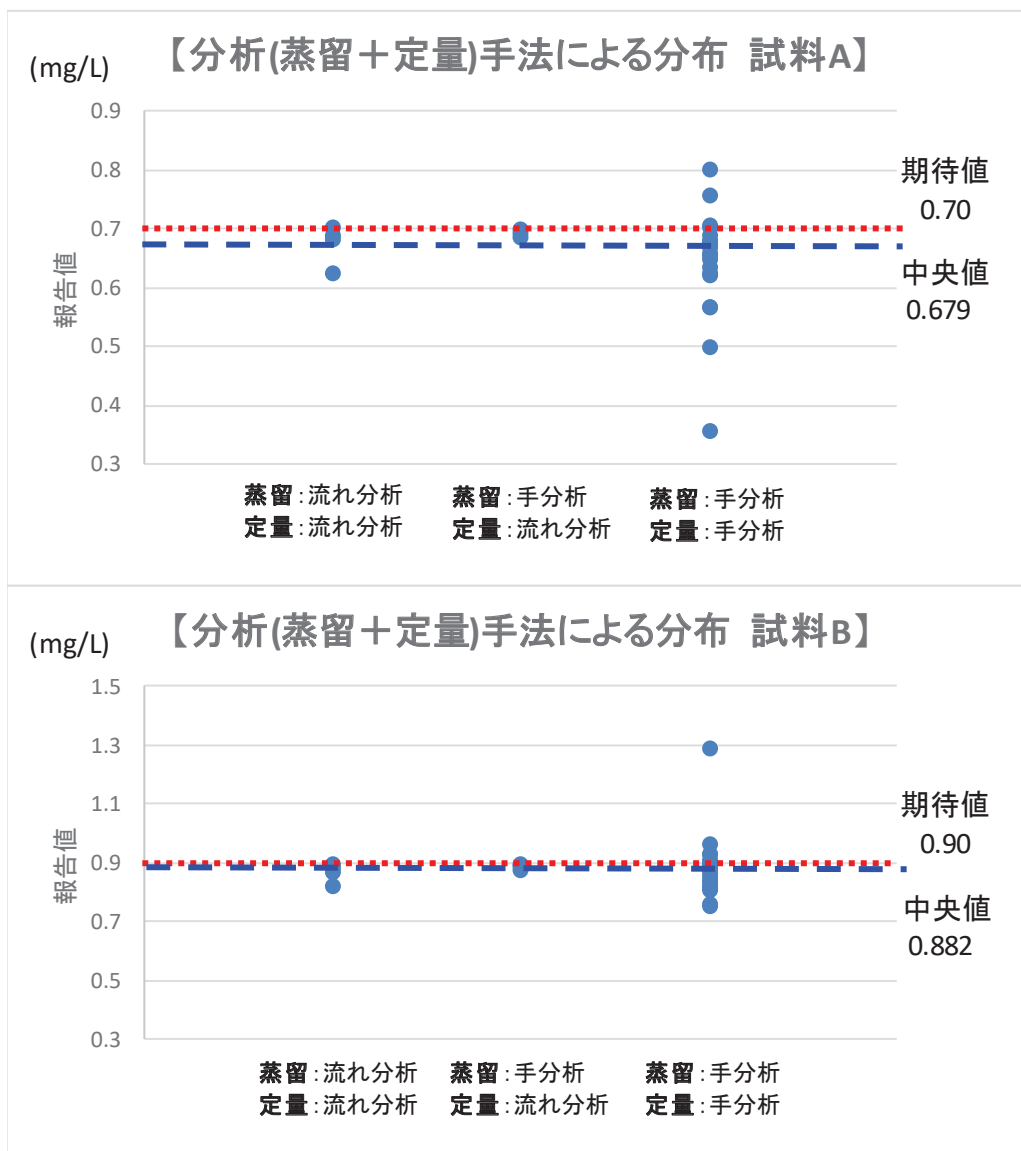


図-4-4 分析(蒸留+定量)方法による分布状況

⑤ 標準溶液の調製方法による分布 (図-4-5)

検量線を作成するための標準溶液については、試薬メーカーの調製した標準原液 (1000mg/L) から希釈して使用する方法、シアン化カリウムの粉体を溶かして用いる方法 (自家調製) に分けられる。試料Aと試料Bではばらつき具合が逆になった。なお市販品使用 (17 データ) のうち、標定を行っていたのは 2 データ、自家調製 (12 データ) のうち、標定を行っていたのは 11 データ (1 データは作成時のみ標定?) であった。

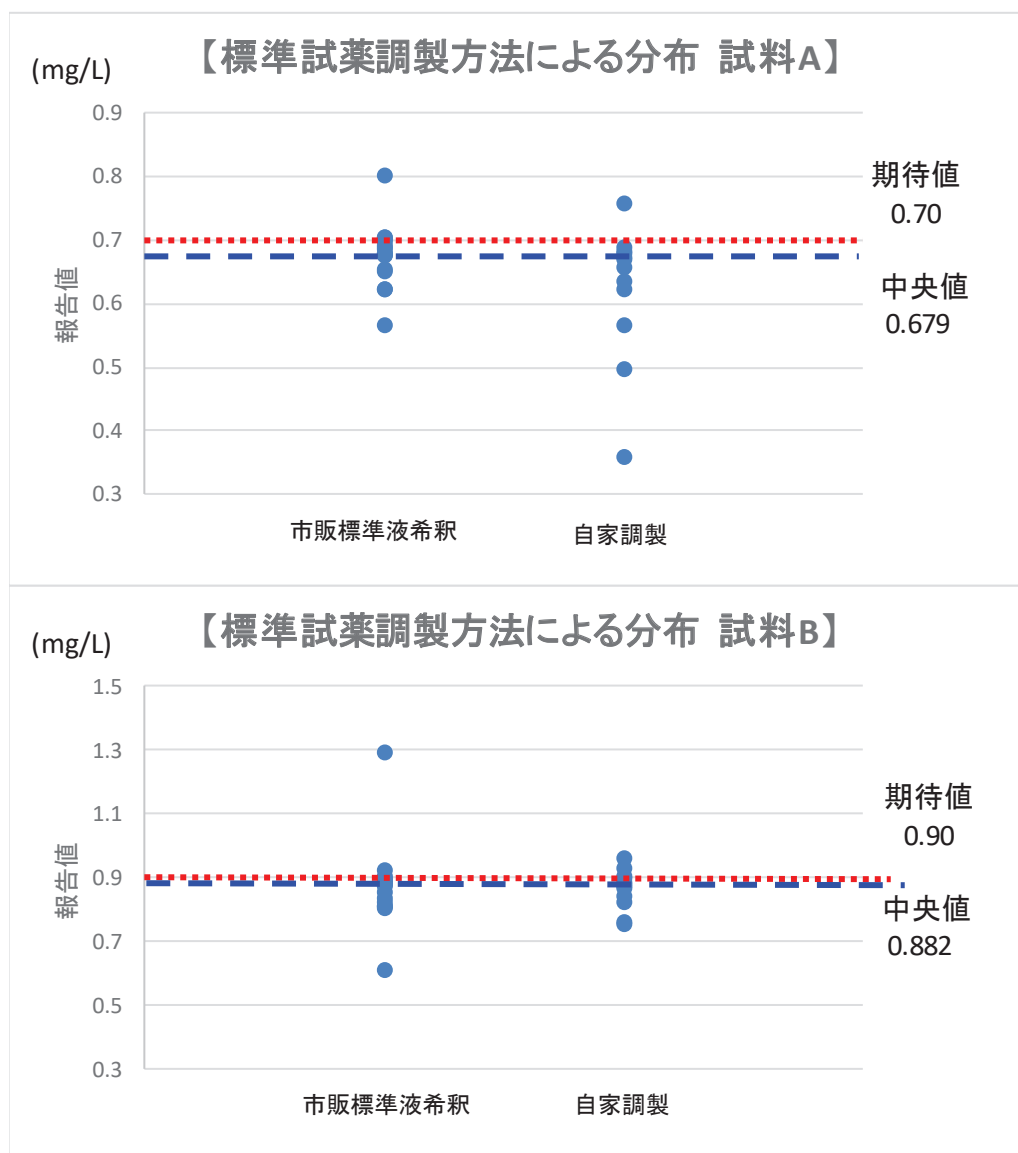


図-4-5 標準溶液の調製方法による分布状況



⑥ 使用した水による分布(図-4-6)

分析に使用した水による差異は、データ数が少ない因子もあるため、判定できなかった。

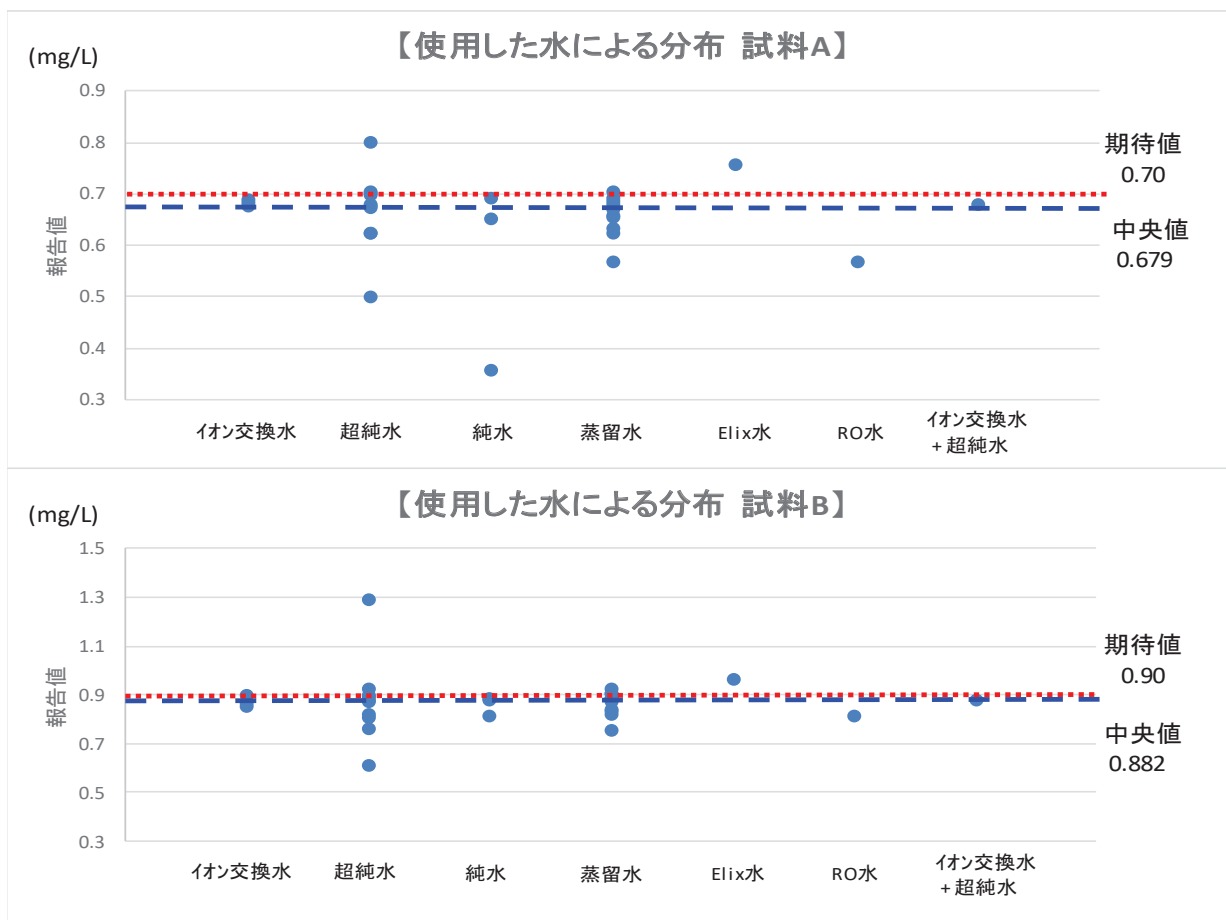


表-4-6 使用した水による分布状況

8. まとめ

今回の全シアン分析では、試料Aの調製期待値 0.7mg/L に対して中央値 0.679mg/L、試料Bの調製期待値 0.9mg/L に対して中央値 0.882mg/L で、試料の均質安定性に特に問題は見られなかった。

Grubbsの方法による外れ値の検定を行ったところ、危険率5%で試料A、試料Bともに1データが棄却された。また、試料Aではzスコアの絶対値2超が6データあり、そのうち5データが3以上であった。試料Bでは2超が4データであり、そのうち2データが3以上であった。

ずれが大きいデータ(機関)については、1回目と2回目の値が大きく異なる傾向が見られた。今回は全シアン分析のため、蒸留操作+定量操作の両方の要因の組み合わせとなるが、全体に高値または低値となる機関が多くないことから、蒸留操作によるばらつきの要因が大きいのではないかと推測される。複合評価図の箇所を示した原因のほかに、蒸留操作の見直し(pH、蒸留速度、蒸留量など)も必要かもしれない。