

## 2021 年度埼環協共同実験(カドミウム)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

齋藤友子<sup>1</sup>・浄土真佐実<sup>2</sup>・塩越 圭<sup>3</sup>・田口紀明<sup>4</sup>・池田昭彦<sup>5</sup>

1 松田産業(株) 2 (株) 東京久栄 3 協和化工(株) 4 アイエスエンジニアリング(株) 5 東邦化研(株)

### 1. はじめに

カドミウムは銀白色の光沢を有し、展延性に富み加工しやすい金属である。亜鉛と化学的性質が似ており、カドミウム単独でなく亜鉛鉱物、特に閃亜鉛鉱(ZnS)や菱亜鉛鉱(ZnCO<sub>3</sub>)に伴って産出される。

カドミウムを排出する事業場の用途としては、ニッケル-カドミウム電池、顔料、合金・接点材料、めっき、塩ビ安定剤などがある。ニッケル-カドミウム電池は、現在ニッケル-水素電池やリチウムイオン電池が主流となっているほか、合金・接点材料、めっき、塩ビ安定剤は代替品への転換が進み、使用量は減少している。

カドミウム中毒の主な急性症状としては、悪寒や発熱といった全身症状や、腹痛や下痢といった消化器系の症状が見られる。また長時間の暴露により腎臓、肺、肝臓に障害を生じる。特に、カルシウム代謝を阻害し、栄養上の欠落等の要因と複合して骨粗鬆症、骨軟化症を発症させる可能性が指摘されている。

公共用水域及び地下水の水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の項目であるカドミウムについては、平成 23 年 10 月に基準値が 0.01 mg/L 以下から 0.003 mg/L 以下に強化された。これを踏まえ、環境基準の維持・達成を図るため、平成 26 年 12 月 1 日からは水質汚濁防止法に基づくカドミウム及びその化合物の排水基準を 0.1 mg/L から 0.03 mg/L に強化している。

基準の見直し後、埼環協では低濃度カドミウムの分析を想定して共同実験を行ったことが有るが、今回は前回よりさらに高濃度の塩化ナトリウムを共存させ、ばらつきの程度や分析手法の動向などを把握すべく実施した。

### 2. 実施要領

#### 【工程】

試料配付：2021 年 10 月 14 日着

報告期限：2021 年 11 月 19 日

#### 【方法】

分析方法：JIS K 0102 等に規定された方法

実施要領：配布した A、B の 2 試料をそのまま分析試料とし、日を変えて 2 回分析し、計 4 データを報告する。

#### 【試料調製】

ワーキンググループの設計に基づき、株式会社東京久栄に調製、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：蒸留水 18L に、塩化ナトリウム 200g（関東化学試薬特級、105℃で 2 時間乾燥後）、硝酸 150mL（富士フィルム和光純薬有害金属分析用）を加え溶解させた。そこにカドミウム標準液 5mL（関東化学 JCSS 化学分析用 100mg/L）を加え、蒸留水で 20L に定容し、攪拌・混合した後、250mL のポリエチレン製容器 60 本に分取した。

試料 B：蒸留水 18L に、塩化ナトリウム 200g（同上）、硝酸 150mL（同上）を加え溶解させた。そこにカドミウム標準液 7mL（同上）を加え、蒸留水で 20L に定容し、攪拌・混合した後、250mL のポリエチレン製容器 60 本に分取した。

配付溶液の調製期待値は以下のとおりである。

試料 A：0.025mg/L 試料 B：0.035mg/L

試料 A、B とも 0.1mol/L-硝酸酸性、10000mg/L の塩化ナトリウム含有

### 3. 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 14 日後にそれぞれ独立した 5 つの試料瓶から 2 回の測定を実施した。結果を表-1-1 と表-1-2 に示す。

表-1-1 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		
開始時	No. 1	0.0248	0.0248	0.0248	0.0244
	No. 2	0.0245	0.0243	0.0244	
	No. 3	0.0244	0.0245	0.0245	
	No. 4	0.0242	0.0243	0.0243	
	No. 5	0.0239	0.0241	0.0240	
14 日後	No. 1	0.0247	0.0245	0.0246	0.0247
	No. 2	0.0247	0.0248	0.0248	
	No. 3	0.0246	0.0245	0.0246	
	No. 4	0.0250	0.0254	0.0252	
	No. 5	0.0245	0.0245	0.0245	

表-1-2 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		
開始時	No. 1	0.0328	0.0330	0.0329	0.0329
	No. 2	0.0330	0.0328	0.0329	
	No. 3	0.0330	0.0328	0.0329	
	No. 4	0.0329	0.0329	0.0329	
	No. 5	0.0328	0.0331	0.0330	
14日後	No. 1	0.0334	0.0334	0.0334	0.0334
	No. 2	0.0337	0.0334	0.0336	
	No. 3	0.0334	0.0334	0.0334	
	No. 4	0.0336	0.0330	0.0333	
	No. 5	0.0333	0.0331	0.0332	

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・安定性試験実施要綱(日環-77 まで)」にしたがって安定性の評価を行った。結果を表-2 に示す。

表-2 安定性試験評価結果

	$\chi_{\max}$	$\chi_{\min}$	$\chi_{\max} - \chi_{\min}$	$0.3\sigma_R$	$\chi_{\max} - \chi_{\min} \leq 0.3\sigma_R$
試料 A	0.0247	0.0244	0.00034	0.00056	○
試料 B	0.0334	0.0329	0.00046	0.00078	○

$\chi_{\max}$ : 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

$\chi_{\min}$ : 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)

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)。結果を表-3 に示す。

表-3 均質試験評価結果

	$s_s$	$0.3\sigma_R$	$s_s \leq 0.3\sigma_R$
試料 A	0.0003	0.00056	○
試料 B	0.0001	0.00078	○

$s_s$ : 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)

$\sigma_R$  は後述の表-6 に示す正規四分位数範囲の値である。

安定性試験結果の評価は、安定性が要求される期間内の試験各回の平均値の差が、技能試験標準偏差  $\sigma_R$  の 0.3 倍を超えない事とした。結果は判定基準を満たしているので、試

料作製後 14 日間は安定性に問題ないと判断した。

均質性試験の評価は、容器間標準偏差が技能試験標準偏差  $\sigma R$  の 0.3 倍を超えない事とした。結果は判定基準を満たしているため、均質性に問題ないと判断した。

#### 4. 共同実験の参加機関

2021 年度の共同実験は、埼環協会員事業所及び関連団体から 26 機関、(一社)神奈川県環境計量協議会(以降:神環協)会員事業所から 20 機関、合計 46 機関に参加いただいた。参加機関のリストを表-4-1 及び表-4-2 に示す。

表-4-1 共同実験の参加機関(埼環協会員事業所及び関連団体)

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)高見沢分析化学研究所
(株)伊藤公害調査研究所	寺木産業(株)
エヌエス環境(株) 東京支社	(株)東京久栄
(株)環境管理センター 北関東技術センター	(株)東京建設コンサルタント
(株)環境技研	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)
(株)関東環境科学	松田産業(株)武蔵工場
協和加工(株)	三菱マテリアル(株)セメント事業カンパニー生産部セメント研究所
(株)熊谷環境分析センター	山根技研(株)
(株)建設環境研究所	(株)環境分析研究所
(一社)埼玉県環境検査研究協会	月島機械(株)開発本部 R&D センター

表-4-2 共同実験の参加機関(神環協会員事業所)

(株)アクアパルス	(株)湘南分析センター
(株)アサヒ産業	(株)総合環境分析
(株)エスク横浜	(株)相新
(株)オオスミ分析	(株)ダイワ
(株)神奈川環境研究所	(株)タツタ環境分析センター
三友プラントサービス(株) 川崎工場	(株)ニチュウ・テクノ
三友プラントサービス(株) 第二工場	富士産業(株)
三友プラントサービス(株) 横浜工場	三菱化工機アドバンス(株)
J F E 東日本ジーエス(株)	ムラタ計測器サービス(株)
(株)島津テクノサーチ	(株)横須賀環境技術センター

※なお、上記の表と後述の結果一覧表の並び順との関連はありません。

## 5. 調査結果

今回の報告値を表-5 に示す。

表-5 調査結果一覧表

事業所 No.	A 試料結果 (mg/L)			B 試料結果 (mg/L)			事業所 No.	A 試料結果 (mg/L)			B 試料結果 (mg/L)		
	1回目	2回目	平均	1回目	2回目	平均		1回目	2回目	平均	1回目	2回目	平均
1	0.019	0.022	0.021	0.025	0.029	0.027	24	0.027	0.026	0.027	0.035	0.035	0.035
2	0.026	0.025	0.026	0.035	0.035	0.035	25	0.025	0.025	0.025	0.034	0.034	0.034
3	0.017	0.017	0.017	0.023	0.024	0.024	26	0.018	0.018	0.018	0.024	0.025	0.025
4	0.023	0.023	0.023	0.031	0.031	0.031	27	0.0226	0.0229	0.0228	0.0313	0.0310	0.0312
5	0.024	0.025	0.025	0.034	0.036	0.035	28	0.027	0.027	0.027	0.037	0.037	0.037
6	0.019	0.021	0.020	0.031	0.030	0.031	29	0.0248	0.0251	0.0250	0.0328	0.0323	0.0326
7	0.026	0.025	0.026	0.035	0.035	0.035	30	0.0241	0.0256	0.0249	0.0324	0.0337	0.0331
8	0.026	0.026	0.026	0.035	0.035	0.035	31	0.0282	0.0288	0.0285	0.0394	0.0388	0.0391
9	0.028	0.027	0.028	0.039	0.038	0.039	32	0.0246	0.0248	0.0247	0.0332	0.0327	0.0330
10	0.027	0.028	0.027	0.037	0.038	0.037	33	0.0253	0.0246	0.0250	0.0309	0.0326	0.0318
11	0.026	0.026	0.026	0.036	0.035	0.036	34	0.0225	0.0225	0.0225	0.0296	0.0297	0.0297
12	0.023	0.024	0.024	0.032	0.033	0.033	35	0.0255	0.0257	0.0256	0.0355	0.0343	0.0349
13	0.024	0.023	0.024	0.031	0.035	0.033	36	0.0216	0.0213	0.0215	0.0295	0.0291	0.0293
14	0.025	0.025	0.025	0.033	0.033	0.033	37	0.0252	0.0241	0.0247	0.0352	0.0350	0.0351
15	0.019	0.022	0.021	0.026	0.029	0.028	38	0.0250	0.0249	0.0250	0.0340	0.0347	0.0344
16	0.023	0.023	0.023	0.033	0.030	0.032	39	0.025	0.026	0.026	0.035	0.035	0.035
17	0.025	0.024	0.025	0.033	0.033	0.033	40	0.0226	0.0228	0.0227	0.0305	0.0304	0.0305
18	0.023	0.022	0.023	0.032	0.031	0.032	41	0.0262	0.0267	0.0265	0.0355	0.0350	0.0353
19	0.024	0.024	0.024	0.033	0.033	0.033	42	0.0230	0.0230	0.0230	0.0322	0.0322	0.0322
20	0.024	0.025	0.025	0.033	0.033	0.033	43	0.022	0.025	0.024	0.029	0.033	0.031
21	0.023	0.024	0.024	0.031	0.033	0.032	44	0.0237	0.0240	0.0239	0.0314	0.0323	0.0319
22	0.026	0.027	0.027	0.036	0.038	0.037	45	0.025	0.026	0.026	0.034	0.034	0.034
23	0.023	0.025	0.024	0.032	0.034	0.033	46	0.0251	0.0239	0.0245	0.0341	0.0331	0.0336

なお、報告値は桁数の調整は行わず、報告いただいたままの値を掲載した。

## 6. 統計的な検討

埼環協及び、神環協のデータを併せて検討を行った。

基本的な統計量を表-6 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た分散分析表を表-7 に、頻度分布図 (ヒストグラム) を図-1、図-2 に示す。

メジアンは、試料 A が 0.0245 mg/L、試料 B が 0.0330 mg/L で試料期待値に概ね近似していた。

分散分析表より室内精度 (併行精度) は試料 A が RSD 3.2%、試料 B が RSD 3.1%、室間精度 (再現精度) は試料 A が RSD 9.9%、試料 B が RSD 9.9% であり概ね良好であった。また、Grubbs の方法により外れ値の検定をしたところ、危険率 5% で試料 A の 1 データ (No. 3) が棄却と判定された (表-8 参照)。

試料 A、試料 B の各 z スコアを表-9 に示す。試料 A では z スコア ±2 以上が 6 データあり、そのうち 2 データが z スコア ±3 を超過した。試料 B では z スコア ±2 以上が 6 データ、そのうち 2 データが z スコア ±3 を超過した。

表-6 基本的な統計量

基本統計量表(全データ)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	46	46	メジアン	0.0407	0.0063
平均値	$\bar{x}$	0.0241	0.0329	第1四分位	0.0386	0.0057
最大値	max	0.0285	0.0391	第3四分位	0.0428	0.0067
最小値	min	0.0170	0.0235	IQR	0.0042	0.0011
範囲	R	0.0115	0.0156	IQR×0.7413	0.0031	0.0008
標準偏差	s	0.0023	0.0032			
変動係数	RSD%	9.60	9.65			
中央値(メジアン)	$\bar{x}$	0.0245	0.0330			
第1四分位数	Q1	0.0230	0.0315			
第3四分位数	Q3	0.0255	0.0350			
四分位数範囲	IQR	0.0025	0.0035			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.0019	0.0026			
ロバストな変動係数		7.56	7.86			
平方和	S	0.000241	0.000452			
分散	V	0.000005	0.000010			

表-7 分散分析表 (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	0.000482	45	0.000011	18.50	**	3.293E-18
残差	0.000027	46	0.000001			
合計	0.000509	91				

平均値	$\bar{x}$	0.0241	RSD%
併行精度	$\sigma_w$	0.0008	3.2
再現精度	$\sigma_L$	0.0024	9.9
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.0021	
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	0.0066	

$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

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	0.000905	45	0.000020	19.37	**	1.265E-18
残差	0.000048	46	0.000001			
合計	0.000952	91				

平均値	$\bar{x}$	0.0329	RSD%
併行精度	$\sigma_w$	0.0010	3.1
再現精度	$\sigma_L$	0.0033	9.9
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.0028	
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	0.0090	

$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

データ区間	頻度	相対度数(%)
0.015以上～0.017未満	1	2.2
0.017以上～0.019未満	1	2.2
0.019以上～0.021未満	3	6.5
0.021以上～0.023未満	8	17.4
0.023以上～0.025未満	19	41.3
0.025以上～0.027未満	11	23.9
0.027以上～0.029未満	3	6.5
0.029以上～0.031未満	0	0.0
0.031以上～0.033未満	0	0.0
	46	100.0

中央値	0.025
Z= 3	0.030
Z=-3	0.019

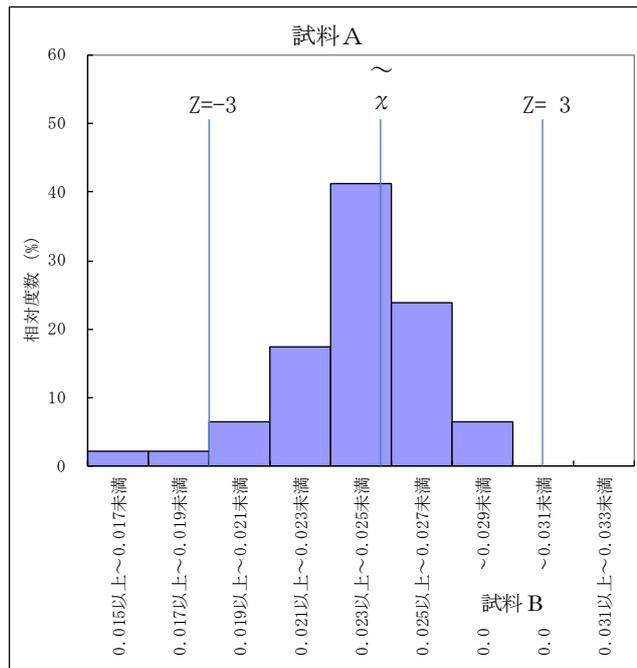


図-1 A試料の頻度分布

データ区間	頻度	相対度数(%)
0.022以上～0.024未満	1	2.2
0.024以上～0.026未満	1	2.2
0.026以上～0.028未満	2	4.3
0.028以上～0.03未満	2	4.3
0.03以上～0.032未満	10	21.7
0.032以上～0.034未満	14	30.4
0.034以上～0.036未満	11	23.9
0.036以上～0.038未満	3	6.5
0.038以上～0.04未満	2	4.3
0.04以上～0.042未満	0	0.0
	46	100.0

中央値	0.033
Z= 3	0.041
Z=-3	0.025

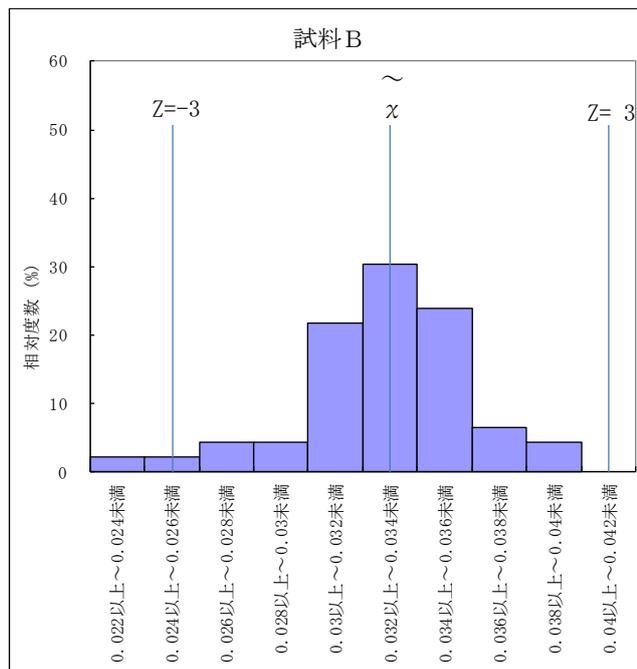


図-2 B試料の頻度分布

表-8 Grubbs の外れ値の検定結果

No.	標準化係数		No.	標準化係数		No.	標準化係数	
	A試料	B試料		A試料	B試料		A試料	B試料
1	-1.563	-1.846	17	0.165	0.047	33	0.360	-0.348
2	0.597	0.678	18	-0.699	-0.427	34	-0.699	-1.010
3	-3.075	-2.950	19	-0.051	0.047	35	0.640	0.646
4	-0.483	-0.584	20	0.165	0.047	36	-1.152	-1.120
5	0.165	0.678	21	-0.267	-0.269	37	0.230	0.709
6	-1.779	-0.742	22	1.029	1.308	38	0.360	0.472
7	0.597	0.678	23	-0.051	0.047	39	0.597	0.678
8	0.813	0.678	24	1.029	0.678	40	-0.612	-0.758
9	1.461	1.782	25	0.381	0.362	41	1.008	0.756
10	1.418	1.435	26	-2.643	-2.635	42	-0.483	-0.206
11	0.813	0.835	27	-0.591	-0.537	43	-0.180	-0.553
12	-0.267	-0.111	28	1.224	1.308	44	-0.116	-0.316
13	-0.267	0.047	29	0.360	-0.095	45	0.597	0.362
14	0.381	0.047	30	0.316	0.062	46	0.165	0.236
15	-1.563	-1.688	31	1.893	1.971	X		
16	-0.483	-0.427	32	0.252	0.031			
Grubbsの表より、n=46、±2.924超過で棄却（危険率5%）								
☆危険率5%で棄却データあり（A試料1、B試料0）								

表-9 z スコア

No.	z スコア		No.	z スコア		No.	z スコア	
	試料A	試料B		試料A	試料B		試料A	試料B
1	-2.158	-2.313	17	0.000	0.000	33	0.243	-0.482
2	0.540	0.771	18	-1.079	-0.578	34	-1.079	-1.291
3	-4.047	-3.662	19	-0.270	0.000	35	0.594	0.732
4	-0.809	-0.771	20	0.000	0.000	36	-1.646	-1.426
5	0.000	0.771	21	-0.540	-0.385	37	0.081	0.809
6	-2.428	-0.964	22	1.079	1.542	38	0.243	0.520
7	0.540	0.771	23	-0.270	0.000	39	0.540	0.771
8	0.809	0.771	24	1.079	0.771	40	-0.971	-0.983
9	1.619	2.120	25	0.270	0.385	41	1.052	0.867
10	1.565	1.696	26	-3.507	-3.276	42	-0.809	-0.308
11	0.809	0.964	27	-0.944	-0.713	43	-0.432	-0.732
12	-0.540	-0.193	28	1.322	1.542	44	-0.351	-0.443
13	-0.540	0.000	29	0.243	-0.173	45	0.540	0.385
14	0.270	0.000	30	0.189	0.019	46	0.000	0.231
15	-2.158	-2.120	31	2.158	2.351	X		
16	-0.809	-0.578	32	0.108	-0.019			
2 <   z   ≤ 3 : 試料Aで4データ、試料Bで4データ								
z   > 3 : 試料Aで2データ、試料Bで2データ								

複合評価図を図-3 に示す。

なお、回帰式は、(試料Bの値) = 1.313 × (試料Aの値) + 0.0012 (r = 0.958) となった。

また、参考として複合評価図の各区画の意味を（一社）日本環境測定分析協会の技能試験解説より引用し、表 10 に添付した。

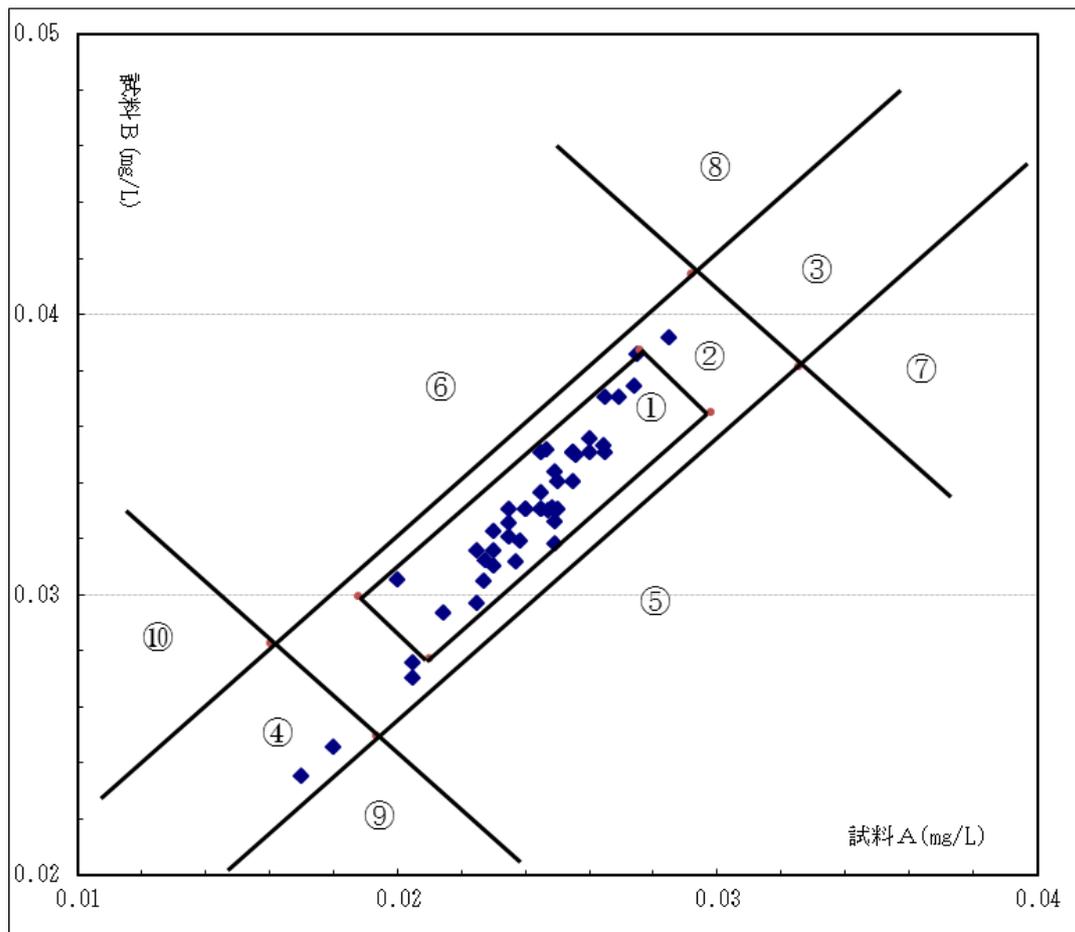


図-3 複合評価図

表-10 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
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

得られたメジアン値を調整期待濃度と比較すると、試料 A で-2%、試料 B で-5.7%と、低めの値となっており、塩濃度の高さが影響している可能性が有る。外れ値は A 試料の 1 件のみと判定されたが、ばらつきをみると試料 A、B で差は見られない。

複合評価図からは、大部分の機関においてかたより、ばらつきともないと評価され、残りは、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、或いは小さい方にかたよりがあるが、ばらつきは小さいと評価された。複合評価図の位置について、試験所内の軸については参考程度と捉えていただきたい。

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。  
以下にその内容を示す。

### ①分析日による分布（図-4）

分析は 10/15～10/29 の期間に多く行われていたが、それ以降に分析した期間も相当数有り、試料到着直後から報告締め切り間際まで、まんべんなくデータが存在している。  
この結果から、分析日による明確な傾向は見られなかった。

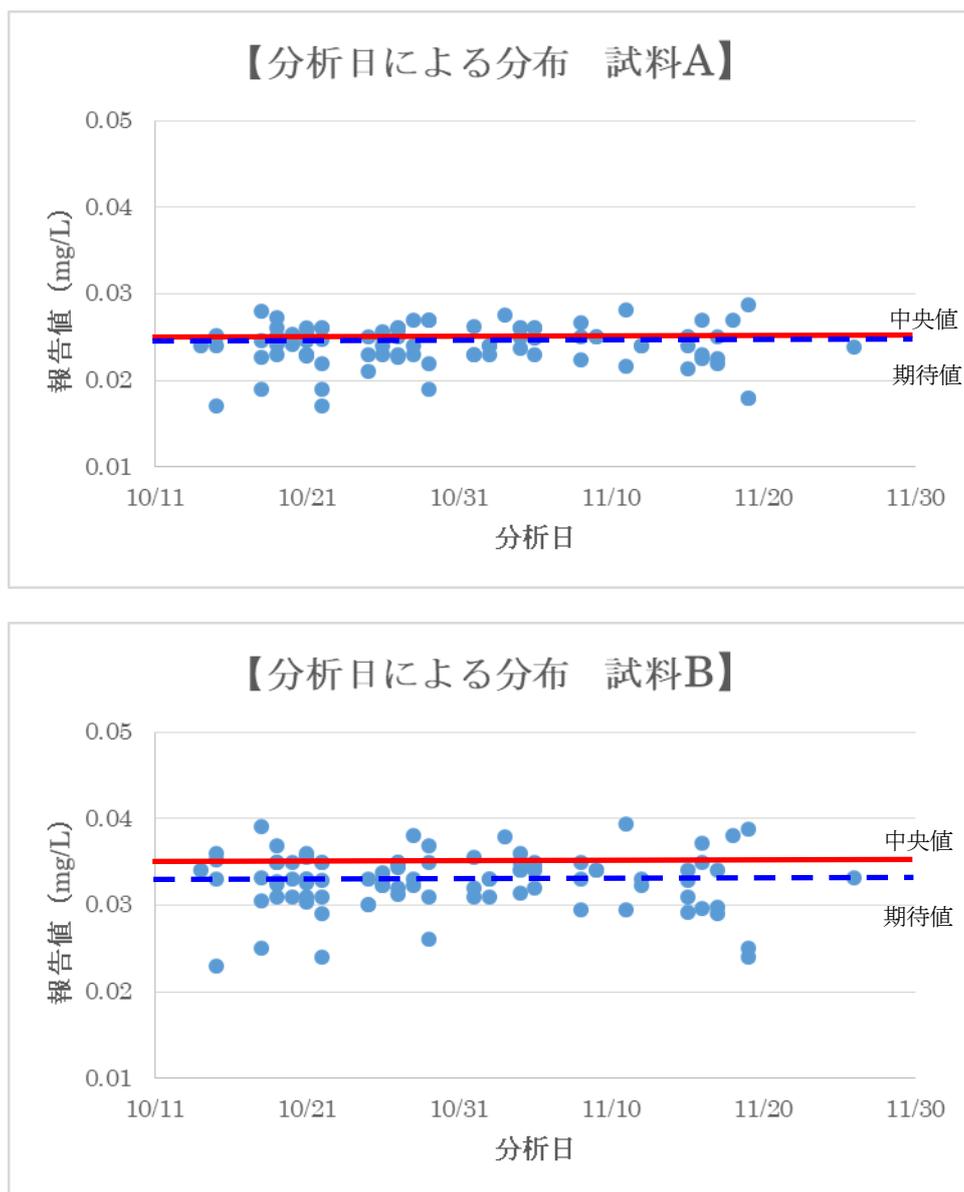


図-4 分析日による分布

②経験年数による分布 (図-5)

試験者の経験年数は、1年から34年で、10年以内の経験年数が多く見られた。試料A、B共に経験年数による明確な傾向は見られなかった。

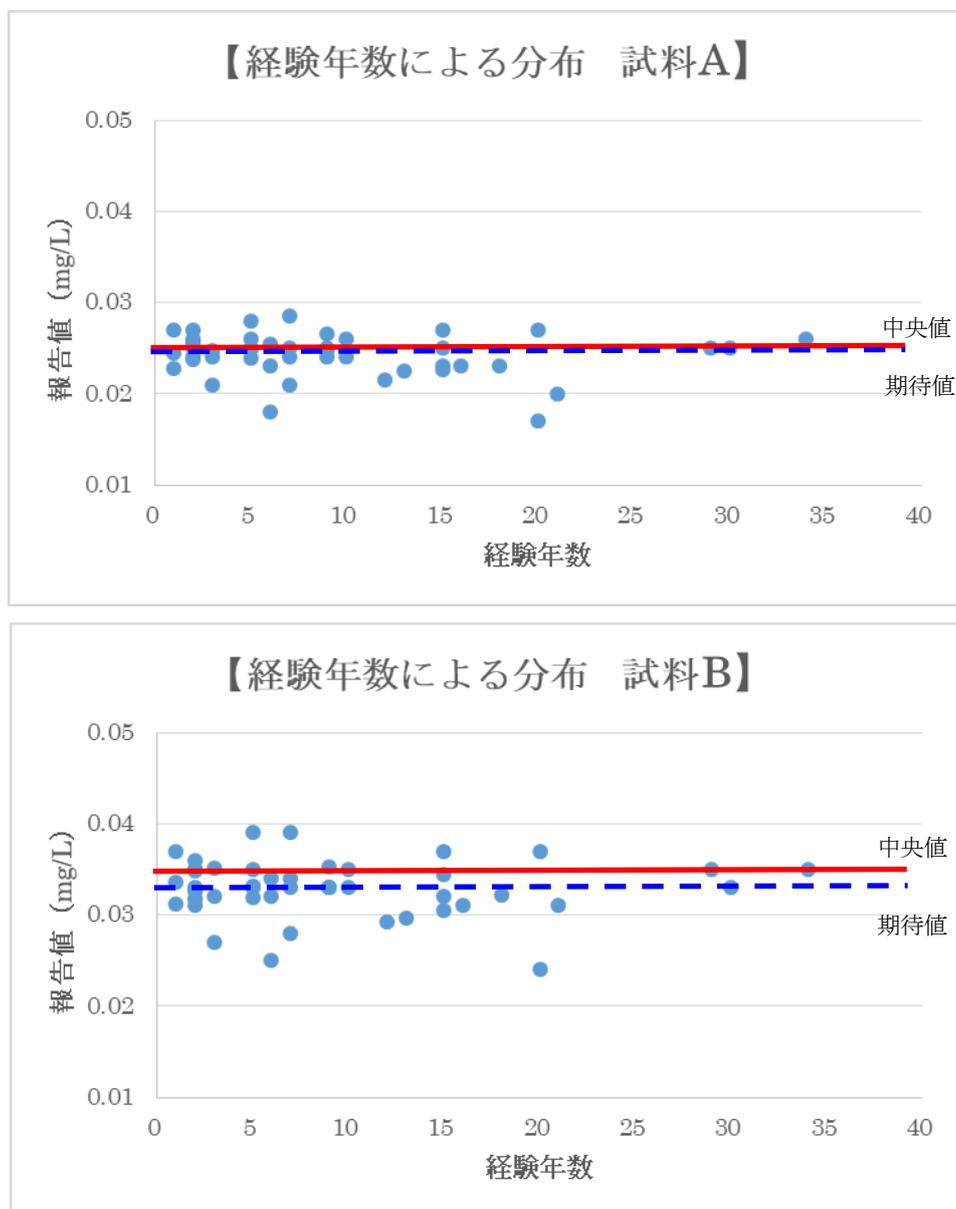


図-5 経験年数による分布

③分析方法による分布 (図-6)

46 機関中最も多い 26 機関 (約 57%) が ICP 質量分析法を採用していた。次いで 13 機関 (約 28%) が ICP 発光分光分析法、4 機関 (約 9%) がフレーム原子吸光分析法、3 機関 (約 7%) が電気加熱原子吸光法を採用していた。報告値のばらつきは ICP 質量分析法よりも ICP 発光分光分析法の方がやや大きく見える結果となった。ICP 質量分析法を採用している機関は、検量線の種類に内標準法または標準添加法を採用しており、マトリクスの影響が抑えられていると見られる。ICP 発光分光分析法は絶対検量線法を採用している機関が多く、これがマトリクスの影響を受けて低い分布に広がっている要因と考えられる。電気加熱原子吸光法は低めに分布しているが、データが少ないため、あくまでも傾向としての報告に留めたい。

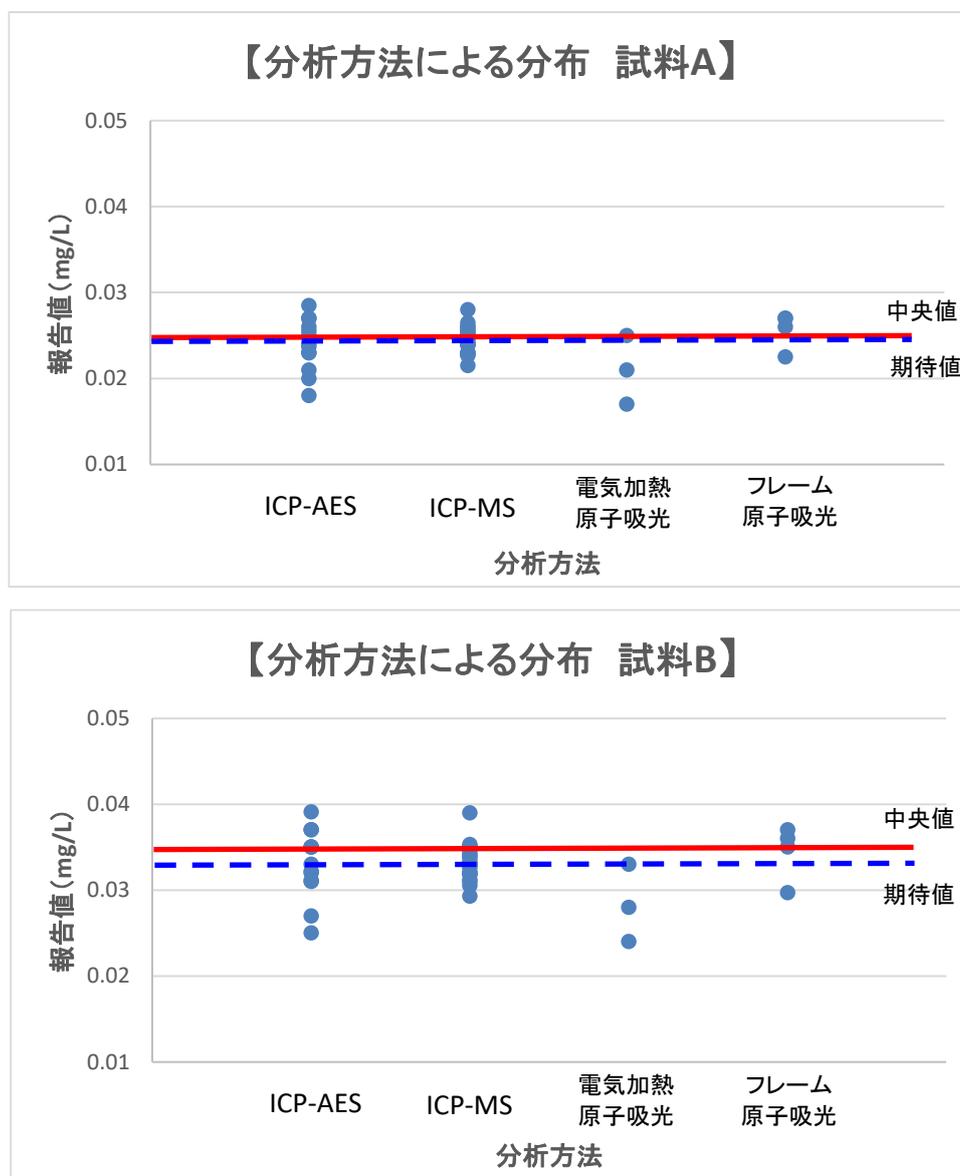


図-6 分析方法による分布

#### ④前処理操作の有無による分布 (図-7)

46 機関中 30 機関 (約 65%) が前処理操作有り、16 機関 (約 35%) が前処理操作無しを採用していた。ばらつきは前処理操作無しの方がやや大きく見える結果となった。

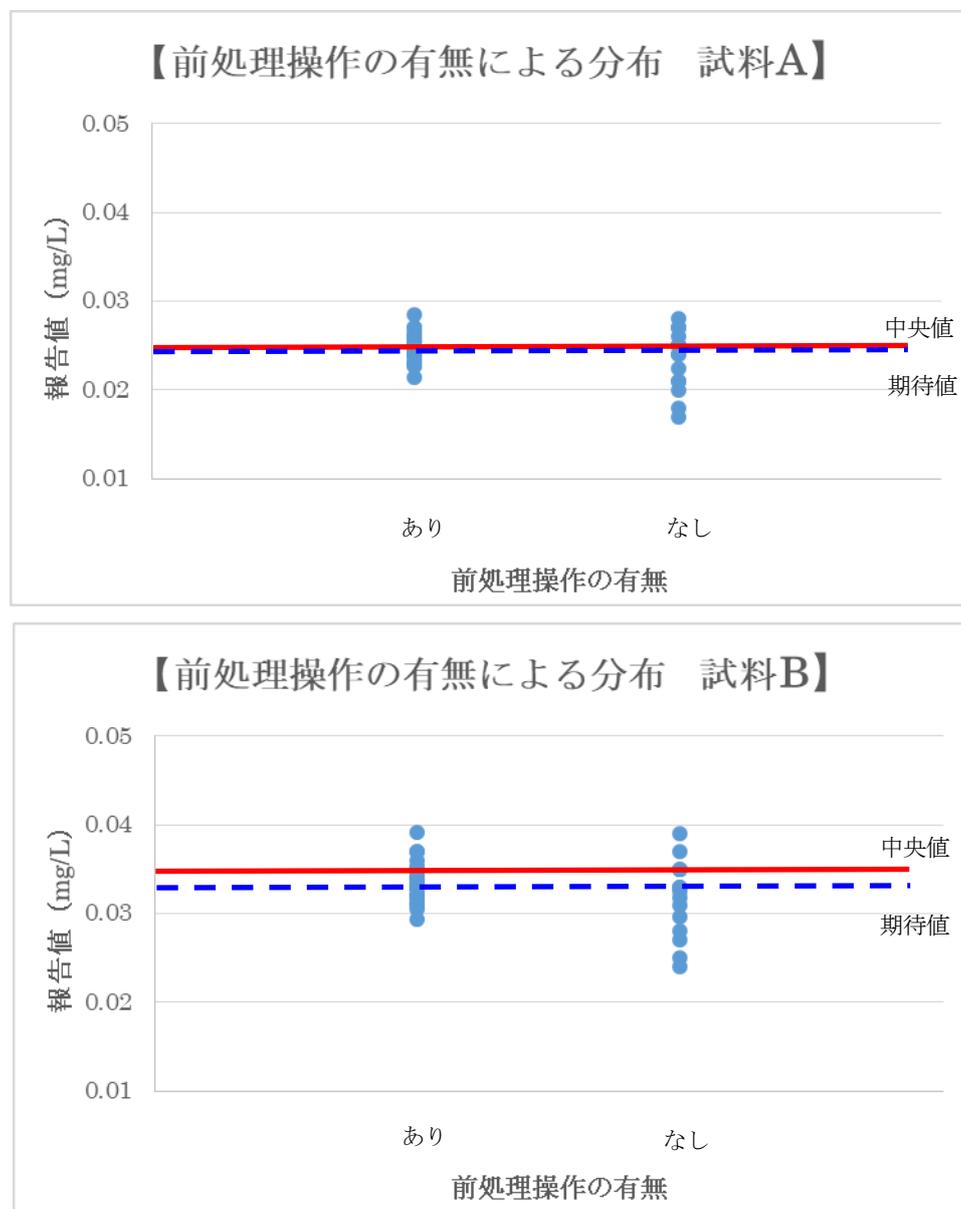


図-7 前処理操作の有無による分布

⑤分離操作の有無による分布（図-8）

46 機関中 32 機関（約 70%）が分離操作無し、7 機関（約 15%）が分離操作有りを採用していた。ばらつきは分離操作無しの方がやや大きく見える結果となっているが、採用機関が多いためと思われる。

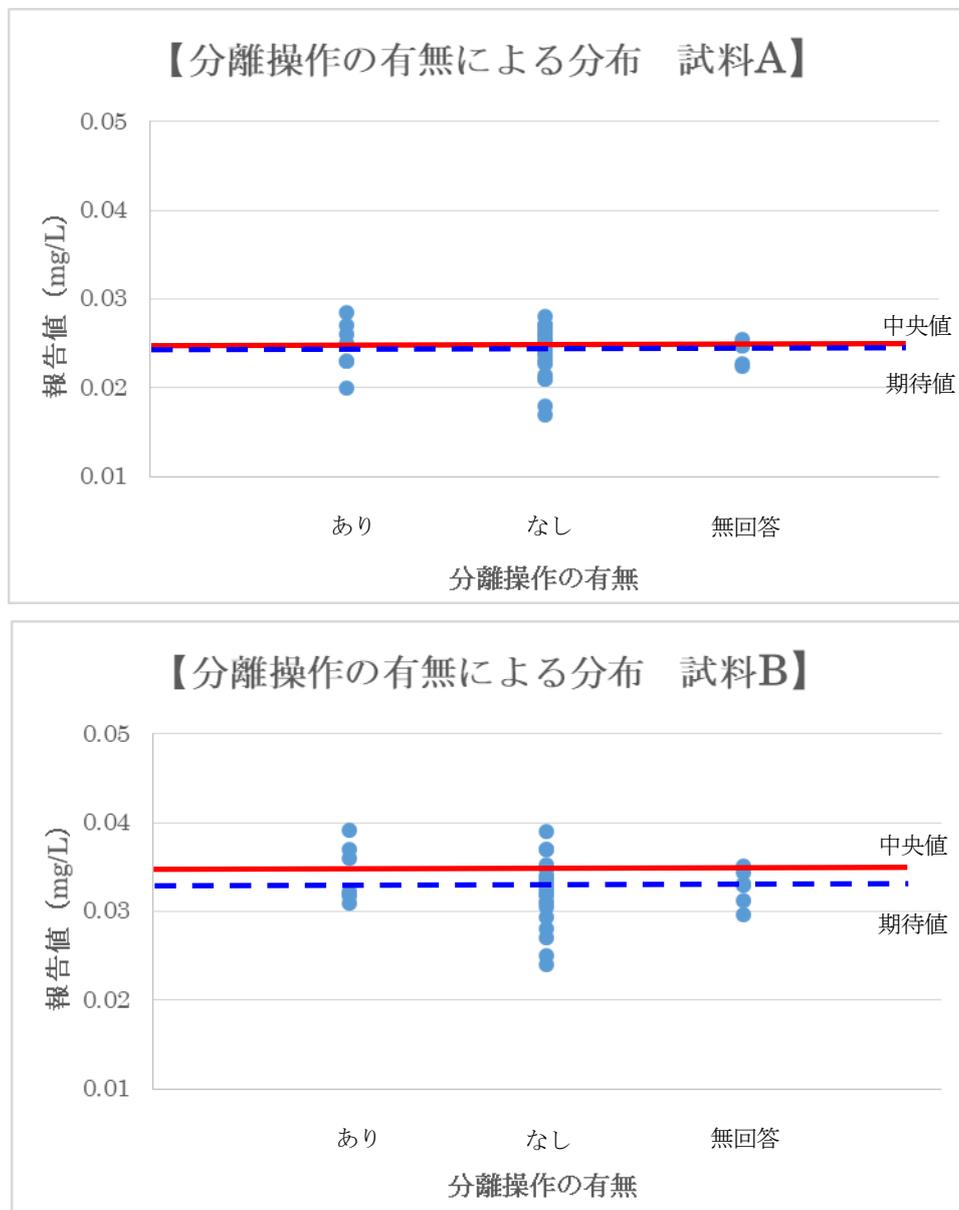


図-8 分離操作の有無による分布

⑥使用水による分布 (図-9)

使用水は4つに分類され、46機関中31機関(約67%)で、超純水が最も多く使用されていた。ばらつきは超純水がやや大きく見えるが、使用している機関が多かったためと考えられる。

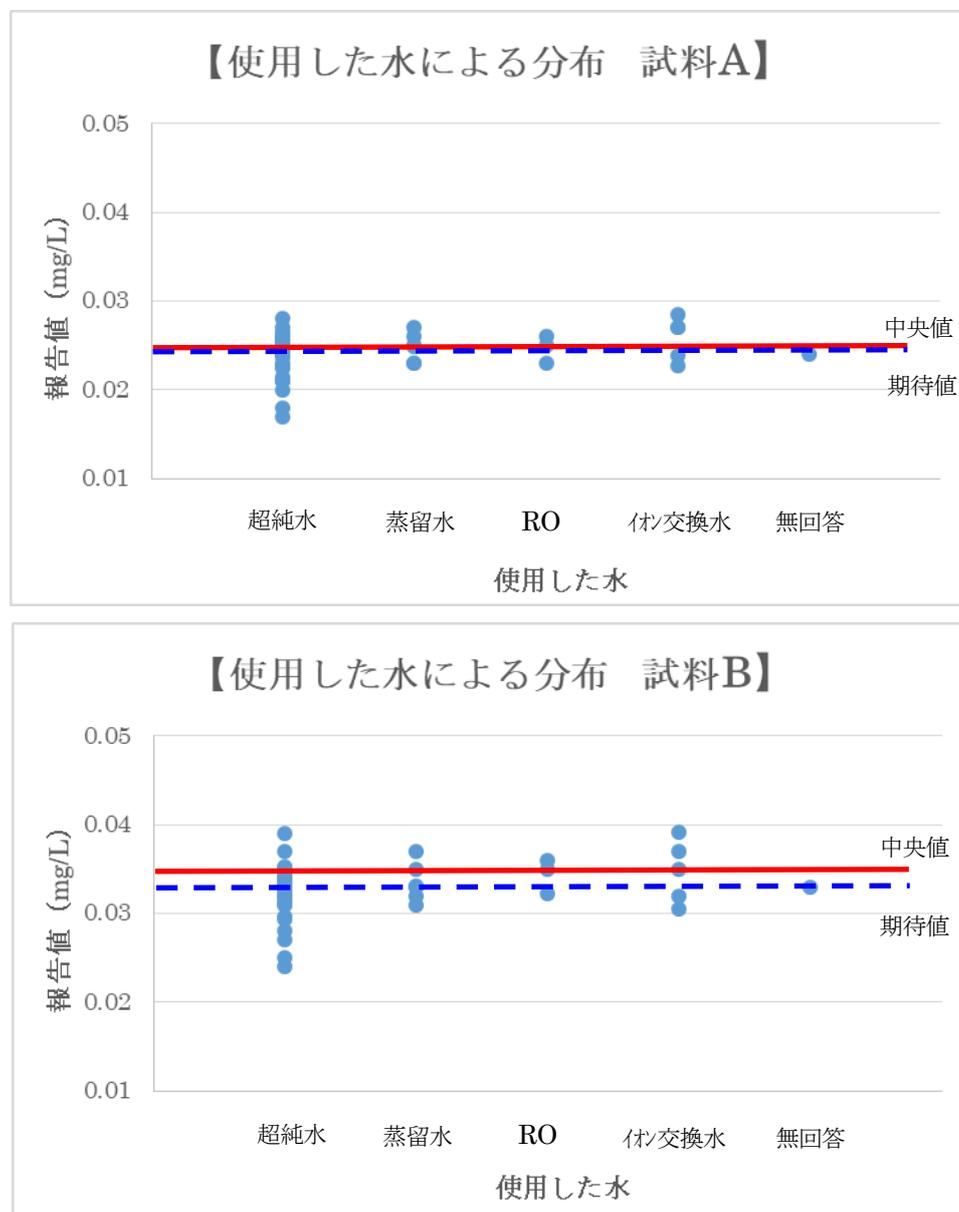


図-9 使用水による分布

⑦検量線の種類による分布 (図-10)

検量線の種類は3つに分類され、46機関中29機関(約63%)で内標準法が最も多く、次いで14機関(約30%)で絶対検量線法、3機関(約7%)で標準添加法を採用していた。絶対検量線法では塩濃度の影響を受けていると見られるが、分離操作を行った場合は影響を抑えられている機関も多い。

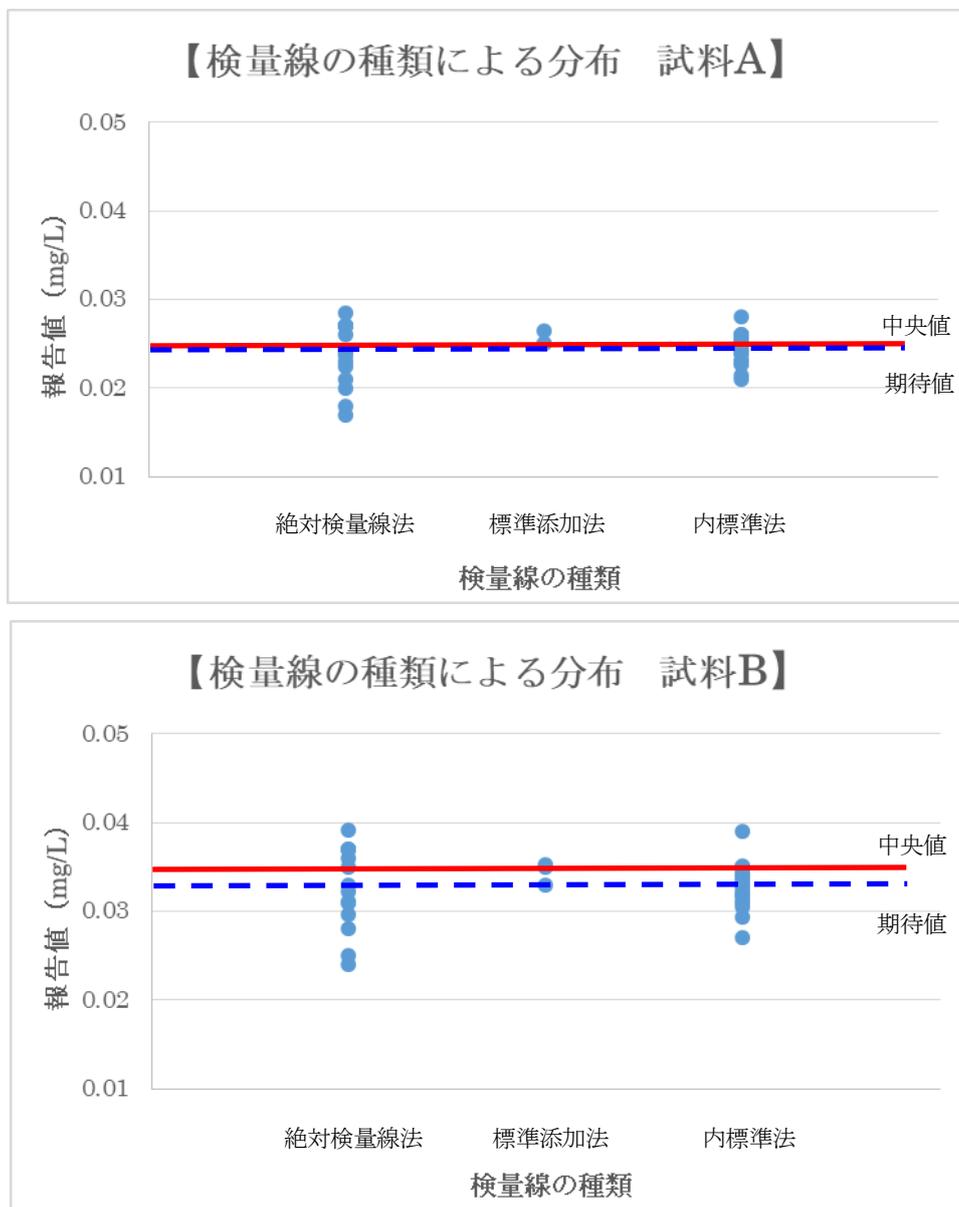


図-10 検量線の種類による分布

⑧検量線の点数による分布 (図-11)

検量線の点数 (ゼロ点を含む) は3 から 11 点の間でとられており、5 点が 46 機関中 14 機関 (約 30%) と最も多く、次いで6 点の 9 機関 (約 20%) であった。検量線の点数による明確な傾向は見られなかった。

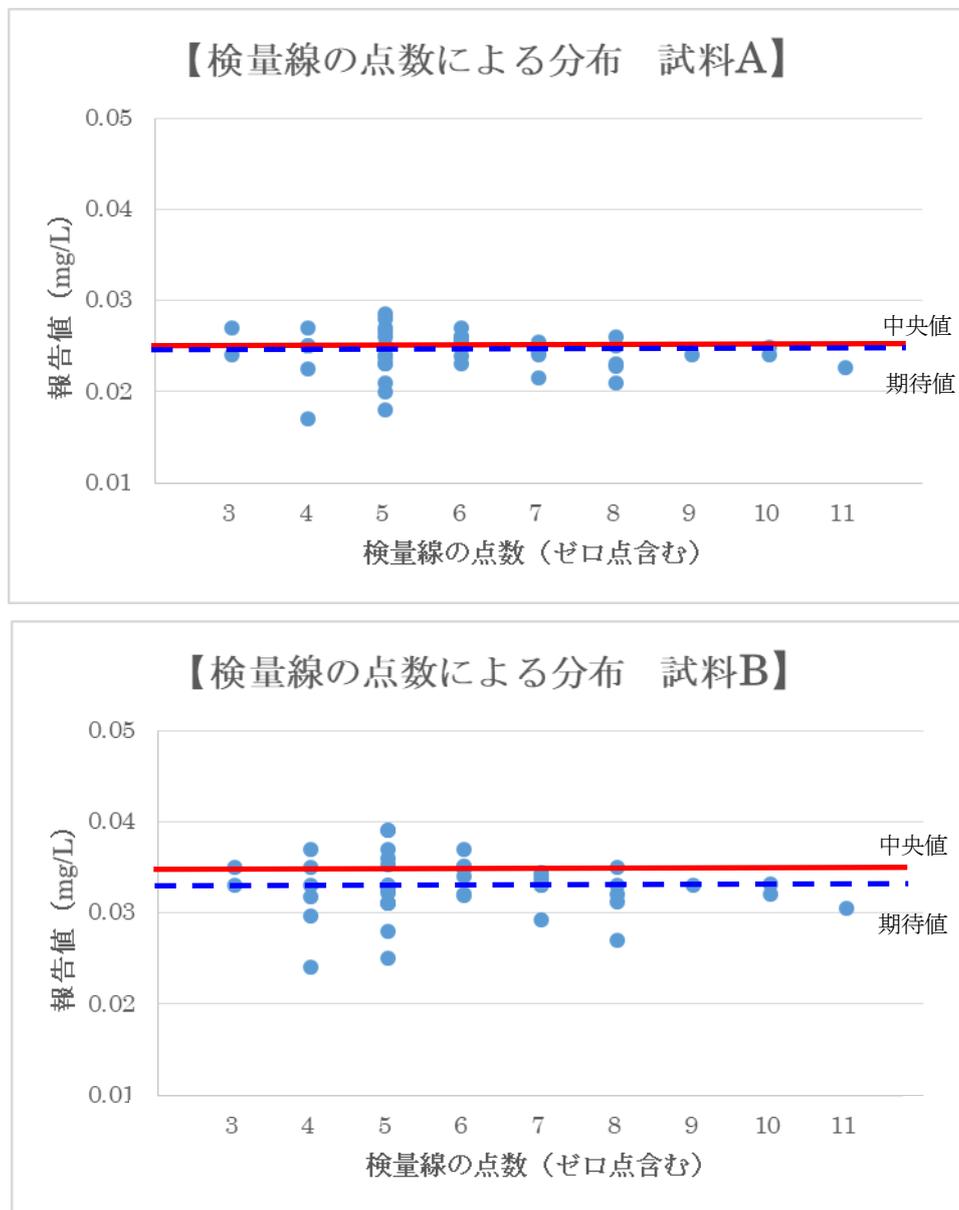


図-11 検量線の点数による分布

⑨ブランク操作の有無による分布 (図-12)

46 機関中 36 機関 (約 78%) でブランク操作を行っていた。アンケートにはブランク測定の有無及びブランク補正の有無についての設問があり、これらは必ずしも一致した回答では無かった。ブランク測定は行っているが、補正は行わなかったという回答があるということであり、ブランクの値を見てから補正の有無を判断していると思われる。本分布は、補正の有無にかかわらず、ブランク測定の有無での分布を示している。

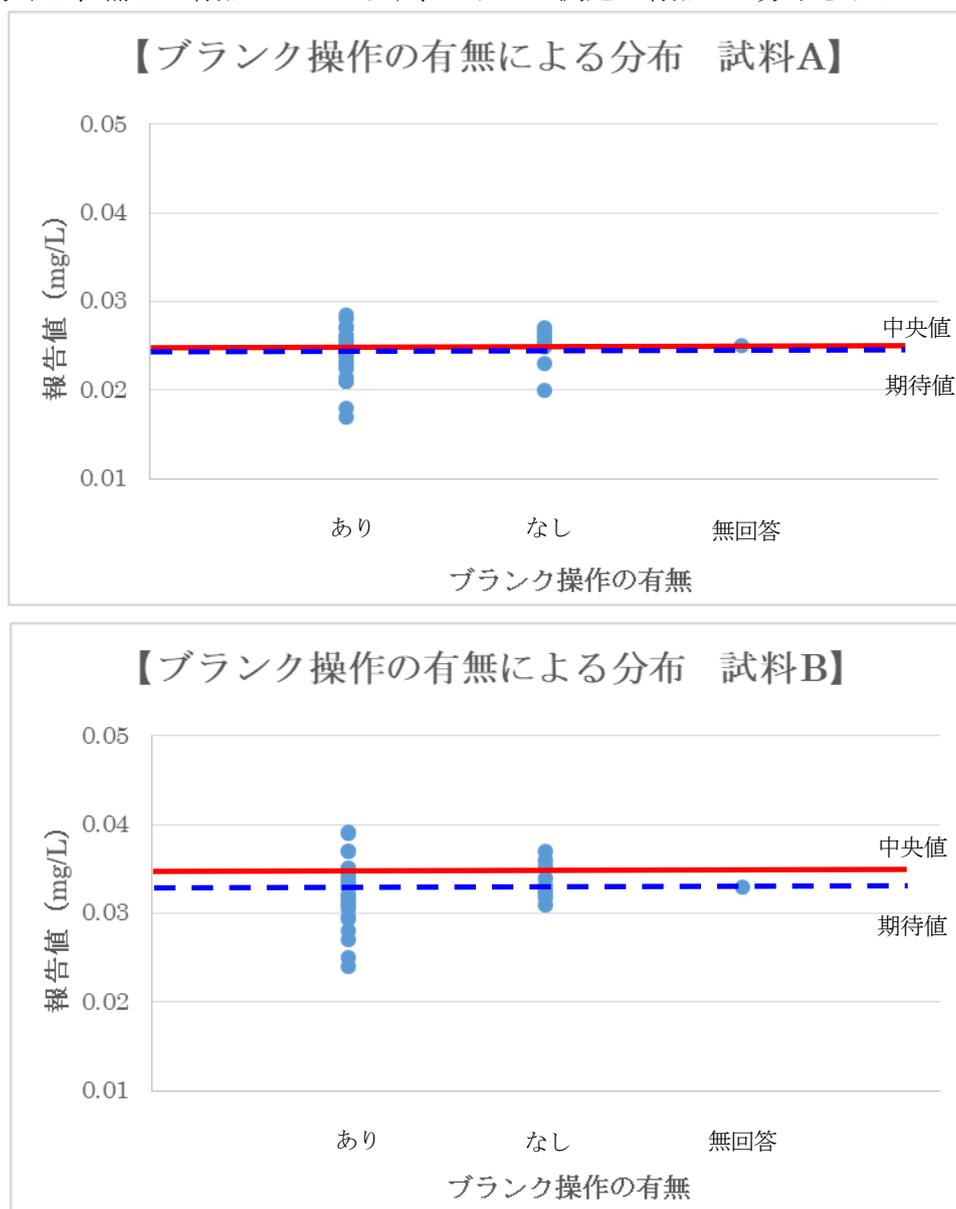


図-12 ブランク操作の有無による分布

⑩ブランク補正の有無による分布 (図-13)

46 機関中 29 機関 (約 63%) でブランク補正無し、16 機関 (約 35%) でブランク補正有りを採用していた。ばらつきは補正無しの方がやや大きく見えるが、採用機関が多いためと思われる。

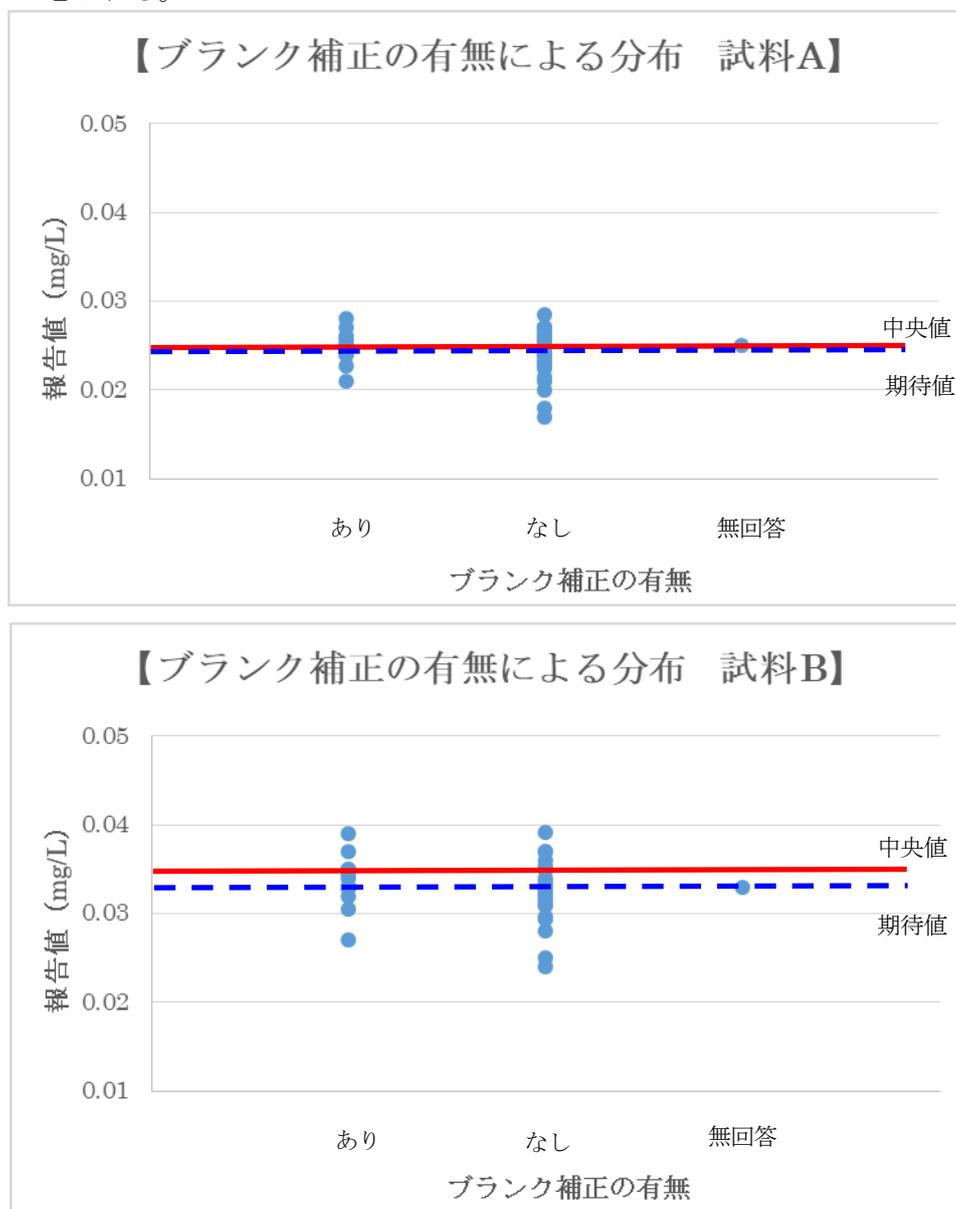


図-13 ブランク補正の有無による分布

## 8. まとめ

今回の共同実験には、埼環協、神環協合わせて 46 機関が参加した。試料 A の調整期待値 0.025mg/L に対して中央値 0.0245mg/L、試料 B の調整期待値 0.035mg/L に対して中央値 0.0330mg/L で、試料の均質安定性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 の 1 データが棄却された。

Z スコアでは±3 を超えたデータが試料 A、B ともに 2 データであり、ずれの大きいデータ（機関）については、1 回目と 2 回目の値は大きく異なっていないものの、いずれも試料 A、B 共に低めの傾向が見られた。

カドミウムの共同実験例としては、日本環境測定分析協会による技能試験にて過去 10 年間でも 5 回ほど実施されており（日環-67、79、88、97、107）、この時のロバストな変動係数は 4.7~8.2%であった。埼玉県環境計量協議会の共同実験で、前回カドミウムを取り上げたのは平成 24 年度であり、この時のロバストな変動係数は 4.2~5.8 であった。今回 7.6~7.9 と値が大きくなっているが、前回の試料は塩濃度の共存が 1000mg/L であるのに対して今回は 10000mg/L と、より濃度が高く難易度は上がっているものと思われる。

分析方法は ICP 質量分析法を採用している機関が、前回の共同実験時（38%）よりも増加し（57%）、低濃度領域の分析に ICP 質量分析装置が広く用いられるようになってきていると思われる。また ICP 質量分析法を採用した機関は、検量線の種類に内標準法あるいは標準添加法を採用しており、共存塩の影響が抑えられてばらつきが小さくなっていると見られる。塩濃度の影響を除くために分離操作を行うのも手段の一つであるが、今回の結果では分離操作を行い絶対検量線法で測定して期待値に近いデータが有る一方、期待値から離れたデータも有るため、分離操作自体の難しさ（慣れやコツ）もうかがえる。

### 【参考資料】

- 1) JIS 使い方シリーズ詳解 工場排水試験法（JIS K 0102 : 2019） 改訂 6 版  
一般財団法人 日本規格協会、
- 2) 一般社団法人 日本環境測定分析協会  
HP TOP→測定分析の信頼性→技能試験→技能試験結果の解説
- 3) 分析技術者のための統計的方法 第 2 版・改訂増補  
一般社団法人 日本環境測定分析協会