

令和6年度 水質分析精度管理調査解析結果 鉛（Pb）

埼玉県環境科学国際センター
水環境担当

測定方法の指定（設定値 Pb 0.020 mg/L）

項目	基準値	測定方法
公共用水域の水質の測定方法等		
カドミウム	0.003mg/L以下	日本産業規格 K0102（以下「規格」という。）55.2、55.3又は55.4に定める方法
鉛	0.01mg/L以下	規格54に定める方法
排水基準に係る検定方法（環境庁告示64号）		
カドミウム及びその化合物	カドミウムとして 0.03mg/L以下	規格55に定める方法（ただし、規格55・1に定める方法にあつては規格55の備考1に定める操作を行うものとする。）
鉛及びその化合物	鉛として 0.1mg/L以下	規格54に定める方法（ただし、規格54・1に定める方法にあつては規格54の備考1に定める操作を、規格54・3に定める方法にあつては規格52の備考9に定める操作を行うものとする。）

備考の説明

項目	規格	測定方法 日本産業規格 K0102 (「規格」)
カドミウム	規格55.2	電気加熱原子吸光法
	規格55.3	ICP発光分光分析法
	規格55.4	ICP質量分析法
(排水基準) カドミウム及 びその化合物	規格55 (規格55.1は備 考1準備操作)	フレイム原子吸光法 52.2備考4・有機溶媒抽出操作 備考5・有機溶媒抽出操作 備考6・キレート樹脂による分離濃縮法
鉛	規格 54	フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、 ICP発光分光分析法、ICP質量分析法
鉛及びその化 合物	規格54 (規格54.1は規 格54備考1、規格54.3 は規格52備考9の準備 操作)	52.2備考4・有機溶媒抽出操作 備考5・有機溶媒抽出操作 備考6・キレート樹脂による分離濃縮法 52.4備考9・超音波ネブライザー

試料の調製濃度

No.	名称	化学式	調製濃度
①	カドミウム標準液	$\text{Cd} \cdot \text{HNO}_3$	0.0040 mg/L (Cdとして)
②	鉛標準液	$\text{Pb} \cdot \text{HNO}_3$	0.020 mg/L (Pbとして)
③	硝酸		0.1 mol/L

• 鉛として**0.020** mg/Lの設定

検量線点数

0を除いた測定点数							
測定点数	3	4	5	6	7	8	計
機関数	3(1)	8	6	9	4	2	32

- 0を除いた測定点数は6点が9機関で最多、次いで4点が8機関だった。
- 外れ値を報告した機関はいずれも3点であった。

検量線濃度範囲（報告濃度単位：mg/L）

0.01-0.03、0.0001-0.005、0.0001-0.01、0.001-0.05、
0.003-0.3、0.0001-0.01、0.001-0.1、0.0002-0.01、
0.03-1、0.0005-0.05、0.001-0.1、0.001-0.1、0.001-0.1、
0.5-50、0.01-0.5、0.001-0.01、0.003-0.2、0.0001-
0.01、0.01-0.1、0.5-50、0.01-0.04、0.01-0.5、0.0001-
0.05、0.001-0.1、0.00003-0.003、0.001-0.1、0.001-
0.01、0.005-0.04、0.04-1、0.001-0.2、0.001-0.05

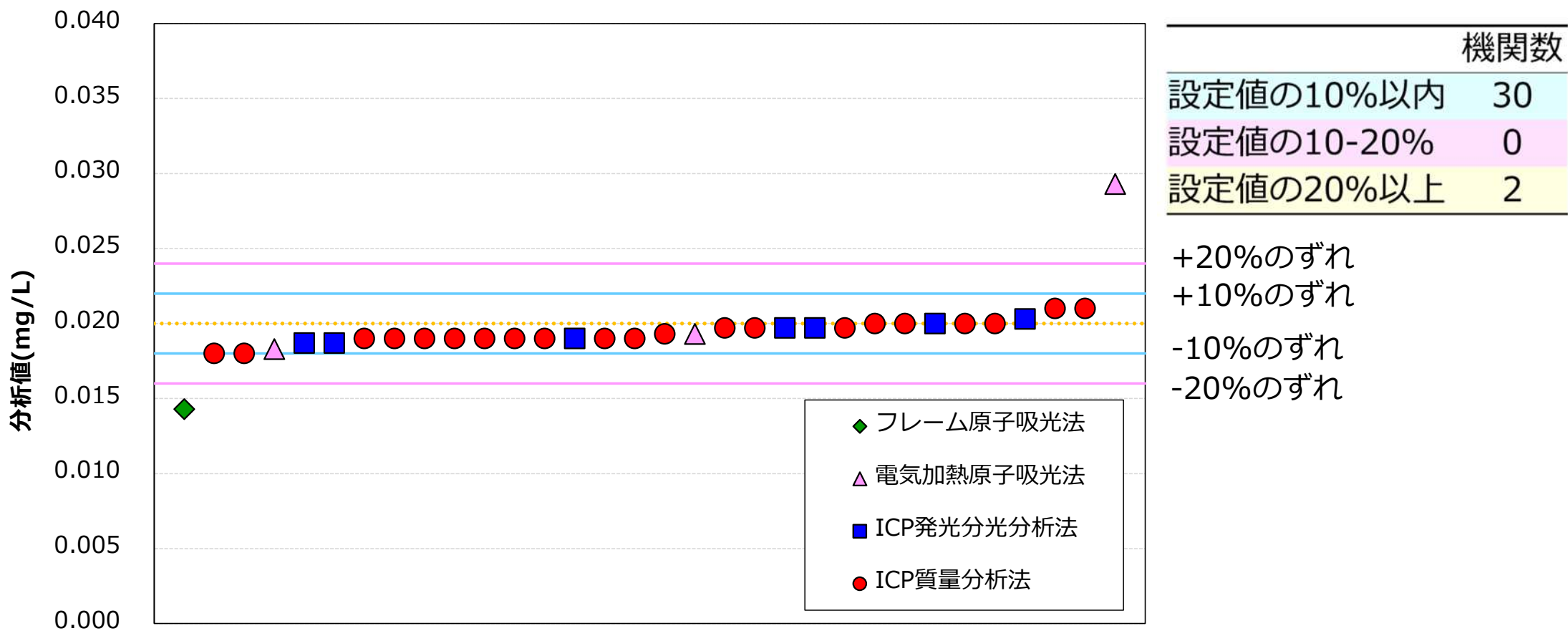
- 測定サンプルは、測定時の検量線濃度の範囲内であった
- 検量線の最大濃度と最小濃度の差は、最大500、最小3であった。
- 赤フォントは外れ値が報告された検量線の濃度範囲

分析結果：Zスコア

項目	参加 事業所数	平均値 (mg/L)	CV (%)	判定		
				$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$3 \leq Z $
鉛	32 (30)	0.0195 (0.0194)	0.109 (0.0381)	28	2	2

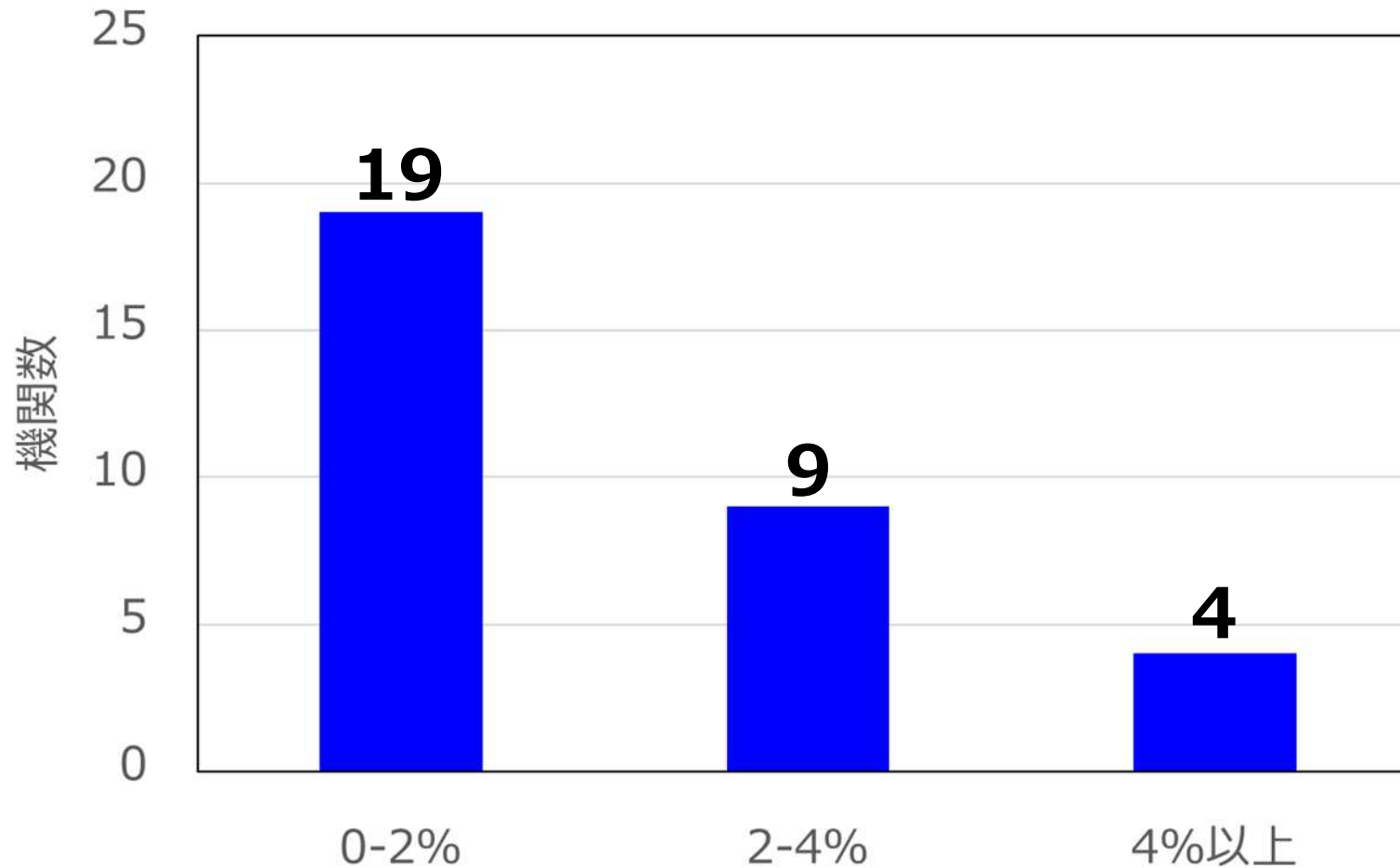
- 参加機関32
- Grubbsの棄却検定で2機関の結果が棄却
(理由：標準濃度の差異、感度不足)
- 平均値0.0195 (0.0194) mg/Lは調製濃度0.020mg/Lより低値 (97.5%)
- Zスコア2以上の機関は4機関、うち**3以上**の機関は**2**機関

分析結果：設定値からのずれ



設定値の10%以内の機関が大多数だった。

室内精度



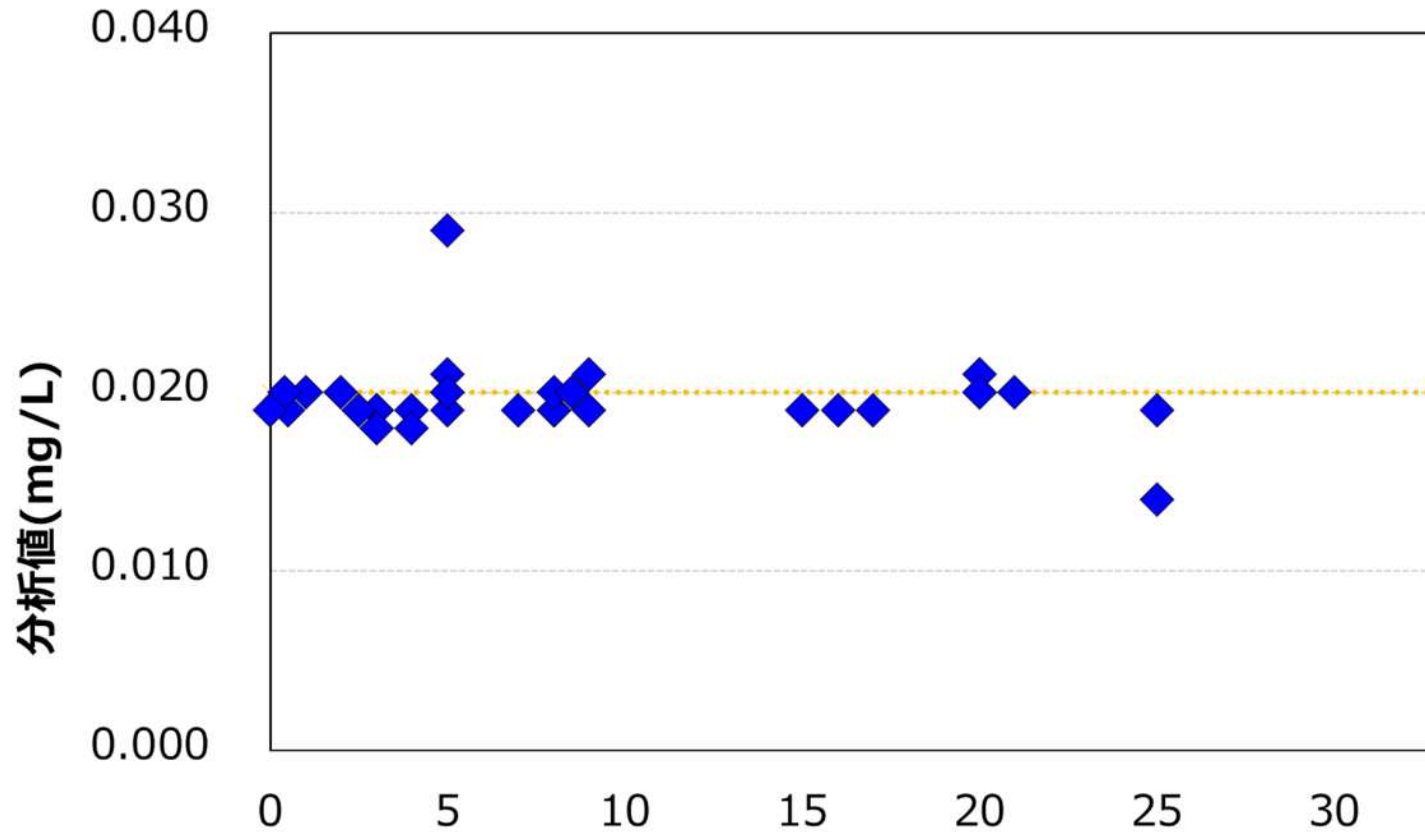
変動係数 (CV) は4%未満の機関が88%を占めた。

分析法の比較

	機関数	測定値平均値 (mg/L)	室内精度平均値 (%)	設定値10%以内の 機関数
フレイム原子吸光法	1 (一)	0.0143 (一)	1.969 (一)	0 (一)
電気加熱原子吸光法	3 (2)	0.0223 (0.0188)	1.953 (1.464)	2 (2)
ICP発光分光分析法	7	0.0194	0.418	7
ICP質量分析法	21	0.0194	1.947	21

- **ICP発光分光分析法とICP質量分析法を採用した機関から外れ値の報告は無かった。**
- **電気加熱原子吸光法ではバックグラウンド補正方法がD 2補正の機関から外れ値が報告された。**

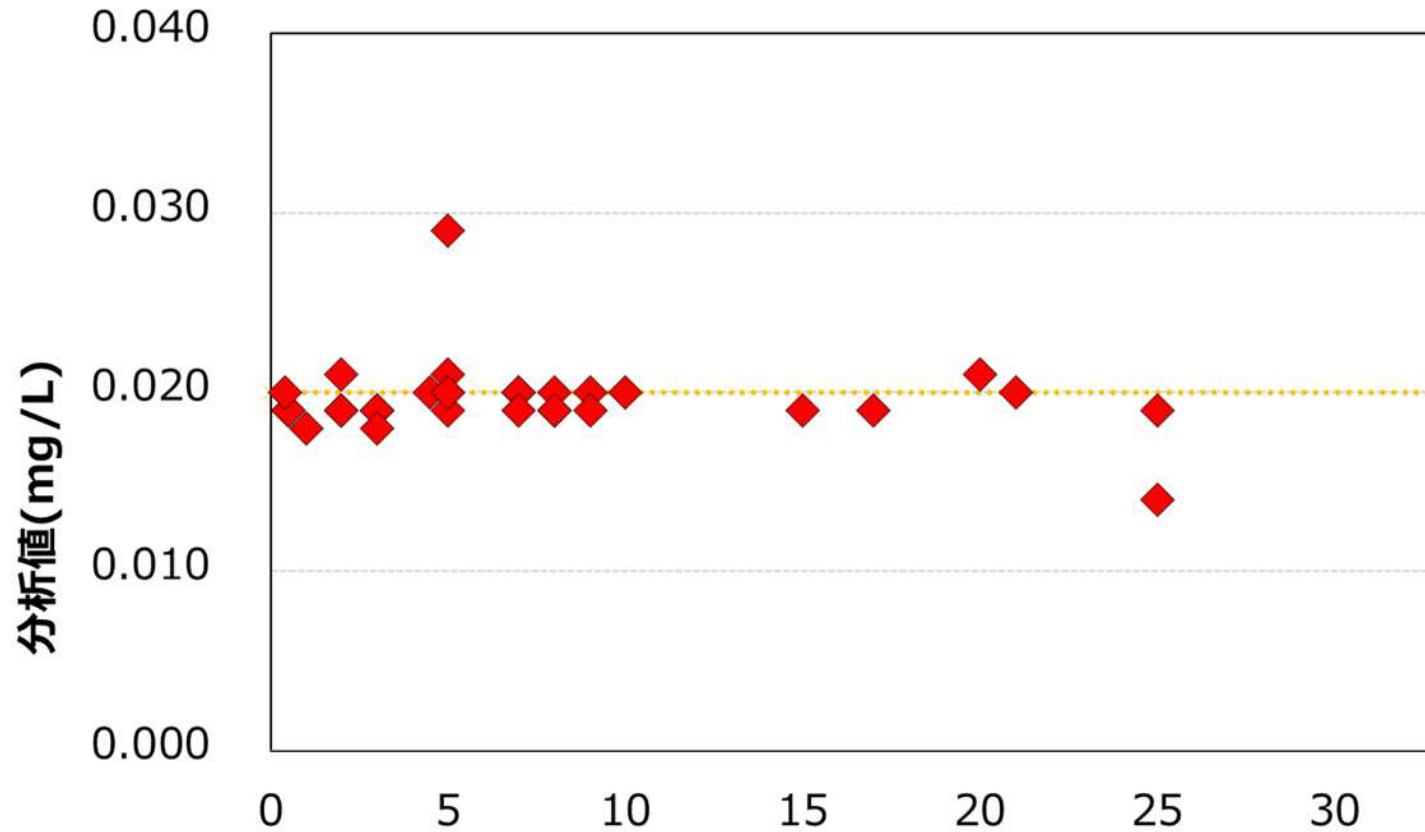
経験年数



工場排水等分析の経験年数

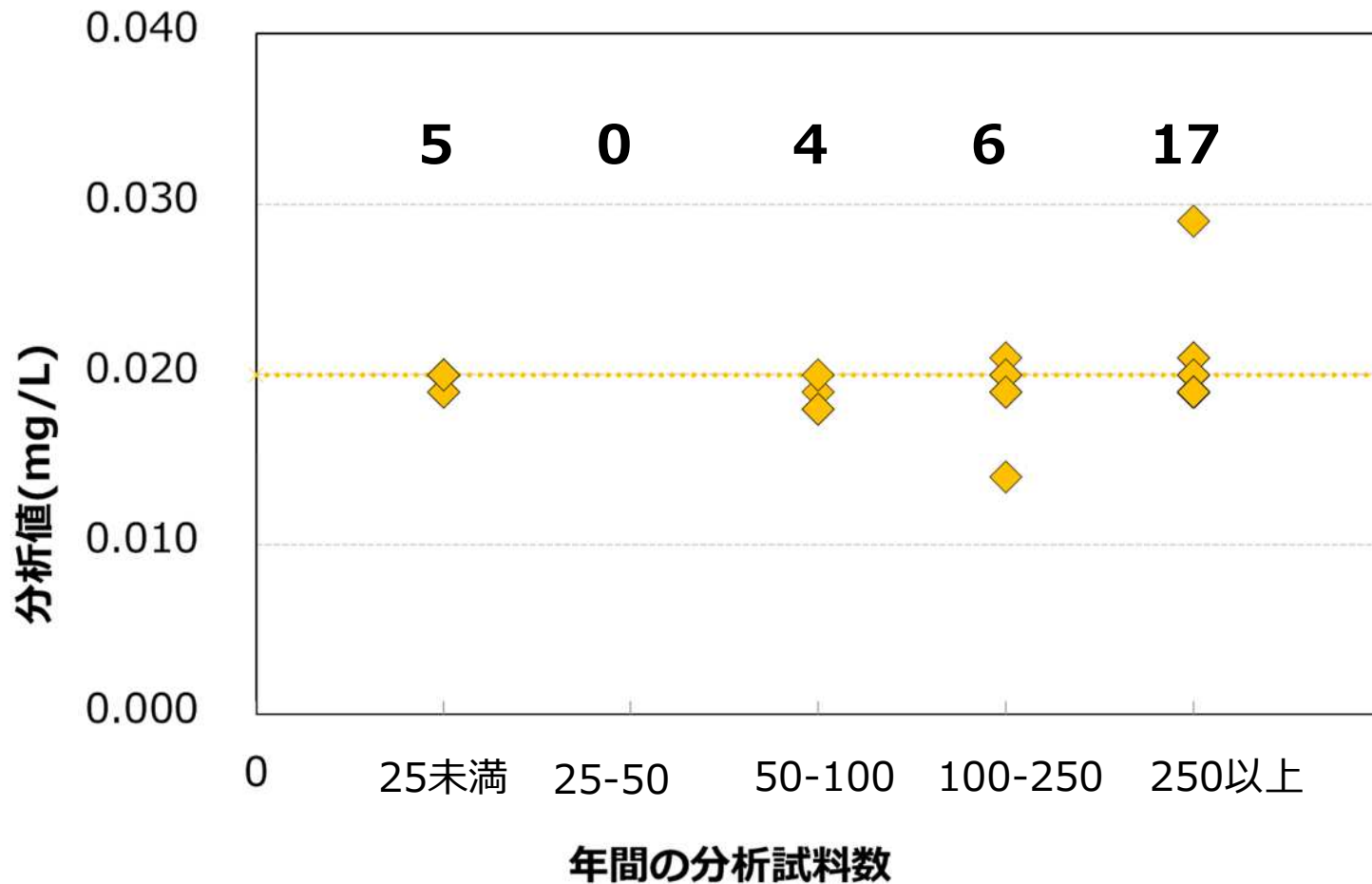
工場排水等の分析経験年数は1年未満から25年まで幅広い分布を示した。

経験年数



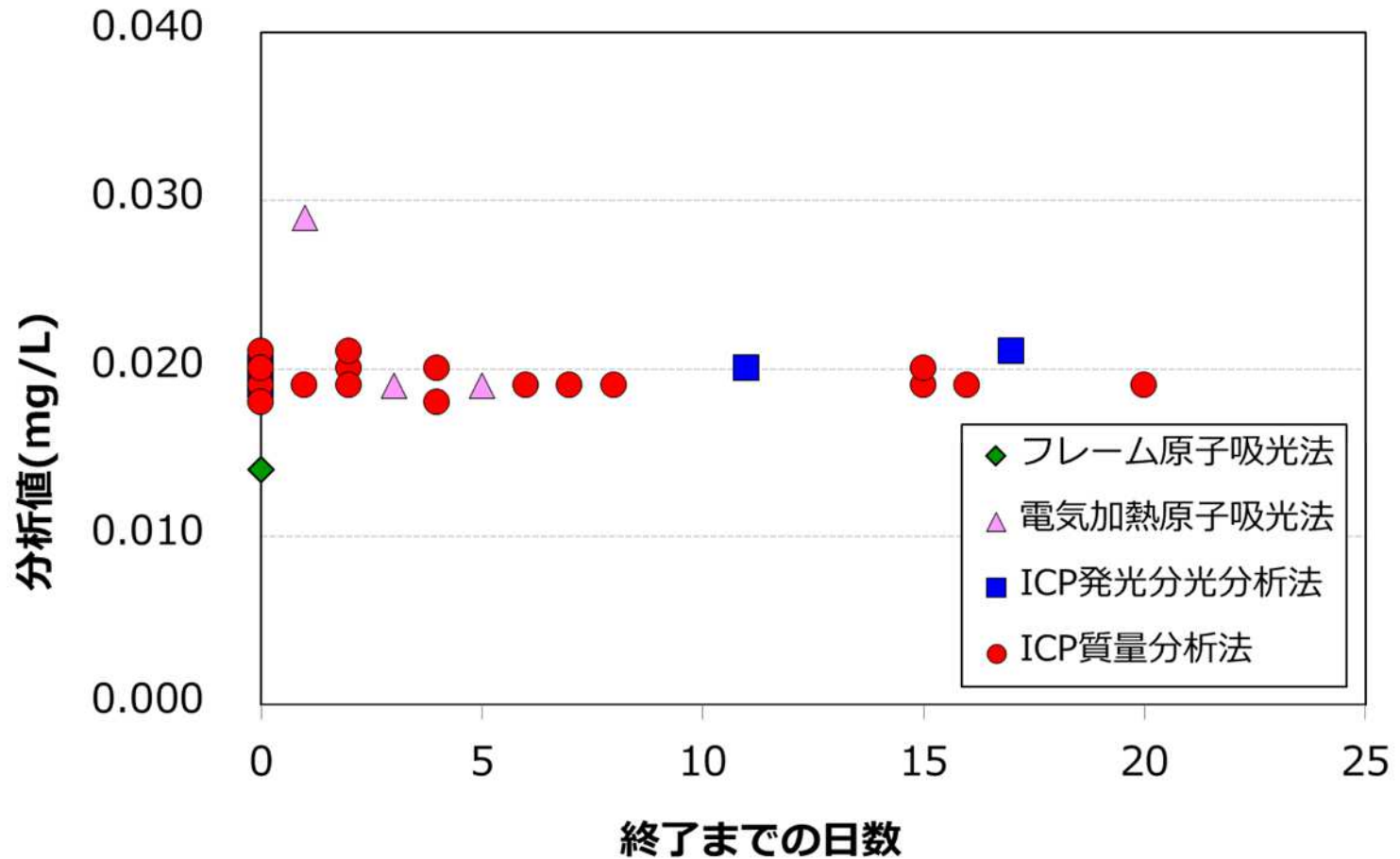
鉛分析の経験年数は1年未満から25年まで幅広い分布を示した。

年間の分析試料数



年間の分析試料数は250試料以上が53%を占めた。

分析終了までの日数



分析開始日に分析を終了した機関（14機関）から20日まで分布した。平均は4.3日であった。

機器のメーカー

<フレイム原子吸光法>

	機関数
島津製作所	1

<ICP発光分光分析法>

	機関数
サーモフィッシャー	3
島津製作所	3
パーキンエルマー	1

<電気加熱原子吸光法>

	機関数
島津製作所	1
日立	2

<ICP質量分析法>

	機関数
アジレント	16
サーモフィッシャー	4
パーキンエルマー	1

定量方法

ICP分光光度分析法
で定量した機関は外れ
値を出していない。

調査項目	選択肢	回答数
バックグラウンド補正	1.あり	6
	2.なし	1
超音波ネブライザー	1.あり	1
	2.なし	6
測定波長	220.3	2
	220.351	1
	220.353	4
内標準物質	1.イットリウム	3
	2.インジウム	0
	3.イッテルビウム	0
	4.その他	0
	5.使用しない	4
バックグラウンド補正	1.行う	4
	2.行わない	1
	未回答	2

定量方法

ICP質量分析法

で定量した機関は外
れ値を出していない。

調査項目	回答	回答数
質量電荷比 (m/z)	206	1
	208	20
コリジョン・リアクショ ンセル	1.行う	19
	2.行わない	2
反応ガスの使用	1.有り	18
	2.無	3
使用しているガス	ヘリウム	16
	アルゴン	2
	無回答	3
内標準物質	1.イットリウム	2
	2.インジウム	1
	3.イッテルビウム	0
	4.その他	18
その他	タリウム	12
	イリジウム	1
	ビスマス	4
	レニウム	1

内部精度管理

32機関中26機関が何らかの形で内部精度管理を実施しているとの回答を得た。

回答例：

- ☑一連の試料測定の前後に既知濃度の標準液を測定し、回収率が設定濃度の $\pm 10\%$ 以内であることを確認している。
- ☑毎回の測定時：QC測定の実施、報告下限値、相関係数の確認。
- ☑検量線の間濃度を試料10検体につき1回測定し、内部精度管理としています。
- ☑内部精度管理実施計画に則って、実施している。
→未実施の機関は、実施を検討していただきたい。

精度管理事業からの留意点

○分析方法について

- ・ Pbの精度管理は32機関の参加を得て実施した。参加機関は概ね正確に分析できていた（外れ値を報告した機関は2機関、全体の6.3%に相当）。
- ・ 今回の外れ値のうち、低い値（**0.014**mg/L）はフレイム原子吸光法であった。
- ・ 大きい値（**0.029**mg/L）は、電気加熱原子吸光法であった。バックグラウンド補正方法D2補正（ゼーマン補正2機関では、0.019mg/L及び0.019mg/L）であった。

○内部標準物質の使用について

- ・ ICP発光分光光度法及びICP質量分析法において、外れ値がなかった。内部標準物質を使用しない機関においても外れ値は見られなかった。
- ・ 一般に、内部標準物質の使用はマトリックスによる干渉の補正に有効である。

○希釈率及び検量線濃度範囲について

- ・ 対象物質濃度に合わせ、適切な検量線範囲で分析することが必要である。

まとめ

Pbについて精度管理事業を32機関の参加で行った。

1. 各分析機関における結果

32機関の参加があり、全機関の平均値は0.0195 mg/L（設定値0.020 mg/L）であった。Grubbs検定により、2機関が棄却された。棄却後の平均値は0.0194 mg/L、標準偏差は0.000740mg/Lであった。これらより、参加機関の6.3%が棄却されたものの、高い精度でPb分析ができていた機関が多いことが示された。

2. 検出方法

フレイム原子吸光法は1機関、電気加熱原子吸光法は3機関、ICP発光法は7機関、ICP質量分析法は21機関であった。外れ値を報告した機関は2機関であり、フレイム原子吸光法1機関、電気加熱原子吸光法1機関であった。

3. 検量方法

試料の指示値は検量線の範囲に収まっていた。外れ値を報告した2機関のうち、1機関は絶対検量線法を、1機関は標準添加法をそれぞれ採用していた。

まとめ（続き）

4.内部精度管理

32機関中26機関が何らかの形で内部精度管理を実施しているとの回答を得た。今後、未実施の機関では、実施の検討が望まれる。

5.分析時の留意事項

対象項目<鉛>の標準試料は鉛標準液、硝酸及び超純水のみで調整した。

電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法及びICP質量分析法による報告値は、設定値に比較的近い値（設定値との差は10%以内）であることを確認できた。

2機関から外れ値が報告された。フレーム原子吸光法は1機関が低い値を、電気加熱原子吸光度法は1機関が大きい値を報告し、外れ値となった。

今回の結果を踏まえ、必要があれば見直しを図るなど、今後も信頼できる分析体制の確保に努めていただきたい。