

令和6年度 水質分析精度管理調査解析結果 カドミウム（Cd）

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 Cd 0.0040 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

• カドミウムとして**0.0040** 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	2(0)	10	6	9	4	1	32	

- 0を除いた測定点数は4点が10機関で最多、次いで6点が9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。

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 $
カドミウム	32 (30)	0.00393 (0.00386)	0.0784 (0.0473)	28	2	2

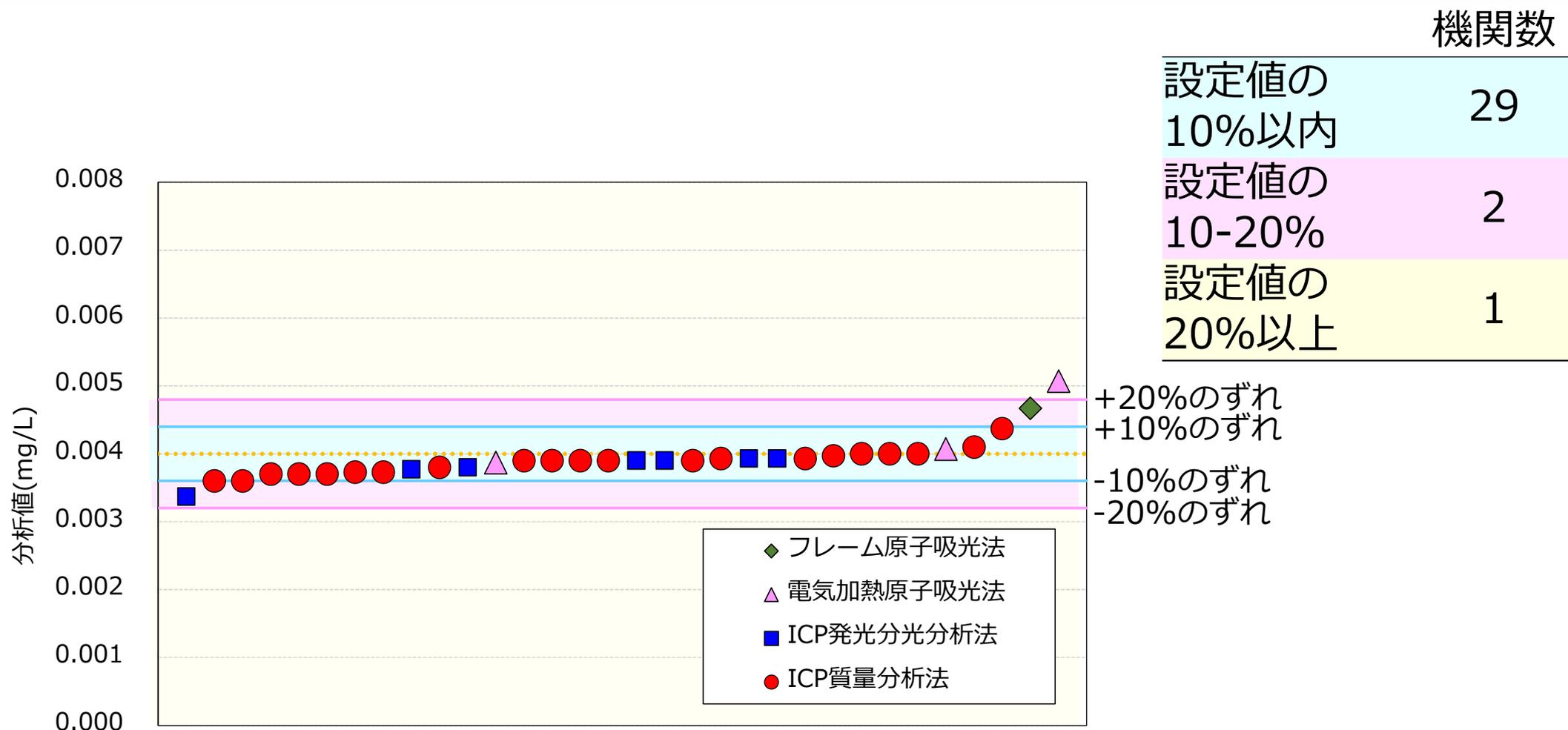
- 参加機関32
- Grubbsの棄却検定で2機関の結果が棄却
(標準液濃度の差異、分析装置の調整不足)
- 平均値0.00393 (0.00386) mg/Lは調製濃度0.0040mg/Lより
低値(98%)
- Zスコア2以上の機関は4機関、**3以上の機関は2機関**

検量線濃度範囲（報告濃度単位：mg/L）

0.0003-0.0009、0.0001-0.005、0.0001-0.01、0.001-0.05、0.0003-0.03、0.0001-0.01、0.0001-0.01、0.00006-0.003、0.03-1、0.0003-0.05、0.0001-0.1、0.001-0.1、0.0001-0.01、0.5-50、0.01-0.5、0.0003-0.0002、0.01-3、0.003-0.2、0.0001-0.01、0.003-0.03、0.5-50、0.002-0.008、0.001-0.05、0.0001-0.01、0.001-0.1、0.0001-0.01、0.0001-0.1、0.0001-0.01、0.0008-0.005、0.01-0.3、0.001-0.05、0.001-0.03

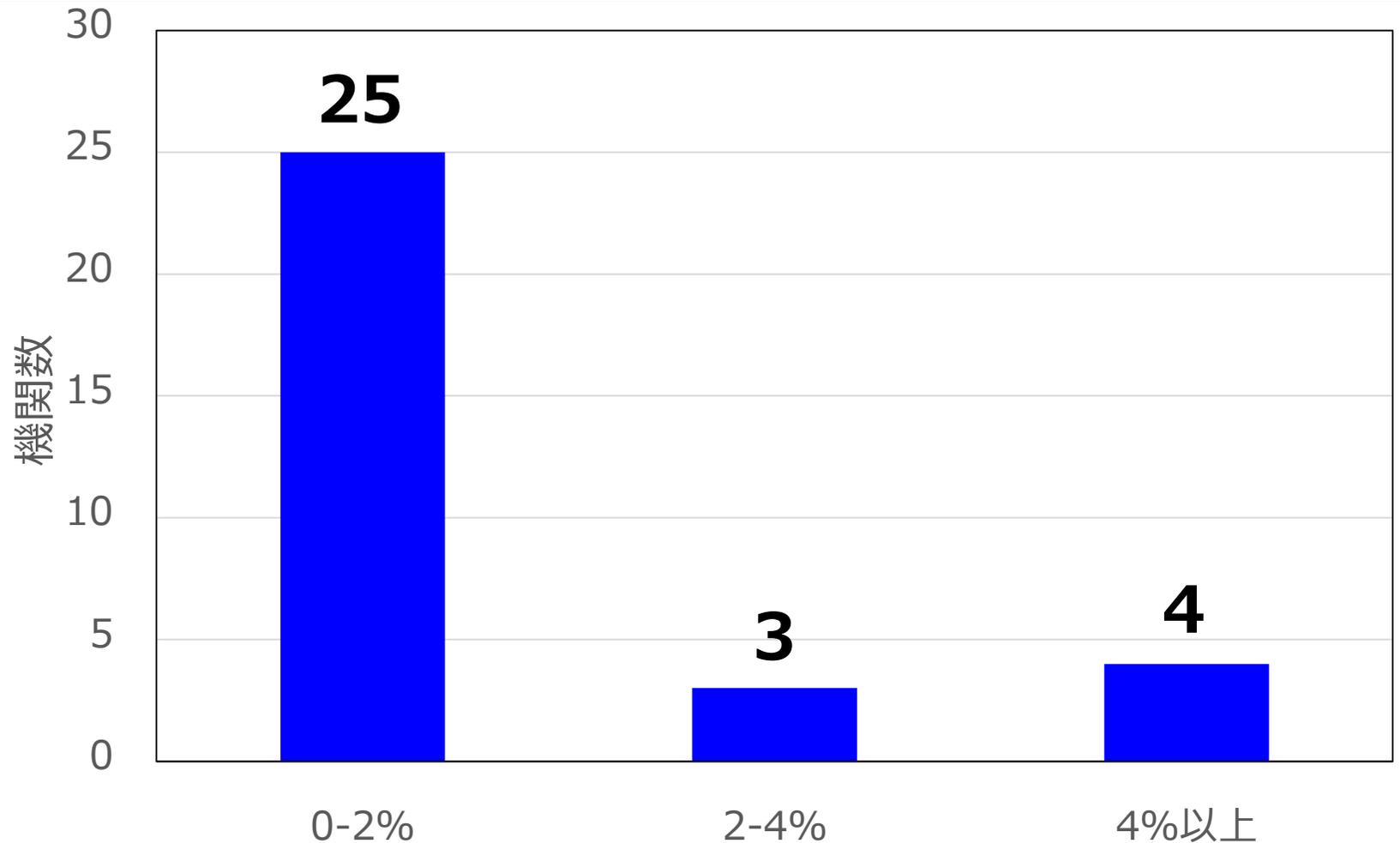
- 測定サンプルは、測定時の検量線濃度の範囲内であった
- 検量線の最大濃度と最小濃度の差は、最大500、最小3であった。
- 赤フォントは外れ値が報告された検量線の濃度範囲

分析結果：設定値からのずれ



- **設定濃度より低い機関 (≤ 0.004) が多い (24機関)**

室内精度



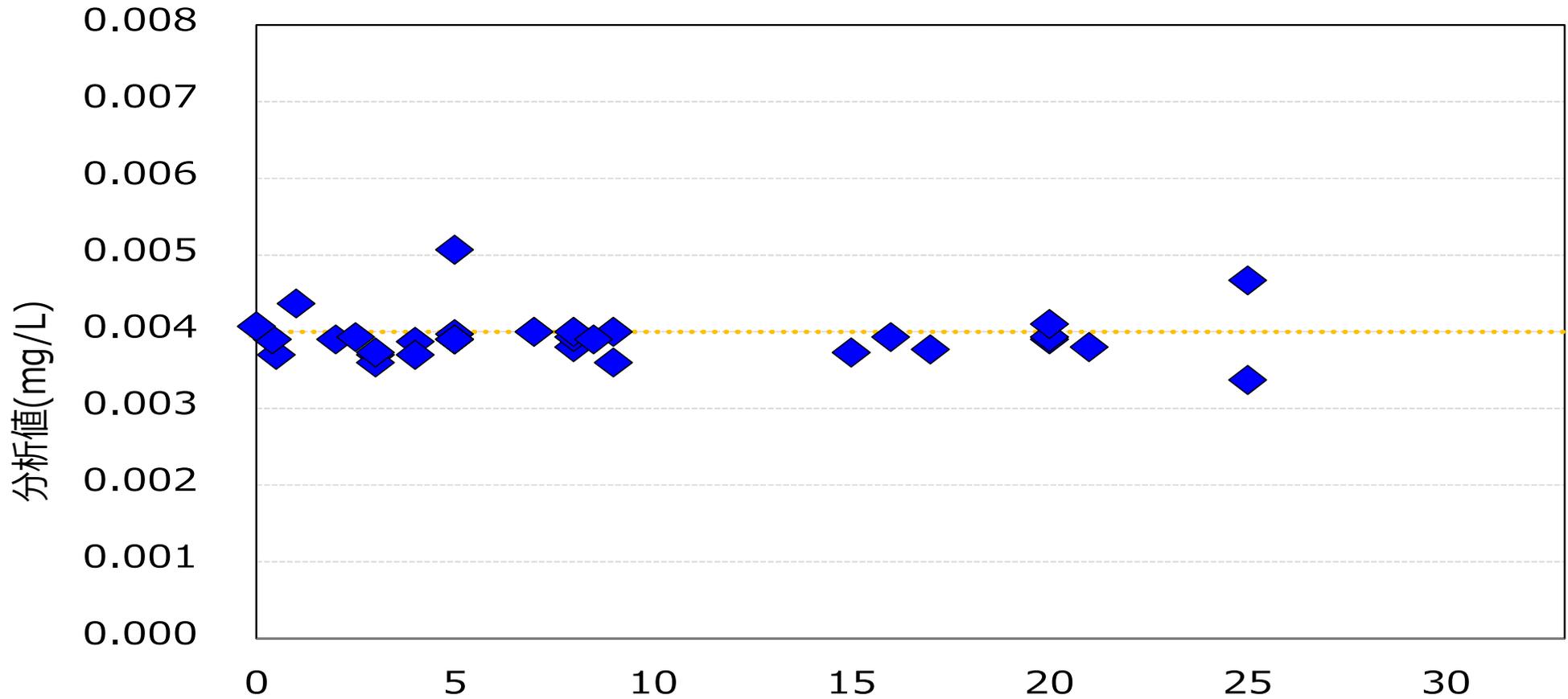
- 変動係数 (CV) は2%より低い機関が多い (78%)

分析法の比較

	機関数	測定値 平均値 (mg/L)	室内精度 平均値 (%)	設定値との差 が10%以内の 機関数
フレイム原子吸光法	1	0.00467	1.24	0
	(一)	(一)	(一)	(一)
電気加熱原子吸光法	3	0.00434	4.57	2
	(2)	(0.0040)	(6.28)	(2)
ICP発光分光分析法	7	0.00380	3.37	6
ICP質量分析法	21	0.00387	0.660	21

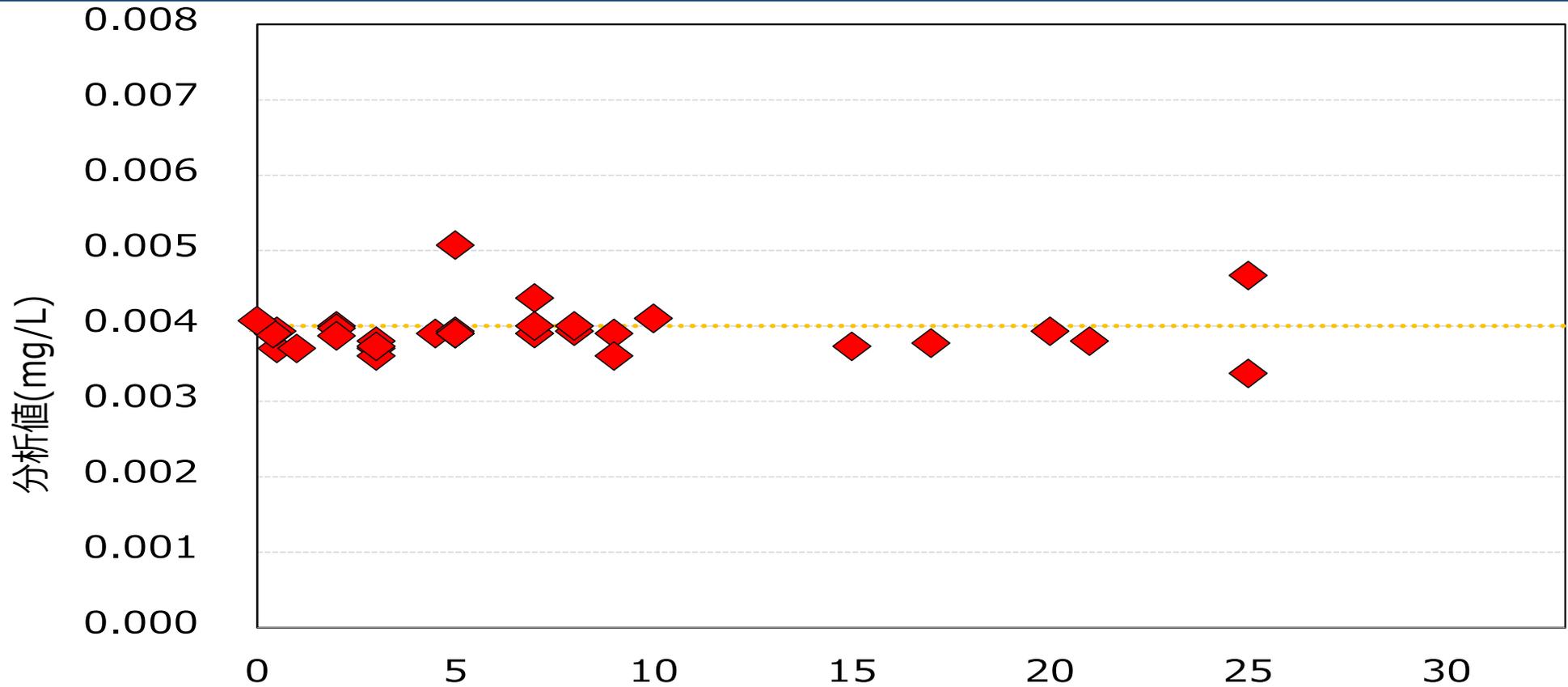
- ・外れ値を報告した機関は、電気加熱原子吸光法1機関、フレイム原子吸光法1機関でどちらもバックグラウンド補正方法がD2補正であった。

経験年数



工場排水等析の経験年数
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。

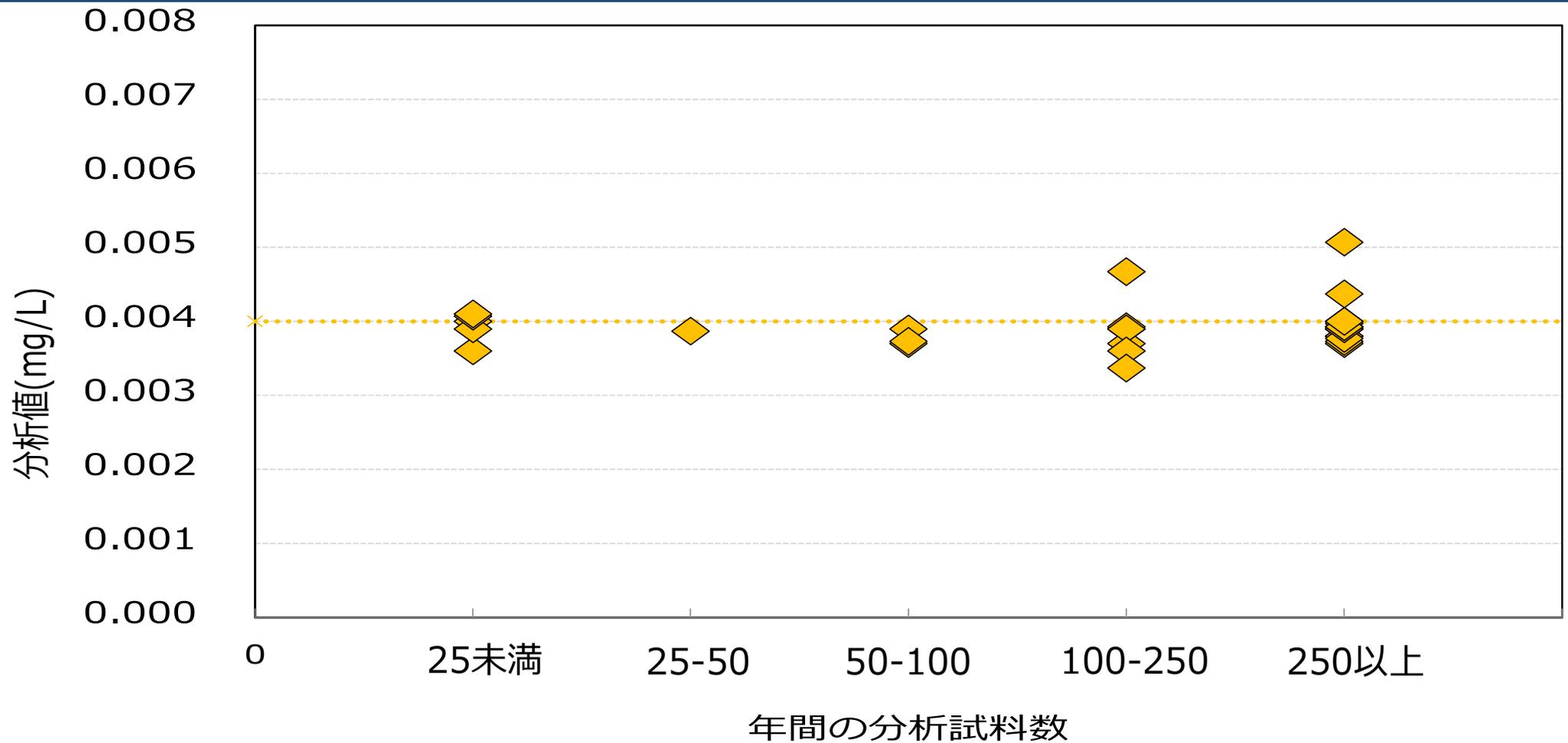
経験年数



カドミウム分析の経験年数

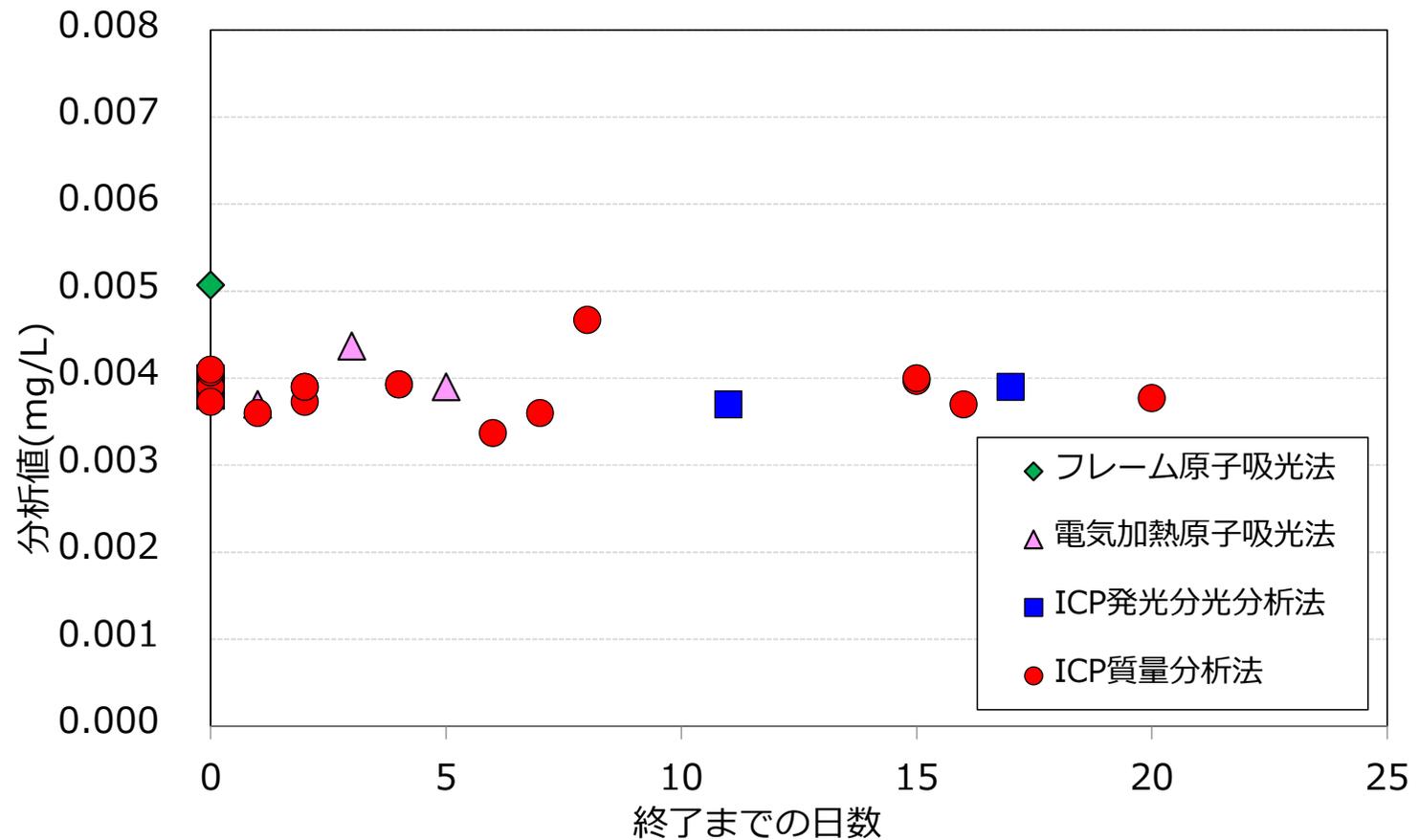
**Cd分析の経験年数は1年未満から25年まで
幅広い分布を示した。**

経験年数



年間の分析試料数は250試料以上が50%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（15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

<電気加熱原子吸光法>

	機関数
島津製作所	1
日立	2

<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

<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	228.8	1
	228.802	1
	214.438	4
	226.5	1
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	選択肢	回答数
質量電荷比 (m/z)	111	20
	112	1
コリジョン・リアクションセル	1.行う	19
	2.行わない	1
	未回答	1
反応ガスの使用	1.有り	19
	2.無	2
使用しているガス	ヘリウム	16
	水素	1
	アルゴン	2
	無回答	2
内標準物質	1.イットリウム	2
	2.インジウム	18
	3.イッテルビウム	0
	4.その他	1
その他	ロジウム	1

内部精度管理

32機関中25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。
- ☑チューニングをして強度確認など行い、毎回検量線の分析をしている。
- ☑毎回の測定で一定試料ごとに既知濃度の標準液を測定し、感度の低下やばらつき等を確認している。
- ☑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

- ・ Cd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、**0.00507**mg/Lは電気加熱原子吸光法、**0.00467**mg/Lフレイム原子吸光法であった。
- ・ 外れ値の電気加熱原子吸光法のバックグラウンド補正方法はD2補正（ゼーマン補正2機関では、0.00387mg/L及び0.00407mg/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

Cd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0.00393mg/L（設定値0.0040mg/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0.00386mg/L、標準偏差は0.000182mg/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Cd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25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<Cd>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（1機関のみ10～20%）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、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。