平成 29 年 9 月「第 7 回外部精度管理」結果報告書
ー ほう素 ー

平成 29 年 11 月

一般社団法人神奈川県環境計量協議会
技術部会　精度管理グループ

1. はじめに

一般社団法人 神奈川県環境計量協議会（以下「神環協」）では、神奈川県計量検定所様および神奈川県環境科学センター様のご協力を頂き、今回で 7 回目の「外部精度管理」を行った。

試験実施要領は、神奈川県環境科学センター様主催の「平成 29 年度地下水質測定調査受託分析機関への精度管理調査について」と同じ内容とした。参加事業所には、統計処理・解析に必要な報告値及び測定条件等についてアンケート形式で報告して頂いた。

また、「外部精度管理」の試験結果については、無作為に番号を付け、参加事業所名を伏せたのち、神環協技術部会精度管理チームにおいて参加事業所間での統計処理･解析等を行い、本報告書を作成した。

統計処理については、z スコアで評価とすることとした。試験結果の外れ値の取り扱いについては、データ数が少ないこともあり、官公庁で一般的に利用されているグラッブズの検定を採用することとし、z スコアは、外れ値棄却後データの平均値と標準偏差から求めた。

本報告書に先立って、「平成 29 年 9 月　神環協 「第 7 回外部精度管理」　暫定基本統計量のご報告」を電子メールにて参加事業所に配信した。なお、速報による平均値及び標準偏差で、z スコアを計算すると、本報告書の z スコアと多少の違いがある。これは、速報では有効数字 3 桁で報告しており、本報告書の z スコアは誤差を避けるため計算途中の数値（平均値、標準偏差）は丸めないように処理したためである。速報は目安であり、「暫定値」として扱って頂きたい。

神環協では、今後も神奈川県環境科学センター様との技術的な交流、ご指導を戴きながら「外部精度管理」を継続的に実施する予定である。この外部精度管理は、官民一体で「技術力の神環協」をめざしていく一つ手段として考えており、今後も多くの会員の皆様に参加をしていただくことを希望している。

また神環協ではこの「外部精度管理」以外にも、「分析技術ミーティング」や「事例発表会」等の行事の開催しており、多くの会員の皆様にご参加いただいているが、本報告書ではそれらの活動において得られた知識も反映させ、内容の充実を図っている。

今後、これらを神環協が発行するニュースレター「分析かわら版」にも反映させる所存であり、会員の皆様の技術向上・情報収集の一助としていただければ幸いである。

2. 実施要領

次の実施要領は、実施当時の内容である。

平成29年9月　神環協「第7回外部精度管理」　実施要領

1　参加機関

一般社団法人神奈川県環境計量協議会会員の分析機関とします。

2　分析内容等

(1)　測定対象項目

ほう素

(2)　測定方法

測定方法の指定はありません。皆様が日頃お使いの方法で実施して下さい。

参考として「神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定計画」で定める方法(表)を掲載しました。

(3)　試料の調製と配付

環境水を採水して調製した1試料とし、試料量は500 mL で配付します。

※試料引取り時には、保冷剤と移送用クーラーボックスをご持参下さい。

(4)　測定回数

5 回の並行測定を実施して下さい。

(5)　報告方法

5 回それぞれの測定について、試料1 リットルあたりの量（単位：mg/L）を表の定量下限値を参考にして報告してください。桁数処理は、有効数値2桁とし、3桁目以下を切り捨てしてください。また、表の定量下限値の桁を下回る桁（小数点第3位の桁）については切り捨て処理をしてください。

報告値は、統計処理を行います。表の定量下限よりも高い値を設定した場合でも、計算値として小数点第2位までの報告をお願いします。

(6)　分析結果の評価

Z値及び変動係数等から評価します。

3　分析試料の配付日時及び場所

(1)　日時　　平成29年9月5日(火)10時～12時

(2)　場所　　神奈川県環境科学センター（神奈川県平塚市四之宮1-3-39）　1F　環境活動室

4　提出書類

次の書類を、平成29年9月19日(火)までに、メールにて（一社）神奈川県環境計量協議会事務局へ提出して下さい。

①　測定結果等報告書

②　アンケートの回答（分析野帳の提出は不要ですが、検量線情報や分析条件などを記載して頂きます。アンケート用紙は参加機関へ後日メールでお送り致します。アンケート記入のご協力をお願いします。）

表　測定方法及び定量下限値（注）

項目	測定方法		配付試量(mL)	定量下限値(mg/L)
ほう素	JIS K0102 47.1	メチレンブルー吸光光度法	500	0.01
	JIS K0102 47.3	ICP 発光分光分析法		0.02
	JIS K0102 47.4	ICP 質量分析法		0.0005

（注　）①　試験方法及び定量下限値は、「神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定計画」に定めるものです。分析を行う際の参考として下さい。

②　試験方法に指定はありませんので、表に記載していない方法も本試験に適用できます。

3. 配付試料

配付試料は環境科学センター様が調製した。調製方法は以下のとおりである。

『配付試料は、配付前日に県内の河川で採水した水約 30 L にほう素標準溶液（1000 mg/L）を 6 mL 添加して混合し、500 mL のポリ瓶に分注した。参考のため、添加作業翌日に配付試料中の濃度を当センターで測定したところ、ほう素濃度は 0.23 mg/L（JIS K 0120 47.3 ICP 発光分光分析法による。）であった。―平成 29 年度地下水質測定調査受託分析機関への精度管理調査結果報告書（平成 29 年 10 月）抜粋―』

4. 測定結果

提出書類の試験結果報告書の測定結果から表 4-1 にまとめた。

表 4-1（1）　　単位：mg/L

事業所番号		1	2	3	4	5	6	7	8
測定方法		アゾメチンH吸光光度法	ICP 質量分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 質量分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法
測定値	1	0.30	0.22	0.23	0.24	0.25	0.22	0.23	0.26
	2	0.30	0.22	0.23	0.24	0.24	0.23	0.23	0.26
	3	0.30	0.23	0.24	0.24	0.25	0.24	0.24	0.26
	4	0.30	0.23	0.23	0.24	0.25	0.24	0.24	0.26
	5	0.29	0.23	0.23	0.24	0.24	0.24	0.24	0.26
定量下限値		0.2	0.01	<0.1	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02
平均		0.298	0.226	0.232	0.24	0.246	0.234	0.236	0.26
標準偏差		0.004472	0.005477	0.004472	0.000000	0.005477	0.008944	0.005477	0.000000
変動係数		1.5%	2.4%	1.9%	0.0%	2.2%	3.8%	2.3%	0.0%

表 4-1（2）　　単位：mg/L

事業所番号		9	10	11	12	13	14	15	16
測定方法		ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 質量分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 質量分析法
測定値	1	0.23	0.27	0.24	0.21	0.23	0.24	0.25	0.23
	2	0.23	0.28	0.24	0.21	0.24	0.24	0.25	0.24
	3	0.23	0.28	0.23	0.21	0.24	0.24	0.25	0.24
	4	0.23	0.28	0.24	0.21	0.24	0.24	0.25	0.24
	5	0.23	0.28	0.23	0.21	0.24	0.24	0.25	0.22
定量下限値		0.02	0.02	0.02	0.0005	0.008	0.02	0.05	0.0005
平均		0.23	0.278	0.236	0.21	0.238	0.24	0.25	0.234
標準偏差		0.000000	0.004472	0.005477	0.000000	0.004472	0.000000	0.000000	0.008944
変動係数		0.0%	1.6%	2.3%	0.0%	1.9%	0.0%	0.0%	3.8%

表 4-1（3）　　単位：mg/L

事業所番号		17	18	19	20
測定方法		ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 質量分析法	ICP 発光分光分析法
繰返し	1	0.24	0.24	0.23	0.21
	2	0.24	0.24	0.23	0.21
	3	0.24	0.25	0.24	0.21
	4	0.24	0.24	0.22	0.21
	5	0.24	0.24	0.22	0.21
定量下限値		0.02	0.05	0.01	0.01
平均		0.24	0.242	0.228	0.21
標準偏差		0.000000	0.004472	0.008367	0.000000
変動係数		0.0%	1.8%	3.7%	0.0%

5.　外れ値の棄却及び正規性の解析

5. 1　解析方法の説明

5. 1. 1　外れ値の検定及び正規性の検定

外れ値の検定は、JIS Z 8402-2（ISO 5725-2）7.3.4「グラッブズ（Grubbs）の検定」7.3.4.1「外れ値が一つの場合」に従った。また、最初のグラッブズの検定が最大値と最小値をともに外れ値と見なさないときには、7.3.4.2「外れ値が二つの場合の検定」を適用し、その後、7.3.4.1「外れ値が一つの場合」に従った。帰無仮説は、「すべてのデータは同じ母集団からのものである」。対立仮説は、「データのうち、最小のものは外れ値である」又は「データのうち、最大のものは外れ値である」。

正規性の検定は、ISO 5479　8 Omnibus tests　8.2 Shapiro-Wilk test　に従った。帰無仮説は、「分布は正規分布である」。対立仮説は、「分布は正規分布ではない」。

グラッブズの検定から最小値又は最大値の統計量を比較し、大きい統計量のデータを有意水準 5%で棄却した。そして、帰無仮説が有意水準 5%で棄却されないまで繰り返した。

シャピロ-ウィルク検定で正規性の確認を行った。

5. 1. 2　ヒストグラム及び表の見方

1）ヒストグラムとガウス・カーネル密度推定

ヒストグラムは、ビン（ヒストグラム中のひとつの柱状のもの）の採用する位置、範囲により、形が大きく変わる場合が多い。いろいろなビン幅を決める計算方法があるが、決定的な方法はまだ開発されていない。

本報告では、ガウス・カーネル密度推定を用いて、その形状にヒストグラムを当てはめ、作成した。ガウス・カーネル密度推定だけでも良いが、視覚的に分かりやすいためヒストグラムを適用した。

ガウス・カーネル密度推定とは、数直線上にデータを当てて、各データに適当なガウス分布（正規分布）を当てはめ、それらの分布を合成することにより、確率密度関数を推定する方法である。ガウス・カーネル密度推定は、次式によって求められる。

$$\hat{f}_h(x) = \frac{1}{nh}\sum_{i=1}^{n} K\left(\frac{x - x_i}{h}\right)$$

$\hat{f}_h(x)$：確率密度関数の推定値

K：カーネル関数

h：バンド幅（平滑化パラメータ）

$$K(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad \text{（平均が 0 で分散が 1）} \qquad h = \frac{0.9\sigma}{n^{\frac{1}{5}}}$$

ガウス・カーネル密度推定のイメージは、図 5-0 である。データの密度は濃いところはピークが大きくなり、密度推定の形状は、バンド幅の違いによりピークの刻みに変化するが、全体的には大きく変わることはない。この性質を利用して、ヒストグラムを作成した。

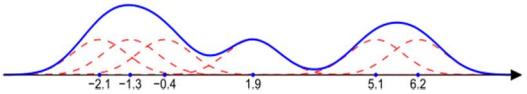


図 5-0　ガウス・カーネル密度推定のイメージ図

全データのヒストグラムは、x 軸に濃度（mg/L）、y 軸に度数を設定し、ガウス・カーネル密度推定を基にヒストグラムを当てはめたが、データの全体を捉えるのみなので、ヒストグラムだけを掲載した。

棄却検定後のヒストグラムは、上図と下図に分けた。上図は、x 軸に濃度（mg/L）を当て、ガウス・カーネル密度推定（細い曲線）を基にヒストグラムを改めて作成した図である。下図は、x 軸に z スコア、y 軸に確率密度を設定し、ガウス・カーネル密度推定（細い曲線）、ヒストグラム、正規分布（太い曲線）を当てはめた。また、図に“ラグプロット”を付けた。これは、濃度又は z スコアの数直線とグラフの間にあるバーコードみたいなもので、それぞれの縦線が各データの数直線上の位置を示す。この表示により、どこにデータが集中していて、カーネル密度推定の分布及びヒストグラムに影響を与えているかがわかる。

2）統計量及び検定結果の主な見方

① グラッブズの外れ値検定

グラッブズの検定が終了するまでの結果を載せた。

G は、グラッブズ検定の検定統計量を表し、添字の 1，2，…，20，21 は、データの順位を表し、高い数字ほどデータは高くなる。

p 値は、有意確率または、限界水準ともいい、検定結果を解釈しやすくするために、検定統計量の値を 0～1 の数値に変換したものである。具体的には、有意水準 0.05（5%）で検定したので、p 値が 0.05 以上で帰無仮説を棄却しないで、0.05 未満で棄却した。

② シャピロ-ウィルクの正規性検定

正規性の確認のため、シャピロ-ウィルクの検定の結果を載せた。

W は、シャピロ-ウィルク検定の検定統計量を表わす。

p 値は、グラッブズの検定と同様である。

③ 歪度

歪度の計算は、ISO 5479　6 Directional tests　6.1 General に従った。$\sqrt{\beta_1}=0$ は、母平均について左右対称である。$\sqrt{\beta_1}>0$ は、分布が右にすそを引いている。$\sqrt{\beta_1}<0$ は、分布が左にすそを引いている。$\sqrt{\beta_1}$ の推定量は、$\sqrt{b_1}$ である。

歪度の検定は、ISO 5479　6 Directional tests　6.2 Directional test for skewness using $\sqrt{b_1}$ に従った。$\sqrt{b_1}=b_1$ であり、$\sqrt{b_1}$ は記号である。$\sqrt{\ }$ には意味があまりないので、本報告書の表中では òb_1ò という表示にした。帰無仮説は$\sqrt{\beta_1}=0$ である。対立仮説は、正のときは$\sqrt{\beta_1}>0$ であり、歪度が負のときは$\sqrt{\beta_1}<0$ である。検定統計量は、$|b_1|$ であり、棄却限界値 1-α=0.95 を超えた場合、帰無仮説を棄却する。

④ 尖度

尖度の計算は、ISO 5479　6 Directional tests　6.1 General に従った。ただし、β_2-3 を採用した。$\beta_2-3=0$ は、正規分布のとがりとなる。$\beta_2-3>0$ は、正規分布よりとがりが急尖で、すそが長い。$\beta_2-3<0$ は、緩尖で、すそが短い。β_2の推定量は、b_2 である。

尖度の検定は、ISO 5479　6 Directional tests　6.3 Directional test for kurtosis using b_2 に従った。検定統計量は、b_2-3 である。帰無仮説は、$\beta_2-3=0$ である。$b_2-3>0$ のときの対立仮説は、$\beta_2-3>0$ であり、棄却限界値 1-α=0.95 を超えた場合、帰無仮説を棄却する。$b_2-3<0$ のときの対立仮説は、$\beta_2-3<0$ であり、棄却限界値α=0.05 より小さい場合、帰無仮説を棄却する。

5. 2　解析結果

5. 2. 1　ほう素

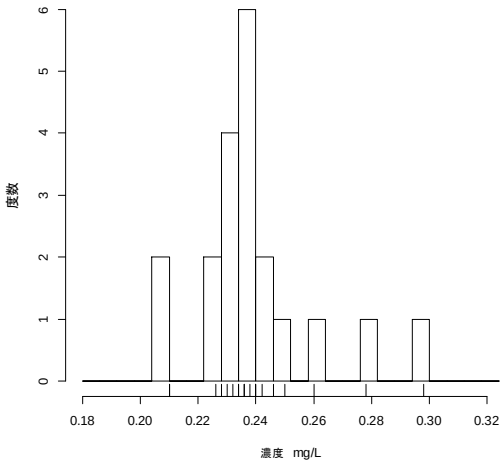
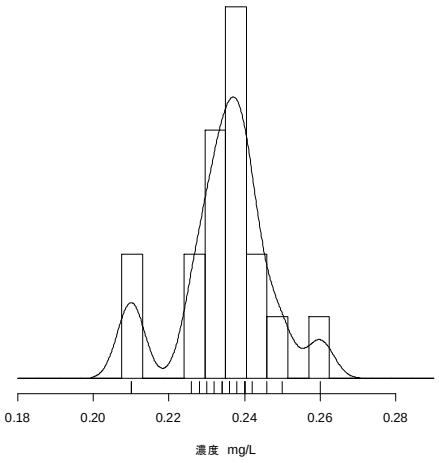


図 5-1　全データのヒストグラム



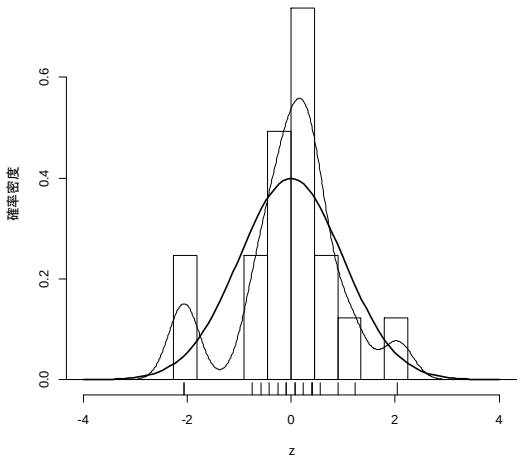


図 5-2　棄却検定後のヒストグラム

表 5-1　棄却検定後の統計量及び検定結果

平均値	0.235 mg/L
標準偏差	0.01218 mg/L
変動係数	6.07 %
最小値	0.21 mg/L
最大値	0.26 mg/L
グラッブズの 外れ値検定	$n = 20$ $G_{20} = 2.8507$ p 値 = 0.01201
	$n = 19$ $G_{19} = 2.6398$ p 値 = 0.0305
	$n = 18$ $G_{18} = 2.0618$ p 値 = 0.2601
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.938$ p 値 = 0.2675
歪度　b_1	-0.38
棄却限界値 1-α=0.95	$\lvert b_1 \rvert = 0.80$
尖度　b_2-3	0.17
棄却限界値 1-α=0.95	1.25

6. z スコア及び昇順バーチャート

6. 1　z スコア及び z_t スコアによる評価

6. 1. 1　z スコアの計算

z スコアは次の計算式により求めた。

$$z = \frac{(x - X)}{s}$$

ここで

x　= 参加事業所の報告値

X（付与値）=　検定棄却後のデータの平均値

s（ばらつきの規準値）=　検定棄却後のデータの標準偏差

である。

6. 1. 2　z スコアによる評価の基準

z スコアの評価は次の基準によって行う。

表 6-1　z スコアの評価基準

$\|z\| \leqq 2$	満足
$2 < \|z\| < 3$	疑わしい
$3 \leqq \|z\|$	不満足

〈参考〉

誤差率

$$e = \frac{(x - X)}{X} \times 100$$

e　= 誤差率（%）

x　= 参加事業所の報告値

X（付与値）=　検定棄却後のデータの平均値

評価基準（ $3 \leqq |z|$　に対して ）

無機物　±10%以内　（検定棄却後のデータの平均値に対して、回収率 90～110%）

有機物　±20%以内　（検定棄却後のデータの平均値に対して、回収率 80～120%）

6. 2 *z* スコア及び昇順バーチャートの結果

6. 2. 1 ほう素

表 6-2 *z* スコア計算結果

事業所番 号	測定結果（mg/L）	順位	*z* スコア	（参考）誤差率%	事業所番 号	測定結果（mg/L）	順位	*z* スコア	（参考）誤差率%
1	0.298	20	**5.16**	26.7	11	0.236	9	**0.07**	0.4
2	0.226	3	**-0.75**	-3.8	12	0.210	1	**-2.06**	-10.7
3	0.232	6	**-0.26**	-1.3	13	0.238	11	**0.24**	1.2
4	0.240	12	**0.40**	2.1	14	0.240	12	**0.40**	2.1
5	0.246	16	**0.89**	4.6	15	0.250	17	**1.22**	6.3
6	0.234	7	**-0.09**	-0.5	16	0.234	7	**-0.09**	-0.5
7	0.236	9	**0.07**	0.4	17	0.240	12	**0.40**	2.1
8	0.260	18	**2.04**	10.6	18	0.242	15	**0.57**	2.9
9	0.230	5	**-0.42**	-2.2	19	0.228	4	**-0.58**	-3.0
10	0.278	19	**3.52**	18.2	20	0.210	1	**-2.06**	-10.7

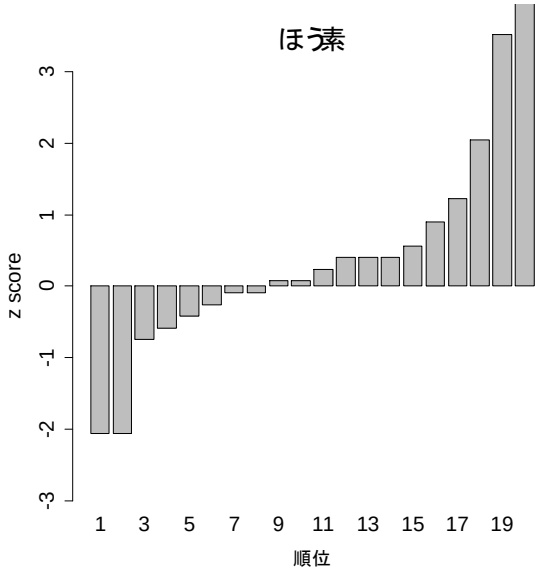


図 6-1 昇順バーチャート

7. アンケートの解析

7. 1　基本的事項、その他

7. 1. 1　基本的事項

試料の保存は、冷蔵保存が 20/20 データ（以下「データ」は省略）であった。

分析開始日は、最も遅いのは 9 月 15 日で 10 日後であった。

分析担当者は、1 名が 16/20、複数（2 名）が 4/20 であった。

分析方法は、アゾメチン H 吸光光度法が 1/20、ICP 発光分光分析法が 14/20、ICP 質量分析法が 5/20 であった。

試験に使用した水は、アゾメチン H 吸光光度法で超純水が 1/1 であった。ICP 発光分光分析法では、超純水が 7/14、イオン交換水が 2/14、蒸留水が 3/14、純水が 2/14 であった。ICP 質量分析法では、超純水が 5/5 であった。

7. 1. 2　その他

分析操作、計算式、その他（気付いた点、ご意見等）は、巻末の参考資料を参照。

7. 2　検量線

提出資料をもとに表 7-1 に検量線情報としてまとめた。

検量線情報には、検量線の濃度と指示値の比例関係を調べるために、検量線比例評価値（P）というのを考え、次式により計算した。

$$P = \frac{y_{\max} / y_{\min}}{x_{\max} / x_{\min}}$$

P：検量線比例評価値

$y_{\max}$：最高指示値　　$y_{\min}$：最低指示値

$x_{\max}$：最高濃度　　$x_{\min}$：最低濃度

すなわち、“最高濃度（$x_{\max}$）と最低濃度（$x_{\min}$）の比”の値と“最高指示値（$y_{\max}$）と最低指示値（$y_{\min}$）の比”の値が一致するとき、濃度と指示値は完全な比例関係を示し、最も理想的な直線検量線となる。このとき、検量線比例評価値（P）は 1 を示す。

但し、$P = 1$ が最良の検量線という意味ではない。また、$P = 1$ からずれた場合でも、この検量線で定量できないということではない。$P = 1$ から大きなずれが生じたときに、問題がある可能性があるため、確認が必要であることを示唆するものである。

P が 1 より大きい検量線は y 切片が負になる傾向がある。例えば、下に凸の二次曲線、ばらつき（特に検量線の最低濃度の最低指示値が低いと影響する）がある等が考えられる。

これに対し、P が 1 より小さい検量線は y 切片が正になる傾向にある。例えば、上に凸の二次曲線、ブランクで目的物質が大きく検出されて指示値に上乗せになっている、ばらつき（特に検量線の最低濃度の最低指示値が高いと影響する）がある等が考えられる。

試料の検量線内の位置は、基本的は各試料の指示値をもとに検量線の中での位置（ $y_{\min} = 0$ ～ $y_{\max} = 1$ ）を示し、試料の指示値が記入されていない場合、検量線からの試料の結果から位置を算出した。

各事業所において、$3 > |z| > 2$ 、$|z| \geqq 3$ になったところは、それぞれの欄に“★”印を付けた。

7. 2. 1　解析結果

表 7-1 (1)　各事業所の検量線情報

事業所番号		1	2	3	4
■検量線情報					
定量方法	定量方法	絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法	絶対検量線法
	内標準物質		イットリウム	なし	なし
	内標準の添加濃度単位		mg/L		
	添加濃度		2		
標準液	調製方法	自社調製	自社調製	メーカー製標準液	メーカー製標準液
検量線	検量線の点数(ゼロ点も含む)	6	6	5	5
	検量線の濃度単位		mg/L	mg/L	mg/L
	検量線の最低濃度(ゼロ点を除く)	0.14	0.005	0.1	0.01
	検量線の最高濃度	0.71	0.100	3	2
	検量線の最低濃度の指示値(ゼロ点を除く)(吸光度・シグナル強度等)	0.080	162.63	268.487	82.7957
	検量線の最高濃度の指示値(吸光度・シグナル強度等)	0.468	3094.89	7607.61	13554.14
	最低濃度の内標準物質の指示値(ゼロ点を除く)(吸光度・シグナル強度等)		10601.28		
	最高濃度の内標準物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)		10254.96		
	検量線の重みづけ	使用していない	使用していない	使用していない	使用していない
	検量線の回帰式	y ＝-0.0208＋0.0194x	y ＝0.0106 x +5.0888E-004	y ＝2529.8x+7.3	y ＝6757.231589 x＋34.63216
	相関係数、又は寄与率	相関係数　R	相関係数　R	相関係数　R	相関係数　R
		0.99975	0.9999	0.999969	0.99999
検量線の評価	最高濃度−最低濃度	0.57	0.048	2.9	1.99
	最高濃度/最低濃度	5.071428571	20	30	200
	最高指示値−最低指示値	0.388	0.286	7339.123	13471.344
	最高指示値/最低指示値	5.85	19.67292291	28.33511492	163.7058446
	検量線比例評価値	1.15	0.98	0.94	0.82
■試験情報					
実試料の指示値(5 回測定の平均値)	指示値(吸光度・シグナル強度等)	0.126	370.178	612.4696	1717.057
	内標物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)		10496.642		
	指示値位置	0.12	0.07	0.05	0.12
空試験(操作ブランク)	測定	測定している	測定している	測定している	測定している
	操作ブランクの濃度(mg/L)	0.48	0	0.00467	0.0028
	指示値(吸光度・シグナル強度等)	0.215	7.41	19.1213	53.48176
	内標物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)		10620.49		
測定方法		その他	ICP 質量分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法
3 ＞ |z| ＞ 2					
|z| ≧ 3		★			

表 7-1 (2)　各事業所の検量線情報

事業所番号		5	6	7	8
■検量線情報					
定量方法	定量方法	絶対検量線法	内標準法	内標準法	標準添加法
	内標準物質	なし	イットリウム	イットリウム	イットリウム
	内標準の添加濃度単位		εg/L	mg/L	mg/L
	添加濃度		10	5	5
標準液	調製方法	メーカー製標準液	メーカー製標準液	メーカー製標準液	メーカー製標準液
検量線	検量線の点数(ゼロ点も含む)	6	6	6	7
	検量線の濃度単位	mg/L	εg/L	mg/L	mg/L
	検量線の最低濃度(ゼロ点を除く)	0.02	10	0.01	0.02
	検量線の最高濃度	2	500	1	1
	検量線の最低濃度の指示値(ゼロ点を除く)(吸光度・シグナル強度等)	110.8636	71508	977.4	0.0074
	検量線の最高濃度の指示値(吸光度・シグナル強度等)	10585.29	2866372	106910.3	0.34150
	最低濃度の内標準物質の指示値(ゼロ点を除く)(吸光度・シグナル強度等)		1308428	1794881	68708
	最高濃度の内標準物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)		1318446	1791045.2	67957
	検量線の重みづけ	使用していない	使用していない	使用していない	使用していない
	検量線の回帰式	回帰式	y ＝0.004309147	y ＝106827x	y ＝0.341554x
	相関係数、又は寄与率	相関係数　R	相関係数　R	寄与率(決定係数)R2	相関係数　R
		0.99992	0.99995	1	0.999967
検量線の評価	最高濃度-最低濃度	1.98	49	0.198	0.196
	最高濃度/最低濃度	100	50	100	50
	最高指示値-最低指示値	10474.426	2.119	0.059	0.000
	最高指示値/最低指示値	95.48030192	39.78005724	109.6166001	46.65864225
	検量線比例評価値	0.95	0.80	1.10	0.93
■試験情報					
実試料の指示値(5 回測定の平均値)	指示値(吸光度・シグナル強度等)	1351.013	1297452	25964.76	0.26623
	内標物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)		1246428	1779823.5	66120
	指示値位置	0.12	0.47	0.24	0.80
空試験(操作ブランク)	測定	測定していない	測定している	測定していない	測定している
	操作ブランクの濃度(mg/L)		0.00011		0.00049
	指示値(吸光度・シグナル強度等)		12901		0.00049
	内標物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)		1267972		67890
測定方法		ICP 発光分光分析法	ICP 質量分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法
3 ＞ |z| ＞ 2					★
|z| ≧ 3					

表 7-1 (3)　各事業所の検量線情報

事業所番号		9	10	11	12
■検量線情報					
定量方法	定量方法	内標準法	内標準法	標準添加法	内標準法
	内標準物質	イットリウム	インジウム		イットリウム
	内標準の添加濃度単位	mg/L	mg/L		mg/L
	添加濃度	5	10		0.05
標準液	調製方法	メーカー製標準液	メーカー製標準液	メーカー製標準液	メーカー製標準液
検量線	検量線の点数(ゼロ点も含む)	6	3	4	10
	検量線の濃度単位	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	検量線の最低濃度(ゼロ点を除く)	0.02	0.1	0.1	0.0005
	検量線の最高濃度	0.5	0.3	0.5	0.1
	検量線の最低濃度の指示値(ゼロ点を除く)(吸光度・シグナル強度等)	0.150522	3603.99	2561.222	7001.85
	検量線の最高濃度の指示値(吸光度・シグナル強度等)	3.82517	10992.9	5542.997	875404.02
	最低濃度の内標準物質の指示値(ゼロ点を除く)(吸光度・シグナル強度等)	302.857	106431		243036.23
	最高濃度の内標準物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)	304.868	106328		234233.42
	検量線の重みづけ	使用していない	使用していない	使用していない	使用していない
	検量線の回帰式	y ＝0.02506x＋0.00003	y ＝32959.3 x＋591.7	y ＝(x-(-0.2419642))/0.000133872	y ＝0.037386x ＋0.010317
	相関係数、又は寄与率	寄与率(決定係数)R2	相関係数　R	相関係数　R	相関係数　R
		1	0.998601	0.99999	1
検量線の評価	最高濃度−最低濃度	0.096	0.02	0.4	1.99
	最高濃度/最低濃度	25	3	5	200
	最高指示値−最低指示値	0.012	0.070	2981.775	3.709
	最高指示値/最低指示値	25.24506744	3.053157425	2.164200136	129.723272
	検量線比例評価値	1.01	1.02	0.43	0.65
■試験情報					
実試料の指示値(5 回測定の平均値)	指示値(吸光度・シグナル強度等)	0.9136838	96325.0	1806.037	384003.022
	内標物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)	305.3636	9789.98		239839.104
	指示値位置	0.21	141	-0.25	0.42
空試験(操作ブランク)	測定	測定している	測定している	測定していない	測定している
	操作ブランクの濃度(mg/L)	-0.0011	0.0003793		0.000166
	指示値(吸光度・シグナル強度等)	-0.000694	604.201		3800.24
	内標物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)	300.774	106559		230254.56
測定方法		ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 質量分析法
3 ＞ |z| ＞ 2					★
|z| ≧ 3			★		

表 7-1 (4)　各事業所の検量線情報

事業所番号		13	14	15	16
■検量線情報					
定量方法	定量方法	絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法	標準添加法
	内標準物質	なし	イットリウム	なし	イットリウム
	内標準の添加濃度単位		mg/L		mg/L
	添加濃度		1		0.005
標準液	調製方法	メーカー製標準液	メーカー製標準液	メーカー製標準液	メーカー製標準液
検量線	検量線の点数(ゼロ点も含む)	6	6	6	6
	検量線の濃度単位	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	検量線の最低濃度(ゼロ点を除く)	0.02	0.02	0.05	0.005
	検量線の最高濃度	0.5	0.5	1	0.2
	検量線の最低濃度の指示値(ゼロ点を除く)(吸光度・シグナル強度等)	16.31742	773.161662	98.57572	487.51
	検量線の最高濃度の指示値(吸光度・シグナル強度等)	376.6019	13825.00166	1933.225	17989.08
	最低濃度の内標準物質の指示値(ゼロ点を除く)(吸光度・シグナル強度等)				109571.41
	最高濃度の内標準物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)				104181.36
	検量線の重みづけ	使用していない	使用している	使用していない	使用していない
			直線近似		
	検量線の回帰式	y ＝0.0013327x - 0.0023162	y ＝ 26115.79385891×濃度+275.91810149	X(濃度)＝c×Y(指示値)+d	y ＝ 1.1610 x +0.0000
	相関係数、又は寄与率	相関係数　R		相関係数　R	寄与率(決定係数)R2
		0.99998	0.99983	1.00	0.9999
検量線の評価	最高濃度−最低濃度	0.48	0.48	0.95	39
	最高濃度/最低濃度	25	25	20	40
	最高指示値−最低指示値	360.284	13051.840	1834.649	0.168
	最高指示値/最低指示値	23.07974545	17.88112673	19.61157372	38.80901788
	検量線比例評価値	0.92	0.72	0.98	0.97
■試験情報					
実試料の指示値(5 回測定の平均値)	指示値(吸光度・シグナル強度等)	182.6729		495.0964	10887.9167
	内標物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)				105154.9093
	指示値位置	0.46		0.22	0.59
空試験(操作ブランク)	測定	測定している	測定していない	測定している	測定している
	操作ブランクの濃度(mg/L)	0		0.008047	0.00105
	指示値(吸光度・シグナル強度等)	0.7140314		17.0461	102.5
	内標物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)				108256.38
測定方法		ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 質量分析法
3 ＞ |z| ＞ 2					
|z| ≧ 3					

表 7-1 (5)　各事業所の検量線情報

事業所番号		17	18	19	20
■検量線情報					
定量方法	定量方法	絶対検量線法	内標準法	内標準法	内標準法
	内標準物質	なし	イットリウム	その他	イットリウム
	内標準の添加濃度単位		mg/L	εg/L	mg/L
	添加濃度		2	100	1
標準液	調製方法	メーカー製標準液	メーカー製標準液	メーカー製標準液	メーカー製標準液
検量線	検量線の点数(ゼロ点も含む)	5	5	5	6
	検量線の濃度単位	mg/L	mg/L	εg/L	mg/L
	検量線の最低濃度(ゼロ点を除く)	0.02	0.05	4.98	0.01
	検量線の最高濃度	1	0.5	249	1
	検量線の最低濃度の指示値(ゼロ点を除く)(吸光度・シグナル強度等)	124.62	1898.15	1913	420.59
	検量線の最高濃度の指示値(吸光度・シグナル強度等)	4091.1	17214.4	91990	29178.7
	最低濃度の内標準物質の指示値(ゼロ点を除く)(吸光度・シグナル強度等)		665100	61040	98991.6
	最高濃度の内標準物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)		661357	59090	96761.3
	検量線の重みづけ	使用していない	使用していない	使用していない	使用していない
	検量線の回帰式	y= 4045.5623 x + 50.5856	y ＝34108.1x+176.8	y(強度比) ＝ 0.6226＊x(濃度:εg/L) - 0.8068	y ＝28949.7x ＋57.9
	相関係数、又は寄与率	相関係数　R	相関係数　R	相関係数　R	相関係数　R
		0.999938	0.999987	0.9998	0.99988
検量線の評価	最高濃度−最低濃度	0.98	0.225	2.4402	0.99
	最高濃度/最低濃度	50	10	50	100
	最高指示値−最低指示値	3966.480	0.023	1.525	0.297
	最高指示値/最低指示値	32.82859894	9.120367832	49.67366268	70.97471307
	検量線比例評価値	0.66	0.91	0.99	0.71
■試験情報					
実試料の指示値(5 回測定の平均値)	指示値(吸光度・シグナル強度等)	1017.27	4374.90	45483.28	6382.01
	内標物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)		603199.8	62542.99	99307.38
	指示値位置	0.23	0.19	0.46	0.20
空試験(操作ブランク)	測定	測定している	測定している	測定している	測定している
	操作ブランクの濃度(mg/L)	-0.0064	-0.0012	0.0020	0.00446
	指示値(吸光度・シグナル強度等)	-0.0125	136.34	297.81	187.13
	内標物質の指示値(吸光度・シグナル強度等)		665948	63654.59	98143.2
測定方法		ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 質量分析法	ICP 発光分光分析法
3 ＞ |z| ＞ 2					★
|z| ≧ 3					

8. 考察及びまとめ

各事業所の所内変動（CV%）は全ての事業所が 0 ～ 3.8 % の範囲であり、良好であった。

各事業所の試験結果（平均値）を検定した結果、2 事業所のデータが棄却された。事業所番号 1（0.298 mg/L）及び 10（0.278 mg/L）であるが、平均値（0.235 mg/L）に比べていずれも高い値となっている。

報告数は、吸光光度法（アゾメチン H 吸光光度法）が 1 事業所（棄却 1）、ICP 発光分光分析法（ICP-AES 法）は 14 事業所（棄却 1）、ICP 質量分析法（ICP-MS 法）は 5 事業所であった。

棄却処理後の報告値は、ICP-AES 法（0.238 mg/L）＞ICP-MS 法（0.226 mg/L）とやや ICP-AES 法が高値であったが、どちらも環境科学センター様が試料調整後に測定したほう素濃度は 0.23 mg/L（ICP-AES 法）と同等と言える。

また、変動では、ICP-MS 法（2.7 %）＞吸光光度法（1.5 %）＞ICP-AES 法（1.0 %）であった。

分析に使用された水は、①超純水、②イオン交換水、③蒸留水、④純水となる。

表 8-1　分析に使用された水毎の結果濃度範囲

水の種類	結果濃度範囲（mg/L）
① 超純水	0.21 ～ 0.26
② イオン交換水	0.232 ～ 0.238
③ 蒸留水	0.24 ～ 0.25
④ 純水	0.24

※棄却された事業所を除く

結果の濃度範囲は、それぞれの水による、濃度の偏りはみられず、分析に使用された水の中で最も多い超純水では濃度のばらつきが見られた。

一般的に、ICP 質量分析法では超純水を使用するが、ICP 発光分光分析法に関しては、測定に使用する水による明確な傾向は見られなかった。

操作ブランクの濃度が高い場合は、試験に使用した水や試薬、器具や機器などに汚染の可能性が考えられ、注意が必要である。

また、分析日を改めたり、複数人で分析を行ったりなどして、条件による違いがないか確認することも有効と考えられる。

分析開始日が最も遅い、9 月 15 日に測定を開始した機関の測定結果は 0.24 mg/L であり、棄却検定後の平均値 0.235 mg/L に近い値であった。

事業所番号 10 ・11 は、検量線の範囲外で定量されていた（№10 は高濃度、№11 は低濃度）。

最小二乗法による検量線は、測定値が濃度範囲の平均値付近にあるほど誤差が小さく、外側になるほど誤差が大きくなる傾向にあるため、検量線の平均値付近での定量が望ましいとされていることに留意されたい。

今回、報告されたアゾメチン H 吸光光度法は、メチレンブルー吸光光度法より感度は低いが、抽出操作の必要がなく操作が簡便である。

しかし錯体を生成させる温度により発色強度が変化するため、試料・空試験・標準液について条件を同一にする等の注意が必要である。

ICP-AES 法及び ICP-MS 法によるほう素の分析は、メモリーが大きい元素として知られている。

表 7-1「各事業所の検量線情報」の検量線比例評価値 *P* が 1 未満である事業所が見られるが、この傾向として y 切片が正になる傾向、つまりメモリーが原因によりブランクが指示値に上乗せになっている可能性が高い（7.2 検量線）。

2017 年 10 月 25 日に開催した分析技術ミーティングでも「ほう素がメモリーしやすい原因」について話題が上っており、以下にその内容を記載する。

メモリーは、スプレーチャンバー、サイクロンチャンバーの汚染が原因である。

ほう素はほう酸の形で存在していることが多く、測定系に吸着しやすく、他の元素よりメモリーされやすい。

サンプル導入部からネブライザーまでは、液状で流れるのでメモリーしても洗浄液を流せば洗浄効果が高い。これに対してチャンバーは導入物が霧化状態で存在するため、洗浄液の噴霧では十分な洗浄効果は得られず、メモリーしやすい元素は汚染原因になる。

洗浄液を長時間噴霧しても一定以上の所から洗浄効果が見られないのであれば、噴霧による洗浄はあきらめて、チャンバーを取り外して流水でジャブジャブ洗うか、アルカリ洗浄剤に漬け置き洗いする方が効率的で良い。

また、同席したメーカーからは、「測定系で汚染しやすい箇所は、チャンバー、トーチ、コーンの順なので、メモリーしたときはこの順で疑うと良い。噴霧での洗浄で解決したい場合は、酸洗浄はあまり期待できないので、アルカリ洗浄剤を使うと多少は良い」とのアドバイスをいただいている。

今回は、測定項目が「ほう素」ということもあり、ICP 発光分光分析法を採用した事業所 14 社と最も多かった。その中で、絶対検量線法を採用している事業所が 6 社、内部標準法が 6 社、標準添加法が 2 社であった。

どの手法を選択するかは、試料媒体や試料中のマトリックスに起因する干渉があるかないか、ある場合にはどのような干渉なのかによって、適切な方法を選択されるとよい。

ICP 発光分光分析法は、検量線の直線性が良いので、干渉を受けないのであれば絶対検量線法が簡便である。内部標準法は、試料媒体や酸濃度による試料導入量が変化する物理干渉がある場合に適している。内部標準物質の選択については、「第 5 回外部精度管理報告書」の考察にも記載したが、対象元素と内部標準物質が同じ分光特性を持つものを選択すると良い。標準添加法は、物理干渉やイオン化エネルギーの低い元素(K,Na など）が共存することによって対象元素のイオン化効率が変化してしまうイオン化干渉がある場合に適しているが、予想濃度の 10 倍を検量線の最高濃度に設定する等注意が必要である。

平成 29 年 9 月　神環協「第 7 回外部精度管理」参加事業所

株式会社　アクアパルス
株式会社　エスク横浜分析センター
株式会社　オオスミ
株式会社　神奈川環境研究所
株式会社　酒井化学研究所
三友プラントサービス　株式会社
JFE 東日本ジーエス　株式会社
株式会社　島津テクノリサーチ
株式会社　湘南分析センター
株式会社　総合環境分析
株式会社　相新　日本環境調査センター
株式会社　ダイワ
株式会社　タツタ環境分析センター
株式会社　タツノ
東芝環境ソリューション　株式会社
株式会社　ニチユ・テクノ
株式会社　日本水処理技研
富士産業　株式会社
ムラタ計測器サービス　株式会社
株式会社　横須賀環境技術センター

（五十音順・この順番は事業所番号順ではありません）

参考資料　アンケート一覧表　（吸光光度法）

事業所番号				1
■基本的事項				
試料の保存		（選択）	1. 冷蔵保存　2. 室温保存　3. 保存しない（直ちに分析）	冷蔵保存
分析開始月日			月日　を記入	9月11日
分析終了月日			月日　を記入	9月11日
分析担当者		（選択）	1. 1名　2. 複数	複数
			複数の場合は内容を記入	2名
分析担当者の経験年数			経験年数（数値）を記入	1.22
分析方法		（選択）	1. 吸光光度法（方法の種類）　2. ICP 発光分光分析法 3. ICP 質量分析法　4. その他	その他
			その他を選択した場合、具体的な方法を記入	JIS K 0102 47.2
使用した水		（選択）	1. 蒸留水　2. イオン交換水　3. 純水 4. 精製水（市販品）　5. 超純水　6. その他	超純水
			その他の場合は内容を記入	
■分析操作				
吸光光度法	ろ過操作等	（選択）	1. なし　2. ろ過　3. 遠心分離　4. その他	なし
			その他の場合は内容を記入	
	試料の分取量		数値を入力（単位：mL）	25
	器具の材質（分液漏斗等）	（選択）	1. ガラス製（ガラスの種類）　2. ポリエチレン製 3. その他	ポリエチレン製
			その他の場合は内容を記入	
	分析機器（光度計）		メーカー	(株)日立ハイテクノロジーズ
			型式	U-1800
	波長		数値を入力（単位：nm）	410
	吸収セルの光路長		数値を入力（単位：mm）	10
	吸収セルの材質	（選択）	1. ガラス　2. 石英　3. プラスチック	ガラス製
	光束	（選択）	1. シングル　2. ダブル	ダブルビーム（複光束）
	分光器	（選択）	1. シングル　2. ダブル	ダブルモノクロ方式
★計算式	1回目について、「出力濃度」「指示値」などを用い、具体的に記載してください。			ほう素（mg/L）　=（0.126(吸光度）+ 0.0208（切片）） ／ 0.0194(傾き）／ 25(分取量）
★その他（気付いた点、ご意見等）				

参考資料　アンケート一覧表　（ICP発光分光分析法）

事業所番号				3	4	5	7	8
■基本的事項								
試料の保存		（選択）	1. 冷蔵保存 2. 室温保存 3. 保存しない（直ちに分析）	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始月日			月日 を記入	9月8日	9月15日	9月7日	9月9日	9月6日
分析終了月日			月日 を記入	9月8日	9月15日	9月7日	9月9日	9月6日
分析担当者		（選択）	1. 1名 2. 複数	1名	1名	1名	1名	1名
			複数の場合は内容を記入					
分析担当者の経験年数			経験年数（数値）を記入	3	18	0.5	10	10
分析方法		（選択）	1. 吸光光度法（方法の種類） 2. ICP 発光分光分析法 3. ICP 質量分析法 4. その他	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法
			その他を選択した場合、具体的な方法を記入					
使用した水		（選択）	1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 純水 4. 精製水（市販品） 5. 超純水 6. その他	イオン交換水	超純水	蒸留水	超純水	超純水
			その他の場合は内容を記入					
■分析操作								
ICP 発光分光分析法	ろ過操作等	（選択）	1. なし 2. ろ過 3. 遠心分離 4. その他	なし	なし	なし	なし	ろ過
			その他の場合は内容を記入					
	器具の材質 （全量フラスコ等の器具）	（選択）	1. ガラス製（ガラスの種類） 2. ポリエチレン製 3. その他	ポリエチレン製	ガラス製（ソーダ石灰ガラス）	ポリエチレン製	ポリエチレン製	ポリエチレン製
			その他の場合は内容を記入					
	分析機器（ICP発光分光分液装置）		メーカー	アジレント・テクノロジー	島津製作所	株式会社 島津製作所製	PerkinElmer	Thermo
			型式	ICP-OES700	ICPE-9000	ICPE-9000	Optima 8300	i cap 6300 duo
	装置の型式	（選択）	1. シーケンシャル型 2. マルチチャンネル型	シーケンシャル型	マルチチャンネル型	マルチチャンネル型	マルチチャンネル型	
	波長		数値を入力（単位：nm）	249.772	249.773	249.678	249.772	249.7
	バックグラウンド補正	（選択）	1. あり 2. なし	なし	あり	あり	あり	あり
	超音波ネブライザーの使用	（選択）	1. あり 2. なし	なし	なし	なし	なし	なし
	メモリー効果の低減対策	（選択）	1. なし 2. 水による洗浄 3. その他	なし	水による洗浄	なし	水による洗浄	水による洗浄
			その他の場合は内容を記入					
★計算式	1回目について、「出力濃度」「指示値」などを用い、具体的に記載してください。			ほう素（mg/L） =出力濃度×定容量(ml)÷分取量(ml)×希釈倍率×ファクター(0.997)	ほう素（mg/L） =（1723.814 − 34.63216）/ 6757.231589 − 0.0028	ほう素（mg/L） =(1.884581e-004)×指示値−0.0046706	ほう素（mg/L） = 測定指示濃度（mg/L）×測定希釈倍率	ほう素（mg/L） =(出力濃度)−(操作Blank濃度)
★その他（気付いた点、ご意見等）								

参考資料　アンケート一覧表　（ICP発光分光分析法）

事業所番号				9	10	11	13	14
■基本的事項								
試料の保存		（選択）	1. 冷蔵保存 2. 室温保存 3. 保存しない（直ちに分析）	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始月日			月日 を記入	9月7日	9月12日	9月6日	9月6日	9月11日
分析終了月日			月日 を記入	9月11日	9月12日	9月8日	9月8日	9月11日
分析担当者		（選択）	1. 1名 2. 複数	複数	複数	1名	1名	1名
			複数の場合は内容を記入	2名	2名			
分析担当者の経験年数			経験年数（数値）を記入	10	3	5	5	3
分析方法		（選択）	1. 吸光光度法（方法の種類） 2. ICP 発光分光分析法 3. ICP 質量分析法 4. その他	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法
			その他を選択した場合、具体的な方法を記入					
使用した水		（選択）	1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 純水 4. 精製水（市販品） 5. 超純水 6. その他	超純水	純水	超純水	イオン交換水	蒸留水
			その他の場合は内容を記入					
■分析操作								
ICP 発光分光分析法	ろ過操作等	（選択）	1. なし 2. ろ過 3. 遠心分離 4. その他	なし	なし	なし	ろ過	ろ過
			その他の場合は内容を記入					
	器具の材質 （全量フラスコ等の器具）	（選択）	1. ガラス製（ガラスの種類） 2. ポリエチレン製 3. その他	ポリエチレン製	ポリエチレン製	ポリエチレン製	ポリエチレン製	ポリエチレン製
			その他の場合は内容を記入					
	分析機器（ICP発光分光分液装置）		メーカー	島津製作所	アジレント	島津製作所	島津製作所	Agilent
			型式	ICPS-7510	730-ES	ICPE-9000	ICPE-9000	5100
	装置の型式	（選択）	1. シーケンシャル型 2. マルチチャンネル型	シーケンシャル型	マルチチャンネル型	マルチチャンネル型	マルチチャンネル型	マルチチャンネル型
	波長		数値を入力（単位：nm）	249.773	249.772	249.773	208.959	249.772
	バックグラウンド補正	（選択）	1. あり 2. なし	あり	あり	あり	あり	あり
	超音波ネブライザーの使用	（選択）	1. あり 2. なし	なし	なし	なし	なし	なし
	メモリー効果の低減対策	（選択）	1. なし 2. 水による洗浄 3. その他	水による洗浄	水による洗浄	その他	水による洗浄	水による洗浄
			その他の場合は内容を記入			6%硝酸と10%ﾃﾄﾗﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑﾋﾄﾞﾛｷｼﾄﾞで洗浄		
★計算式	1回目について、「出力濃度」「指示値」などを用い、具体的に記載してください。			ほう素（mg/L） = 【（実試料の強度比指示値 − Blankの強度比指示値）− y切片】÷ 検量線の傾き ÷ 試料分取量（mL） × 定容量（mL） × 標準原液のファクター	ほう素（mg/L） =（指示値 − 591.7 ）/ 32959.3 ＝（9692.65 − 591.7 ）/ 32959.3 ＝ 0.2761（mg/L）	ほう素（mg/L） = 強度 × 傾き	ほう素（mg/L） = 0.0013327 ＊「指示値（ｼｸﾞﾅﾙ強度）」− 0.0023162 = 0.0013327 ＊ 181.2661 − 0.0023162 = 0.2392571（mg/L）、3桁目以下を切り捨てて報告値を「0.23mg/L」とした	ほう素（mg/L） =（指示値−275.91810149）/26115.79385891
★その他（気付いた点、ご意見等）				定量前に249.773nm付近にある妨害元素やナトリウム等の濃度を確認した。				

参考資料　アンケート一覧表　（ICP発光分光分析法）

事業所番号				15	17	18	20
■基本的事項							
試料の保存		（選択）	1. 冷蔵保存 2. 室温保存 3. 保存しない（直ちに分析）	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始月日			月日 を記入	9月11日	9月6日	9月14日	9月8日
分析終了月日			月日 を記入	9月11日	9月6日	9月14日	9月8日
分析担当者		（選択）	1. 1名 2. 複数	1名	複数	1名	1名
			複数の場合は内容を記入		前処理1名、測定1名		
分析担当者の経験年数			経験年数（数値）を記入	4	17	15	5
分析方法		（選択）	1. 吸光光度法（方法の種類） 2. ICP 発光分光分析法 3. ICP 質量分析法 4. その他	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法	ICP 発光分光分析法
			その他を選択した場合、具体的な方法を記入				
使用した水		（選択）	1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 純水 4. 精製水（市販品） 5. 超純水 6. その他	蒸留水	純水	超純水	超純水
			その他の場合は内容を記入				
■分析操作							
ICP 発光分光分析法	ろ過操作等	（選択）	1. なし 2. ろ過 3. 遠心分離 4. その他	なし	ろ過	なし	ろ過
			その他の場合は内容を記入				
	器具の材質 （全量フラスコ等の器具）	（選択）	1. ガラス製（ガラスの種類） 2. ポリエチレン製 3. その他	ポリエチレン製	その他	その他	ポリエチレン製
			その他の場合は内容を記入		PTFE製	PTFE製	
	分析機器（ICP発光分光分液装置）		メーカー	島津製作所	サーモフィッシャーサイエンティフィック	SIIナノテクノロジー	アジレントテクノロジーズ
			型式	ICPE-9000	iCAP6300	SPS5520	720-ES
	装置の型式	（選択）	1. シーケンシャル型 2. マルチチャンネル型	マルチチャンネル型	シーケンシャル型	マルチチャンネル型	マルチチャンネル型
	波長		数値を入力（単位：nm）	249.678	249.678	249.772	249.772
	バックグラウンド補正	（選択）	1. あり 2. なし	あり	あり	あり	なし
	超音波ネブライザーの使用	（選択）	1. あり 2. なし	なし	なし	なし	なし
	メモリー効果の低減対策	（選択）	1. なし 2. 水による洗浄 3. その他	水による洗浄	水による洗浄	水による洗浄	水による洗浄
			その他の場合は内容を記入				
★計算式	1回目について、「出力濃度」「指示値」などを用い、具体的に記載してください。			ほう素（mg/L） =5.179965e-004（傾き）×496.4184（指示値）-7.827804e-004（切片）	ほう素（mg/L） = 0.24（出力濃度）×50（定容）/50（分取量） =0.24	ほう素（mg/L） =（溶液濃度（mg/l）-ﾌﾞﾗﾝｸ濃度（mg/l））×希釈倍率	ほう素（mg/L） =（測定濃度-ブランク濃度）×定容量/検水量 （0.21904-0.00446）×50/50＝0.21458
★その他（気付いた点、ご意見等）							

参考資料　アンケート一覧表　（ICP質量分析法）

事業所番号				2	6	12	16	19
■基本的事項								
試料の保存		（選択）	1. 冷蔵保存 2. 室温保存 3. 保存しない（直ちに分析）	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始月日			月日 を記入	9月7日	9月6日	9月8日	9月8日	9月7日
分析終了月日			月日 を記入	9月8日	9月6日	9月8日	9月8日	9月7日
分析担当者		（選択）	1. 1名 2. 複数	1名	1名	1名	1名	1名
			複数の場合は内容を記入					
分析担当者の経験年数			経験年数（数値）を記入	13	8	5	3	5
分析方法		（選択）	1. 吸光光度法（方法の種類） 2. ICP 発光分光分析法 3. ICP 質量分析法 4. その他	ICP 質量分析法	ICP 質量分析法	ICP 質量分析法	ICP 質量分析法	ICP 質量分析法
			その他を選択した場合、具体的な方法を記入					
使用した水		（選択）	1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 純水 4. 精製水（市販品） 5. 超純水 6. その他	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水
			その他の場合は内容を記入					
■分析操作								
ICP 質量分析法	ろ過操作等	（選択）	1. なし 2. ろ過 3. 遠心分離 4. その他	なし	なし	なし	ろ過	ろ過
	器具の材質 （全量フラスコ等の器具）	（選択）	1. ガラス製（ガラスの種類） 2. ポリエチレン製 3. その他	ポリエチレン製	ポリエチレン製	その他	ポリエチレン製	ガラス製（石英ガラス）
			その他の場合は内容を記入			ポリプロピレン製		
	分析機器（ICP質量分析装置）		メーカー	アジレント	パーキンエルマー	アジレントテクノロジー株式会社	アジレントテクノロジー	アジレント・テクノロジー株式会社
			型式	7700	NexION300	7700x	agilent 7700	Agilent 7500cx
	質量分離部	（選択）	1. 四重極型 2. 磁場型二重収束 3. 飛行時間型 4. 三次元四重極型 5. その他	四重極型	四重極型	四重極型	四重極型	四重極型
			その他の場合は内容を記入					
	質量数		数値を入力	11	11	11	11	11
	スペクトル干渉の低減または補正	（選択）	1. なし 2. コリジョン・リアクションセル 3. 補正式による 補正 4. その他	コリジョン・リアクションセル	なし	なし	コリジョン・リアクションセル	コリジョン・リアクションセル
			その他の場合は内容を記入					
★計算式	1回目について、「出力濃度」「指示値」などを用い、具体的に記載してください。			ほう素（mg/L） =【 （出力濃度 11.465 μg/L）×（希釈率 10）－（ブランク値 0 μg/L） 】/1000 × （メスアップ量 50ml） / （採取量 25ml）= 0.2293 （mg/L）	ほう素（mg/L） =（（ほう素シグナル強度 － ブランクシグナル強度）/内標シグナル強度）/検量線傾き /1000 =（(1193207 － 12569)/1208177）/0.004309147/1000 = 0.22677mg/L	ほう素（mg/L） =(((試料のcps/内標のcps)－y切片)/検量線の傾き）＊希釈率 /1000	ほう素（mg/L） =（(測定物質のCPS/内部標準物質のCPS）×検量線の傾き + 切片） × 希釈倍率	ほう素（mg/L） = 出力濃度（μg/L）＊希釈倍率(2倍）＊0.001
★その他（気付いた点、ご意見等）								