

平成 29 年 4 月「第 6 回外部精度管理」結果報告書 ー 全シアン ー

平成 29 年 6 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 6 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 年度公共水域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 4 月 神環協 「第 6 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。

技術部会では、今年度より 2 グループに分れて部会主催の行事に対応している。技術推進グループでは、分析技術ミーティング及び事例発表会の開催準備を行い、精度管理グループでは、外部精度管理及び共同実験の準備と報告書作成、更に今後発行予定である「ぶんせきかわら版」の編集を行うことになった。

今後も、会員皆様と多くの技術情報を共有し、神環協を盛り上げていきたいと考えている。

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 4 月 神環協「第 6 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

全シアン

(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

ろ過した環境水にシアン含有溶液を添加して pH 約 12 に調製後、ポリ瓶に分注、密閉して配付します。

※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

配付した試料を 5 倍希釈したものについて、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、希釈後の試料 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 4 月 7 日 (金) 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 4 月 21 日 (金) 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)
全シアン	JIS K 0102 38.1.2 及び 38.2 吸光光度法	500	0.01
	JIS K 0102 38.1.2 及び 38.3 吸光光度法		
	JIS K 0102 38.1.2 及び 38.5 流れ分析法		

(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、孔径 1.0 μ m のガラス繊維フィルターでろ過した河川水約 25L にシアン標準液（1000mg-CN/L）4mL、ヘキサシアノ鉄（Ⅲ）酸カリウム溶液（1000mg-CN/L）16mL、水酸化ナトリウム 10g を添加したものである。調製後、直ちに 500mL ポリ瓶にできる限り空気が入らないよう充填し、4℃で一昼夜保管後配付した。この試料を 5 倍希釈した試料について、環境科学センターで 5 回の並行測定を実施したところ、平均濃度 0.146mg/L（JIS K 0102 38.1.2 及び 38.3）であった。

—平成 29 年度公共用水域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 5 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		流れ分析法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 CFA 法)	吸光光度法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法)	流れ分析法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 FIA 法)	吸光光度法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法)	流れ分析法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 CFA 法)
測定値	1	0.16	0.13	0.16	0.15	0.16	0.15	0.15	0.16
	2	0.16	0.13	0.16	0.15	0.15	0.15	0.14	0.15
	3	0.16	0.13	0.16	0.15	0.14	0.15	0.12	0.15
	4	0.16	0.13	0.16	0.15	0.16	0.15	0.14	0.15
	5	0.16	0.13	0.14	0.15	0.15	0.15	0.13	0.15
定量下限値		0.01	0.01	0.025	0.01	0.01	0.01	0.01	0.025
平均		0.16	0.13	0.156	0.15	0.152	0.15	0.136	0.152
標準偏差		0.000000	0.000000	0.008944	0.000000	0.008367	0.000000	0.011402	0.004472
変動係数		0.0%	0.0%	5.7%	0.0%	5.5%	0.0%	8.4%	2.9%

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		流れ分析法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 CFA 法)	吸光光度法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法)	流れ分析法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 CFA 法)	吸光光度法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法 (4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法)
測定値	1	1.3	0.15	0.15	0.14	0.15	0.13	0.15	0.15
	2	1.3	0.15	0.15	0.14	0.15	0.13	0.15	0.15
	3	1.3	0.15	0.15	0.14	0.15	0.13	0.15	0.15
	4	1.3	0.15	0.15	0.14	0.15	0.13	0.15	0.15
	5	1.3	0.15	0.15	0.13	0.15	0.14	0.15	0.15
定量下限値		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.025	0.03	0.01
平均		1.3	0.15	0.15	0.138	0.15	0.132	0.15	0.15
標準偏差		0.000000	0.000000	0.000000	0.004472	0.000000	0.004472	0.000000	0.000000
変動係数		0.0%	0.0%	0.0%	3.2%	0.0%	3.4%	0.0%	0.0%

表 4-1 (3)

単位：mg/L

事業所番号		17	18	19	20	21
測定方法		流れ分析法 (4-ピリジン ンカルボン 酸・ピラゾロ ン発色 CFA 法)	吸光光度法 (4-ピリジン ンカルボン 酸・ピラゾロ ン吸光光度 法)	吸光光度法 (4-ピリジン ンカルボン 酸・ピラゾロ ン吸光光度 法)	吸光光度法 (4-ピリジン ンカルボン 酸・ピラゾロ ン吸光光度 法)	吸光光度法 (4-ピリジン ンカルボン 酸・ピラゾロ ン吸光光度 法)
測定値	1	0.14	0.14	0.11	0.15	0.16
	2	0.14	0.15	0.11	0.15	0.16
	3	0.13	0.15	0.12	0.15	0.16
	4	0.13	0.14	0.12	0.15	0.16
	5	0.13	0.14	0.11	0.15	0.16
定量下限値		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
平均		0.134	0.144	0.114	0.15	0.16
標準偏差		0.005477	0.005477	0.005477	0.000000	0.000000
変動係数		4.1%	3.8%	4.8%	0.0%	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)

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

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。

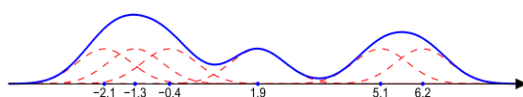


図 5-0 ガウス・カーネル密度推定のイメージ図

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 グラップズの外れ値検定

グラップズの検定が終了するまでの結果を載せた。

G は、グラップ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。 $\sqrt{\quad}$ には意味があまりないので、本報告書の表中では "b₁" 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 $1-\alpha=0.95$ 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 $1-\alpha=0.95$ 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 $\alpha=0.05$ 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 全シアン

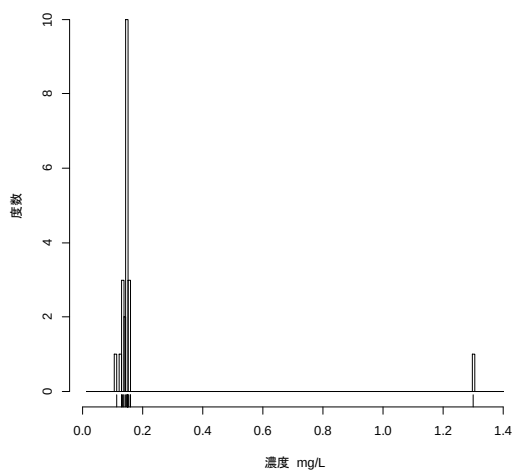


図 5-1 全データのヒストグラム

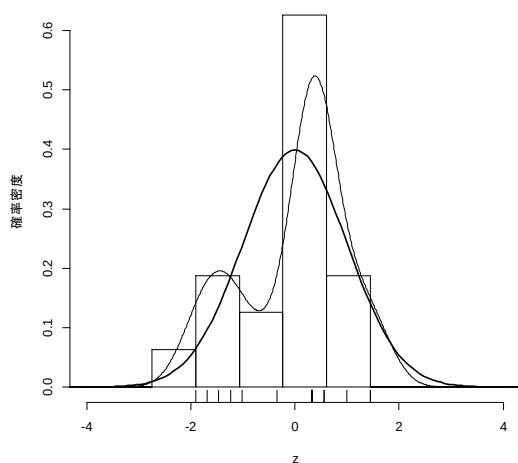
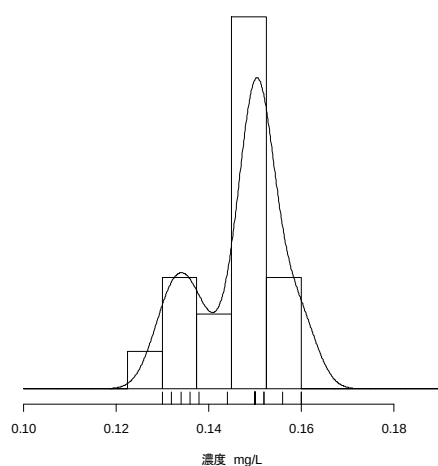


図 5-2 棄却検定後のヒストグラム

表 5-1 棄却検定後の統計量及び検定結果

平均値	0.147 mg/L
標準偏差	0.008929 mg/L
変動係数	6.07 %
最小値	0.13 mg/L
最大値	0.16 mg/L
グラブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_{21} = 4.3601$ p 値 = 2.2×10^{-16} 未満
	$n = 20$ $G_1 = 2.7524$ p 値 = 0.0201
	$n = 19$ $G_2 = 1.9099$ p 値 = 0.4386
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.8762$ p 値 = 0.01846
歪度 b_1	-0.53
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.79$
尖度 $b_2 - 3$	-0.92
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.20

6. z スコア及び昇順バーチャート

6. 1 z スコア及び z_i 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 \leq 2$	満足
$2 < z < 3$	疑わしい
$3 \leq 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 ($3 \leq |z|$ に対して)

無機物 $\pm 10\%$ 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 $\pm 20\%$ 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 全シアン

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	0.160	19	1.45	8.8	12	0.138	6	-1.01	-6.2
2	0.130	2	-1.91	-11.6	13	0.150	8	0.33	2.0
3	0.156	18	1.00	6.1	14	0.132	3	-1.69	-10.2
4	0.150	8	0.33	2.0	15	0.150	8	0.33	2.0
5	0.152	16	0.55	3.4	16	0.150	8	0.33	2.0
6	0.150	8	0.33	2.0	17	0.134	4	-1.46	-8.9
7	0.136	5	-1.24	-7.5	18	0.144	7	-0.34	-2.1
8	0.152	16	0.55	3.4	19	0.114	1	-3.70	-22.5
9	1.300	21	129	784	20	0.150	8	0.33	2.0
10	0.150	8	0.33	2.0	21	0.160	19	1.45	8.8
11	0.150	8	0.33	2.0					

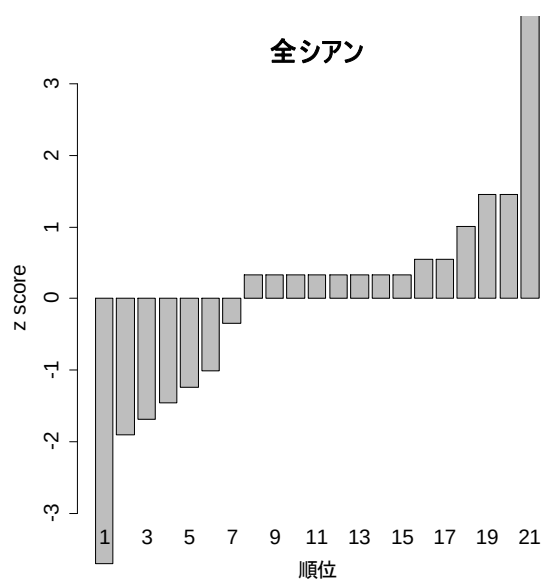


図 6-1 昇順バーチャート

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 18/21 データ（以下「データ」は省略）、保存しない（直ちに分析）が 3/21 であった。

分析開始日は、最も遅いのは 4 月 20 日で 13 日後であった。

分析担当者は、1 名が 18/21、複数（2 名）が 3/21 であった。

分析方法は、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法が 15/21、流れ分析（4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン発色 CFA 法）が 5/21、流れ分析（4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン発色 FIA 法）が 1/21 であった。

試験に使用した水は、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法で超純水が 4/15、イオン交換水が 1/15、蒸留水が 4/15、純水が 5/15、RO 水が 1/3 であった。流れ分析（4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン発色 CFA 法）では、超純水が 2/5、イオン交換水が 1/5、蒸留水が 1/5、純水が 1/5 であった。流れ分析（4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン発色 FIA 法）では、イオン交換水が 1/1 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乘せになっている、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、基本的には各試料の指示値をもとに検量線の中での位置（ $y_{\min} = 0 \sim y_{\max} = 1$ ）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、 $3 > |z| > 2$ 、 $|z| \geq 3$ 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					
標準液	調製方法	メーカー製標準液	自社調製	自社調製	自社調製
検量線	検量線の点数(ゼロ点も含む)	4	8	5	6
	検量線の濃度単位	mg/L	μg	μg	mg
	検量線の最低濃度(ゼロ点を除く)	0.001	0.05	0.5	0.0002
	検量線の最高濃度	0.5	2.00	4	0.005
	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
	検量線の最低濃度の指示値(ゼロ点を除く) (吸光度・シグナル等)	0.015	0.021	0.068	0.0327
	検量線の最高濃度の指示値 (吸光度・シグナル等)	0.669	0.831	0.535	0.8256
	検量線の回帰式	$y = 5.547133E-003x + (-8.761157E-004)$	$y = 2.4073x - 0.0026$	$y = 0.13308x + 0.00420$	$y = 164.92489x - 0.00027$
	相関係数、又は寄与率	相関係数 R	相関係数 R	相関係数 R	寄与率(決定係数) R ²
		0.99999	0.9999	0.9999	0.99999
検量線の評価	最高濃度-最低濃度	0.499	1.95	3.5	0.0048
	最高濃度/最低濃度	500	40	8	25
	最高指示値-最低指示値	0.654	0.81	0.467	0.7929
	最高指示値/最低指示値	44.6	39.57142857	7.867647059	25.24770642
	検量線比例評価値	0.09	0.99	0.98	1.01
■ 試験情報					
実試料の指示値 (5 回測定の前平均値)	指示値(吸光度・シグナル等)	0.2172	0.282	0.219	0.4948
	指示値位置	0.31	0.32	0.32	0.58
空試験(操作ブランク)	測定	測定していない	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
	指示値(吸光度・シグナル等)			0	0
測定方法 ※ 1		流れ分析 (CFA)	吸光光度法	吸光光度法	吸光光度法
$3 > z > 2$					
$ z \geq 3$					

※ 1 吸光光度法・・・4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法
 流れ分析 (FIA)・・・4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 FIA 法
 流れ分析 (CFA)・・・4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 CFA 法

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					
標準液	調製方法	自社調製	メーカー製標準液	自社調製	自社調製
検量線	検量線の点数(ゼロ点も含む)	4	5	6	5
	検量線の濃度単位	μg	mg/L	μg	mg/L
	検量線の最低濃度(ゼロ点を除く)	0.5	0.01	0.5	0.025
	検量線の最高濃度	5	0.2	9	0.5
	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
	検量線の最低濃度の指示値(ゼロ点を除く)(吸光度・シグナル等)	0.026	6.2488	0.036	4.799
	検量線の最高濃度の指示値(吸光度・シグナル等)	0.271	133.0995	0.672	82.812
	検量線の回帰式	$y = 0.05446x$	$y = 666.949256x - 0.226990$	$y = 0.0746x - 0.0014$	$y = 0.006043182x - 0.003631289$
	相関係数、又は寄与率	寄与率(決定係数) R ²	相関係数 R	相関係数 R	相関係数 R
		0.9997	0.999992	1.0000	0.99983
検量線の評価	最高濃度-最低濃度	4.5	0.19	8.5	0.475
	最高濃度/最低濃度	10	20	18	20
	最高指示値-最低指示値	0.245	126.8507	0.636	78.013
	最高指示値/最低指示値	10.42307692	21.3000096	18.66666667	17.25609502
	検量線比例評価値	1.04	1.07	1.04	0.86
■ 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・シグナル等)	0.213	105.7378	0.261	13.331
	指示値位置	0.76	0.78	0.35	0.11
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	測定していない
	操作ブランクの濃度(mg/L)	0	0.00047	0	
	指示値(吸光度・シグナル等)	0	0.0877	0.001	
測定方法 ※ 1		吸光光度法	流れ分析 (FIA)	吸光光度法	流れ分析 (CFA)
$3 > z > 2$					
$ z \geq 3$					

※ 1 吸光光度法・・・4-ピリジジカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法
 流れ分析 (FIA)・・・4-ピリジジカルボン酸・ピラゾロン発色 FIA 法
 流れ分析 (CFA)・・・4-ピリジジカルボン酸・ピラゾロン発色 CFA 法

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					
標準液	調製方法	メーカー製標準液	自社調製	自社調製	メーカー製標準液
検量線	検量線の点数(ゼロ点も含む)	5	6	6	4
	検量線の濃度単位	mg/L	μg	mg/L	μg
	検量線の最低濃度(ゼロ点を除く)	0.01	0.5	0.0101	0.5
	検量線の最高濃度	0.5	10	0.4996	9
	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
	検量線の最低濃度の指示値 (ゼロ点を除く) (吸光度・シグナル等)	0.0097	0.041	0.0103	0.042
	検量線の最高濃度の指示値 (吸光度・シグナル等)	0.4999	0.823	0.507	0.743
	検量線の回帰式	$y = (8.186212E-001)x + (7.682070E-005)$	$y = 0.0818x + 0.0005$	$y = 0.9855532 X$	$y = 12.14x + 0.014$
	相関係数、又は寄与率	相関係数 R	寄与率(決定係数) R ²	相関係数 R	相関係数 R
		1	0.9998	1	1.000
検量線の評価	最高濃度-最低濃度	0.49	9.5	0.4895	8.5
	最高濃度/最低濃度	50	20	49.46534653	18
	最高指示値-最低指示値	0.4902	0.782	0.4967	0.701
	最高指示値/最低指示値	51.53608247	20.07317073	49.22330097	17.69047619
	検量線比例評価値	1.03	1.00	1.00	0.98
■ 試験情報					
実試料の指示値 (5 回測定 of 平均値)	指示値(吸光度・シグナル等)	0.15	0.635	0.1568	0.2982
	指示値位置	0.29	0.76	0.29	0.37
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)	-0.0001	0.0004	0	0
	指示値(吸光度・シグナル等)	0	0.002	0	0.000
測定方法 ※ 1		流れ分析(CFA)	吸光光度法	流れ分析(CFA)	吸光光度法
$3 > z > 2$					
$ z \geq 3$		★			

※ 1 吸光光度法・・・4ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法
 流れ分析 (FIA)・・・4ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 FIA 法
 流れ分析 (CFA)・・・4ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 CFA 法

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					
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	自社調製
検量線	検量線の点数(ゼロ点も含む)	6	5	6	6
	検量線の濃度単位	μg	μg	μg	μg
	検量線の最低濃度(ゼロ点を除く)	0.5	0.5	0.25	0.5
	検量線の最高濃度	9	8	5	9
	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
	検量線の最低濃度の指示値 (ゼロ点を除く) (吸光度・シグナル等)	0.0362	0.043	0.0205	0.037
	検量線の最高濃度の指示値 (吸光度・シグナル等)	0.7307	0.656	0.406	0.690
	検量線の回帰式	$y = -0.0025 + 0.0813x$	$y = 0.081421x$	$y = 0.0811x - 0.0014$	$y = 0.0784257x$
	相関係数、又は寄与率	相関係数 R	寄与率(決定係数) R ²	寄与率(決定係数) R ²	寄与率(決定係数) R ²
		0.999979	0.9998	0.9999	0.9999446
検量線の評価	最高濃度-最低濃度	8.5	7.5	4.75	8.5
	最高濃度/最低濃度	18	16	20	18
	最高指示値-最低指示値	0.6945	0.613	0.3855	0.653
	最高指示値/最低指示値	20.18508287	15.25581395	19.80487805	18.64864865
	検量線比例評価値	1.12	0.95	0.99	1.04
■ 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・シグナル等)	0.1482	0.224	0.1226	0.301
	指示値位置	0.16	0.30	0.26	0.40
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)	0.00054	0.0006	0.002	0.00
	指示値(吸光度・シグナル等)	-0.0003	0.005	0.0003	0.000
測定方法 ※ 1		吸光光度法	吸光光度法	吸光光度法	吸光光度法
$3 > z > 2$					
$ z \geq 3$					

※ 1 吸光光度法・・・4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法
 流れ分析 (FIA)・・・4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 FIA 法
 流れ分析 (CFA)・・・4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 CFA 法

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					
標準液	調製方法	メーカー製標準液	自社調製	メーカー製標準液	自社調製
検量線	検量線の点数(ゼロ点も含む)	7	4	5	5
	検量線の濃度単位	mg/L	μg	mg/L	mg/L
	検量線の最低濃度(ゼロ点を除く)	0.01	0.4091	0.001	0.03
	検量線の最高濃度	1.0	7.3637	0.006	0.30
	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
	検量線の最低濃度の指示値 (ゼロ点を除く) (吸光度・シグナル等)	0.0088	0.0304	0.079	0.025
	検量線の最高濃度の指示値 (吸光度・シグナル等)	0.8463	0.5933	0.475	0.240
	検量線の回帰式	$y = 1.2056x + 0.0031$	$y = 0.080489 * x$ (x: 含有量(μg), y: 吸光度)	$y = 78.895x$	$y = 1.2545x - 0.0007$
	相関係数、又は寄与率	寄与率(決定係数) R2	寄与率(決定係数) R2	寄与率(決定係数) R2	寄与率(決定係数) R2
		0.9983	1	0.9999	1.0000
検量線の評価	最高濃度-最低濃度	0.99	6.9546	0.005	0.27
	最高濃度/最低濃度	100	17.99975556	6	10
	最高指示値-最低指示値	0.8375	0.5629	0.396	0.215
	最高指示値/最低指示値	96.17045455	19.51644737	6.012658228	9.6
	検量線比例評価値	0.96	1.08	1.00	0.96
■ 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・シグナル等)	0.0547	0.3762	0.238	0.122
	指示値位置	0.05	0.61	0.40	0.45
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)	0.00612	0.00021	0.00	0.000
	指示値(吸光度・シグナル等)	0.0000	0.0005	0.005	0.000
測定方法 ※ 1		流れ分析(CFA)	吸光光度法	吸光光度法	吸光光度法
$3 > z > 2$					
$ z \geq 3$				★	

※ 1 吸光光度法・・・4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法
 流れ分析 (FIA)・・・4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 FIA 法
 流れ分析 (CFA)・・・4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 CFA 法

表 7-1 (6) 各事業所の検量線情報

事業所番号		21
■ 検量線情報		
標準液	調製方法	メーカー製標準液
検量線	検量線の点数(ゼロ点も含む)	5
	検量線の濃度単位	mg/L
	検量線の最低濃度(ゼロ点を除く)	0.01
	検量線の最高濃度	0.08
	検量線の重みづけ	使用していない
	検量線の最低濃度の指示値(ゼロ点を除く)(吸光度・シグナル等)	0.035
	検量線の最高濃度の指示値(吸光度・シグナル等)	0.292
	検量線の回帰式	$y = 3.6550 \times -0.00105$
	相関係数、又は寄与率	寄与率(決定係数) R2
		0.99994
検量線の評価	最高濃度-最低濃度	0.07
	最高濃度/最低濃度	8
	最高指示値-最低指示値	0.257
	最高指示値/最低指示値	8.342857143
	検量線比例評価値	1.04
■ 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・シグナル等)	0.1452
	指示値位置	0.43
空試験(操作ブランク)	測定	測定している
	操作ブランクの濃度(mg/L)	0
	指示値(吸光度・シグナル等)	0
測定方法 ※ 1		吸光光度法
$3 > z > 2$		
$ z \geq 3$		

※ 1 吸光光度法・・・4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法
 流れ分析 (FIA)・・・4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 FIA 法
 流れ分析 (CFA)・・・4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン発色 CFA 法

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10%以下であり、5%以内は18事業所であった。

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9は、検定後の平均値（0.147mg/L）よりも概ね10倍も高い値であったことから、一桁誤って計算した可能性が考えられた。

事業所番号19は低い値だった。一般に発色試薬を加えた後の溶液温度が低い場合や放置時間が短いと十分に発色しないが、規格通りの発色条件であったことから、検量線に用いた標準液の濃度に原因がある可能性が示唆されたため、標準液作成の手順等の確認を行うことが望ましい。

棄却検定後の試験結果(平均値)について、試験方法毎に統計量を比較した。

表 8-1 試験方法毎の統計量

	全結果	吸光光度法	流れ分析法
データ数（棄却後）	19	14	5
平均値	0.147 mg/L	0.146 mg/L	0.149 mg/L
標準偏差	0.008929 mg/L	0.008974 mg/L	0.009445 mg/L
変動係数	6.07 %	6.13 %	6.33 %

流れ分析法のデータ数は少ないが、吸光光度法と流れ分析法の平均値と変動係数を比較したところ試験方法による差は認められなかった。

分析に使用された水は、①超純水、②RO水、③純水、④蒸留水、⑤イオン交換水となる。

表 8-2 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	0.13～0.16
② RO 水	0.15
③ 純水	0.15
④ 蒸留水	0.13～0.16
⑤ イオン交換水	0.13～0.15

※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、超純水、蒸留水、イオン交換水では濃度のばらつきが見られた。

シアンの測定に関して、測定に使用する水による明確な傾向は見られなかった。

4月20日に測定を開始した機関は0.13mg/Lであったが、4月17日、18日に測定を開始した機関は、それぞれ0.16mg/L、0.15mg/Lであることから、試料中のシアンはアルカリ、温度管理によって固定されていたと考えられる。

検量線については、事業所番号17が、検量線の低濃度側で定量されている（試料の指示値位置 0.0547）。ダイナミックレンジが広い装置（検量線の濃度範囲も他の事業所に比べて広い）を使用されているかもしれないが、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。検量線の低濃度側で定量されたことが平均値よりやや低い結果（0.134mg/L）となったことの一因かも知れない。

事業所番号1の検量線比例評価値が、0.09であったが、恐らく検量線の最低濃度が0.001mg/Lとあり、0.01mg/Lの記載ミスではないかと考えられる。

吸光光度法は、選択性の高い呈色試薬を用い、蒸留などの前処理操作により共存物質の妨害を除去する、高感度で精度の良い分析方法である。

しかし定められた測定条件ではない場合、結果に誤りをもたらすことがあるため注意が必要である。

今回の結果から、平均値に対して低めの値がみられる。要因として蒸留時の留出速度が影響していると考えられる。JISでは2～3mL/分と設定範囲も狭いので、蒸留装置1セットごとに火加減、摺り寄せ等の接続部分などの確認が重要である。

対して、流れ分析法では同じ条件で前処理から発色操作まで行われるので、検体ごとに回収率が変化する事は少ないと考えられる。反面、流路の汚れや詰まり、加熱槽の汚れなど、測定結果から判断しにくい部分のメンテナンスが大切である。

特にシアン化合物は、通常検出されない試料が多いので、吸光光度法、流れ分析法ともに、標準溶液や試薬の濃度の間違いや劣化がないことを検量線の傾きや感度で確認されるとよい。

吸光光度法では温度、pH、試薬の添加量と添加順、発色放置時間などにも注意が必要であり、各操作の意味を理解して分析することで、精度の良い分析値が得られる。

また、試料種によっては擬似シアン生成の可能性もあるので、この場合は、EDTAを添加しないで蒸留を行い、併せて回収率も確認されるとよいと思う。

平成 29 年 4 月 神環協「第 6 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 アサヒ産業環境
株式会社 オオスミ
化工機プラント環境エンジ 株式会社
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 テクノリサーチ 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 ニチュ・テクノ
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		2	3	4	5	7
■基本的事項						
試料の保存		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		2017/4/20	2017/4/17	2017/4/18	2017/4/10	2017/4/11
分析終了月日		2017/4/20	2017/4/18	2017/4/19	2017/4/13	2017/4/12
分析担当者		1名	1名	1名	複数	1名
分析方法		吸光光度法(4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン 吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン 吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン 吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン 吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン 吸光光度法)
使用した水		イオン交換水	超純水	蒸留水	純水	超純水
■分析操作						
前処理	前処理操作	操作あり	操作あり	操作あり	操作あり	操作あり
	試料量(単位:mL)	50	200	100	100	250
	定容量(単位:mL)	100	100	100	100	100
	前処理方法	加熱蒸留法	加熱蒸留法	加熱蒸留法	加熱蒸留法	加熱蒸留法
吸光光度法	試料量又は前処理検液分取量(単位:mL)	10	5	20	25	10
	発色放置時間(単位:分)	30	30	30	30	30
	発色放置温度(単位:℃)	25	25	25	16	25
	波長(単位:nm)	638	638	638	638	638
	吸収セルの光路長(単位:mm)	50	10	20	10	10
	吸収セルの材質	ガラス製	プラスチック製	ガラス製	ガラス製	ガラス製
	光束	ダブルビーム(複光束)	ダブルビーム(複光束)	ダブルビーム(複光束)	ダブルビーム(複光束)	ダブルビーム(複光束)
分光器		ダブルモノクロ方式	シングルモノクロ方式	シングルモノクロ方式	シングルモノクロ方式	シングルモノクロ方式
★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		全シアン(mg/L) = $0.6818 \times \frac{1}{1000} \times \frac{100}{10} \times \frac{1000}{50} = 0.13$	全シアン(mg/L) = $[\mu\text{g}] \div 1000 \times [\text{定容量}] \div [\text{分取量}] \times 1000 \div [\text{試料量}]$	全シアン(mg/L) = $0.003(\text{出力濃度mg}) \times 100(\text{定容量mL}) \div 20(\text{発色分取量mL}) \times 1000(\text{mL} \rightarrow \text{L換算}) \div 100(\text{試料量mL})$	全シアン(mg/L) = (吸光度 / 回帰係数 × 1000 × 最終液量 / 分取量) / (試料量 × 1000)	全シアン(mg/L) = ((0.281 - 0.001) + 0.0014) / 0.0746 / 10 × 100 / 250 = 0.1508
★その他(気付いた点、ご意見等)						

参考資料 アンケート一覧表（吸光光度法）

事業所番号		10	12	13	14	15
■基本的事項						
試料の保存		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		2017/4/7	2017/4/11	2017/4/10	2017/4/14	2017/4/10
分析終了月日		2017/4/16	2017/4/19	2017/4/17	2017/4/14	2017/4/10
分析担当者		1名	1名	1名	1名	複数
分析方法	吸光光度法(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)
使用した水		蒸留水	超純水	純水	蒸留水	その他
						RO水
■分析操作						
前処理	前処理操作	操作あり	操作あり	操作あり	操作あり	操作あり
	試料量(単位:mL)	250	250	60	80	100
	定容量(単位:mL)	100	100	100	100	100
	前処理方法	加熱蒸留法	加熱蒸留法	加熱蒸留法	加熱蒸留法	加熱蒸留法
吸光光度法	試料量又は前処理検液分取量(単位:mL)	20	10	20	25	10
	発色放置時間(単位:分)	30	30	30	30	30
	発色放置温度(単位:℃)	25	25	25	25	25
	波長(単位:nm)	638	638	638	638	638
	吸収セルの光路長(単位:mm)	10	10	10	10	10
	吸収セルの材質	ガラス製	ガラス製	ガラス製	ガラス製	ガラス製
	光束	ダブルビーム(複光束)	ダブルビーム(複光束)	ダブルビーム(複光束)	ダブルビーム(複光束)	ダブルビーム(複光束)
		分光器	ダブルモノクロ方式	シングルモノクロ方式	ダブルモノクロ方式	シングルモノクロ方式
★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		全シアン(mg/L) = (吸光度-y切片)÷検量線の傾き×定容量÷発色量×1÷試料量 = (0.639-0.0005)÷0.0818×100÷20×1÷250 = 0.15614 ≒ 0.15	全シアン(mg/L) = 3.730(出力濃度ug)/10(発色分量ml)×100(蒸留後全量ml)/250(試料採取量ml)	全シアン(mg/L) = (実試料の出力濃度(μg) - 操作ブランクの出力濃度(μg)) / 1000 × 定容量(mL) / 前処理検液分取量(mL) × 1000 / 試料量(mL)	全シアン(mg/L) = [{(サンプル指示値-ブランク指示値)/検量線の傾き×前処理後液量(mL)} / (試料量(mL)×測定に用いた液量(mL))] = [{(0.219-0.002)/0.081421×100} / (80×25)]	全シアン(mg/L) = (((試料指示値-検量線の0 μg指示値)-y切片) / 傾き) × (留出液定容量(mL) / 前処理検液分取量(mL)) × (1000 / 試料量(mL)) × (1 / 1000) × ファクター
★その他(気付いた点、ご意見等)						検量線の点数について、実際の測定は検量線ゼロを含めて行っているので、6点ですが、検量線を計算する際には、各測定値から検量線ゼロを差し引いた値5点を用いています。

参考資料 アンケート一覧表（吸光光度法）

事業所番号		16	18	19	20	21
■基本的事項						
試料の保存		冷蔵保存	保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始月日		2017/4/11	2017/4/7	2017/4/18	2017/4/7	2017/4/10
分析終了月日		2017/4/14	2017/4/7	2017/4/18	2017/4/21	2017/4/11
分析担当者		1名	1名	1名	1名	1名
分析方法		吸光光度法(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)	吸光光度法(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)
使用した水		純水	超純水	純水	純水	蒸留水
■分析操作						
前処理	前処理操作	操作あり	操作あり	操作あり	操作あり	操作あり
	試料量(単位:mL)	50	250	100	20	50
	定容量(単位:mL)	250	100	100	100	100
	前処理方法	加熱蒸留法	加熱蒸留法	加熱蒸留法	加熱蒸留法	加熱蒸留法
吸光光度法	試料量又は前処理検液分取量(単位:mL)	10	12.5	25	20	25
	発色放置時間(単位:分)	30	30	30	30	30
	発色放置温度(単位:℃)	20	20	25	25	25
	波長(単位:nm)	638	638	638	638	638
	吸収セルの光路長(単位:mm)	10	10	10	10	10
	吸収セルの材質	石英製	石英製	ガラス製	石英製	石英製
	光束	ダブルビーム(複光束)	ダブルビーム(複光束)	ダブルビーム(複光束)	シングルビーム(単光束)	ダブルビーム(複光束)
分光器		シングルモノクロ方式	シングルモノクロ方式	ダブルモノクロ方式	シングルモノクロ方式	シングルモノクロ方式
★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		全シアン(mg/L) = 吸光度 × 1/0.07842 × 1/発色時分取量 × 前処理後定容量/蒸留量	全シアン(0.149mg/L) = [吸光度(0.3770) / 回帰式係数(0.080489)](μg) * [留出液の定容量(100mL) / [留出液の発色操作分取量(12.5mL) * 試料液の蒸留フラスコ分取量(250mL)]]	全シアン(mg/L) = 指示値 × f(ファクター) × 希釈率	全シアン(mg/L) = 「指示値:0.122」 × 1.2545 - 0.0007 = 「出力濃度:0.152mg/L」	全シアン(mg/L) = 0.0399 × 50/1000 × 100/25 × 1000/50 = 0.1596
★その他(気付いた点、ご意見等)			実験中で使用する水は超純水で統一しました(配布試料を5倍希釈する際の水も超純水を用いました)。			

参考資料 アンケート一覧表（流れ分析法）

事業所番号		1	6	8	9	11	17
■基本的事項							
試料の保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	保存しない(直ちに分析)
分析開始月日	2017/4/10	2017/4/10	2017/4/12	2017/4/11	2017/4/13	2017/4/7	
分析終了月日	2017/4/10	2017/4/10	2017/4/12	2017/4/11	2017/4/13	2017/4/7	
分析担当者	1名	1名	複数	1名	1名	1名	
			1:加熱蒸留担当 2:流れ分析担当				
分析方法	流れ分析法(4-ピリジンカルボン酸・ピラ ゾロン発色CFA法)	流れ分析法(4-ピリジンカルボン酸・ピラ ゾロン発色FIA法)	流れ分析法(4-ピリジンカルボン酸・ピラ ゾロン発色CFA法)	流れ分析法(4-ピリジンカルボン酸・ピラ ゾロン発色CFA法)	流れ分析法(4-ピリジンカルボン酸・ピラ ゾロン発色CFA法)	流れ分析法(4-ピリジンカルボン酸・ピラ ゾロン発色CFA法)	
使用した水	超純水	イオン交換水	純水	イオン交換水	蒸留水	超純水	
■分析操作							
前処理	前処理操作	操作なし	操作あり	操作あり	操作なし	操作なし	操作あり
	試料量(単位:mL)	50	50	50			50
	定容量(単位:mL)		50	100			100
	前処理方法		加熱蒸留法	加熱蒸留法			加熱蒸留法
流れ分析法	試料の流量(単位:mL/min)	0.635	不明	2	1	0.726	0.635
	注入量(単位:μL)	0.95	250	3000	1500	1089	952.5
	恒温槽の温度(単位:℃)	145	65	145	145	60	60
	反応コイルのサイズ [内径(mm)×長さ(m)]	①10T 1個 1×0.54 ②5T 1個 1×0.27 ③加熱槽(60℃) 1個 1×3 ④20T 1個 1×1.08	内径 0.25mm × 長さ 0.45m	2×0.66	2(mm)×2(m)	1mm × 1.65m	1.0mm × 4.89m
	波長(単位:nm)	630	636	630	630	630	630
	光路長(単位:mm)	30	10	50		30	30
★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		全シアン(mg/L) = 5.547133E-003 × 0.219 + (-8.761157E-004)	全シアン(mg/L) = (指示値 + 0.226990) / 666.949256	全シアン(mg/L) = 出力濃度 × 加熱蒸 留定容量 / 試料分取量 × シアン標準液 ファクター	全シアン(mg/L) = (0.1552(測定値) - 0.0000(ブランク値)) × 100(定容 量) / 20(分取量) × 1(希釈倍率) × 1.800(シアンファクター)	全シアン(mg/L) = 0.9855532 × 指示 値(吸光度) = 0.1552	全シアン(mg/L) = (1.2056 × (吸光度 指示値) + 0.0031) × 100(蒸留後試 料量) / 50(検水量)
★その他(気付いた点、ご意見等)			特になし				