

毒性のないフェロシアン塩を用いる水試料中の全シアン定量共同実験 ～シアン分析の再現精度向上のために～

(埼環協技術委員会)

鈴木俊策・箕田芳幸・小泉四郎
倭文秀一・天野朋子・久島俊和
志村和俊・吉田拓也・高橋紀子
岩本幸代・竹森利則・鈴木茂行
渡辺季之・浄土真佐実・澤田貴之
齋藤友子・村井幸男[®]



原稿執筆及び発表した村井幸男

1. まえがき

青酸カリで知られるように、ある種のシアン化合物には強い毒性がある。シアンが作用すると、人体は組織内窒息を起こし普通数秒～数分で中毒症状が現れ、頭痛、めまい、意識障害、けいれん等が起こり、青酸カリでは150～300mgで死亡する。シアン化合物の分析は、水質環境基準、排水基準、水道法水質基準、地下水基準、土壤溶出量基準、土壤含有量基準、産業廃棄物判定基準等として最も重要な項目の一つである。

しかし、シアン化合物分析の信頼性は十分ではない。化学分析においては標準液の濃度の正確さが信頼性の生命線であるが、シアン化合物についてトレーサビリティ体系に準拠した認証標準液の供給が出来ていない。且つ、シアン化物イオン標準液を自家調製する際には、シアン化カリウムなどの猛毒物質を安全確保のために精密な作業で溶解するだけでなく、その濃度を別途標定した硝酸銀標準液を用いて滴定操作を行い正確な濃度を算出する必要がある。シアン化物イオン標準液(0.1～1000mg/L)は、容器の形状や材質、保存温度等を選択しても5～6ヶ月間に1%を越える分解は避けられない^{1),2)}。分析技術上の問題があることは衆知でありながら、強い毒性及び標準液の不安定性が障害となって、シアン化合物分析について多数の分析所が共同実験に取り組んだとのまとまった報告は見当たらない。誰も対策を立てることができなかった。実際に共同実験をしなければ、再現精度(Reproducibility)上の問題が解決できる筈もなく、そもそも悪さかげんの程度すら把握できていないことになる。

一方、シアン化合物の中でもフェロシアン塩のような錯塩化合物は毒性がないとWHO(世界保健機構)等が認めていることから、フェロシアン化カリウム、フェロシアン化

カルシウム及びフェロシアン化ナトリウムは、平成14年8月1日、食品添加物の認可があった³⁾。シアン化合物の分析の再現精度向上に、フェロシアン塩の無毒性及び安定性が活かせるとの内部提案から本共同実験の目標と実験内容が一気に現実化した。

埼玉県環境計量協議会技術委員会は、測定値の精度を向上させ、信頼性を高めることを目的として、分析共同実験を行い会員の技術向上を図ってきている。平成16年度第2回のテーマは、上述の観点から「毒性のないフェロシアン塩を用いる水試料中の全シアン定量共同実験」とした。

2. 共同実験の実施内容

2. 1 共同実験配布試料

(1) A試料の調製と調製目標値

関東化学製鹿1級フェロシアン化ナトリウム十水和物 { $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、純度： $>98.0\%$ } の310mgを秤り取り、水に溶かした後200mL全量フラスコに移し入れ水で定容とする(CN原液：500mg/L)。このCN原液15mLを全量ピペットにより採取し、水酸化ナトリウム特級2gと共に水で希釈(溶解)して10Lとした。

CN原液の調製値は次のとおり。

$$\begin{array}{ccccccccccc} 310\text{mg} & \times & 26.018 & \times & 6 & \div & 484.06 & \div & 200 & \times & 1000 & = & 500\text{mg/L} \\ \downarrow & & \\ \text{秤取量} & & \text{CN式量} & & \text{6式量分} & & \text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O式量} & & \text{定容量} & & \text{mg} \rightarrow \mu\text{g換算} & & \end{array}$$

A試料の調製目標値は次のとおり。

$$500\text{mg/L} \times 15\text{mL} \div 10000\text{mL} = 0.75\text{mg/L}$$

(2) B試料の調製と調製目標値

A試料と同じCN原液20mLを全量ピペットにより採取し、水酸化ナトリウム特級2gと共に水で希釈(溶解)して10Lとした。

B試料の調製目標値は次のとおり。

$$500\text{mg/L} \times 20\text{mL} \div 10000\text{mL} = 1\text{mg/L}$$

2. 2 共同実験参加事業所

表1の28事業所から結果の報告があった。

表1 共同実験（シアン）参加事業所

（アイウエオ順）

1	アルファー・ラボラトリー(株) 分析センター	15	(株)総合環境分析 東京技術センター
2	(株)宇部三菱セメント研究所 埼玉センター	16	大日本イキ環境エンジニアリング(株) 戸田事業所
3	エヌエス環境(株)東京支社 東京技術センター	17	(株)高見沢分析化学研究所
4	(財)化学物質評価研究機構 東京事業所	18	中央化学産業(株)
5	(株)環境管理センター 北関東支社	19	寺木産業(株)
6	(株)環境テクノ	20	(株)テルナイト 東京技術センター
7	関東化学(株)草加工場	21	(株)東京久栄
8	(株)関東環境科学	22	東邦化研(株) 環境分析センター
9	協和化工(株) 分析センター	23	同和ハイテック(株)
10	(株)熊谷環境分析センター	24	日本環境(株)埼玉支店
11	埼玉ゴム工業(株)	25	(株)ハイメック関東事業所
12	(株)産業分析センター	26	(株)ビー・エム・エル
13	ジャパンアースプロテクト(株)	27	松田産業(株)開発センター
14	(株)ジャパンエナジー 精製技術センター	28	三菱マテリアル資源開発(株)環境技術センター

2. 3 実験要領

(1)分析項目及び分析方法

配布した水溶液中の全シアン濃度を求め、報告することとした。分析方法は特に指定しなく、日頃採用している方法で行って欲しいと要請した。結果的に、JIS K 0102の規定にある次の3方法のいずれかであった。

- ① 38.1.2 (pH2以下で発生するシアン化水素)の前処理及び38.2 (ピリジン-ピラズロン吸光光度法)、
- ② 38.1.2の前処理及び38.3 (4-ピリジンカルボン酸-ピラズロン吸光光度法)、
- ③ 38.1.2の前処理及び38.4 (イオン電極法)。

全シアンの蒸留(38.1.2の前処理)では、りん酸酸性でEDTAを大過剰に添加して各種シアン化合物中のシアンを蒸留分離する。この条件下では金属シアン錯体から、ほとんど全部(小市の実験によれば、フェロシアン化カリウムの0.01~0.5mg/Lについて92.0~98.1%の回収率⁴⁾)のシアンが留出し、定量対象となる。

(2)送付試料

水試料2本(2.1により調製したアルカリ性水溶液、100~150mL)を各分析所に送付した。

(3)繰り返し測定

A及びB試料について、日を変えて2回繰り返し測定を行い、その結果(濃度)を報告してもらった。

(4)実験条件のアンケート調査

共同実験に参加した会員各社には、併せて全シアン分析方法の実験条件をアンケート方式で回答していただいた。

3. 実験結果と考察

3. 1 外れ値の処理等

3. 1. 1 回答内容

試料の測定結果及びアンケート方式で訊ねた各分析所で採用の条件一覧は、表 2 のとおりであった。

3. 1. 2 外れ値の棄却

各分析所が報告した A 試料の平均値(全データ)をヒストグラムとして図 1 に示した。表 3 には JIS Z 8402:1999 による Grubbs の標準化係数及び Z スコアを載せ、統計計算結果のまとめは表 4 に示した。表 3 の右端の米印は Grubbs の棄却限界を越えることを示す。L-6 のデータが危険率 1%有意で棄却された。

L-6 のデータ(外れ値 1 ケ)を除いたヒストグラムを図 2 に示した。表 5 には Grubbs の標準化係数を記載し、このときの統計計算結果を表 6 に示した。L-23 のデータが危険率 1%有意で棄却された。

更に、L-6 及び L-23 のデータ(外れ値 2 ケ)を除いたヒストグラムを図 3 に示した。表 7 には同様に Grubbs の標準化係数を示し、そのときの統計計算結果は表 8 のとおりであった。

B 試料の平均値(全データ)のヒストグラムを図 4 に示した。表 9 には JIS Z 8402:1999 による Grubbs の標準化係数及び Z スコアを載せ、統計計算結果を表 10 に示した。A 試料のときと同じく L-6 のデータが危険率 1%有意で棄却された。

L-6 のデータ(外れ値 1 ケ)を除いたヒストグラムを図 5 に示した。表 11 には Grubbs の標準化係数を記載し、統計計算結果を表 12 に示した。これも同じく L-23 のデータが危険率 1%有意で棄却された。

更に、L-6 及び L-23 のデータ(外れ値 2 ケ)を除いたヒストグラムを図 6 に示した。表 13 には同様に Grubbs の標準化係数を示し、そのときの統計計算結果は表 14 のとおりであった。

28 社データの最大値と最小値には、約 10 倍の開きがあった。外れ値を除外した場合でも 2 倍以上の開きが残った。

3. 1. 3 所内精度及び再現精度の算出

所内精度(同じ分析所で繰り返し測定した値の一致の程度)及び再現精度(異なる分析所間で測定した値の一致の程度)を算出するため、分析所を因子として分散分析を行った。試料 A の全データの場合を表 15 に、外れ値 2 ケを除いた場合を表 16 に示す。試料 B の全データの場合については表 17 に、外れ値 2 ケを除いた場合を表 18 に示した。

所内精度に比べて再現精度が 5~10 倍大きい。同じ分析所で繰り返し分析する場合には近い(同じ傾向の)データが得られるが、違う分析所では 1 桁違う結果も得られることを示唆している。環境分析全体の信頼性を確保するために、再現精度を改善するための対策が急務である。

表2 水溶液試料中の全シアン分析共同実験回答結果一覧

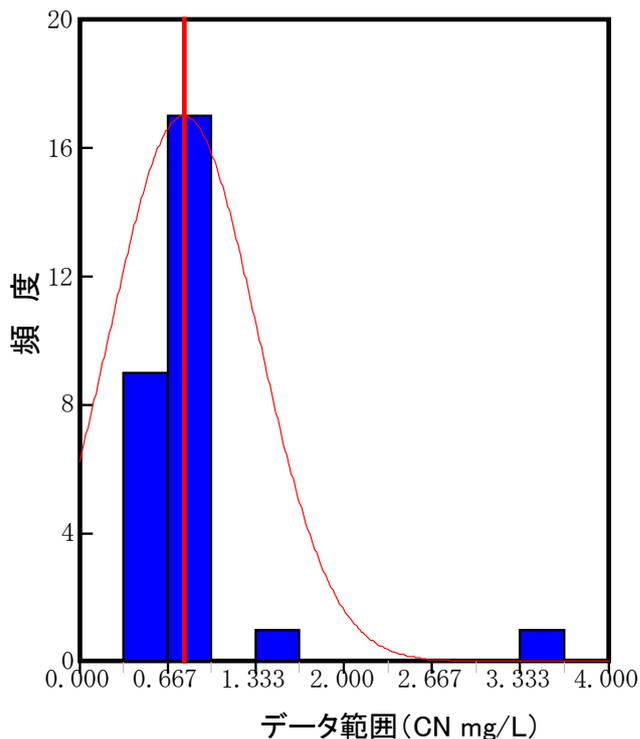
分析機関	A試料の測定結果(mg/L)				B試料の測定結果(mg/L)				分析日		分析手法 ^{*)}	検量線作成用試薬			標準液の濃度	検量線作成法	コメント
	1回目	2回目	平均	範囲	1回目	2回目	平均	範囲	1回目	2回目		メーカー	試薬名称	グレード			
L-1	0.34	0.36	0.3500	0.0200	0.48	0.51	0.4950	0.0300	2/5	2/28	イソニコチン酸	関東化学	KCN	特級	しない	規定とおり	
L-2	0.463	0.468	0.4655	0.0050	0.744	0.759	0.7515	0.0150	1/27	2/3	イソニコチン酸	和光純薬	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-3	0.721	0.691	0.7060	0.0300	0.948	1.01	0.9790	0.0620	1/14	2/25	イソニコチン酸	和光純薬	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-4	0.567	0.512	0.5395	0.0550	0.798	0.874	0.8360	0.0760			イソニコチン酸	関東化学	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-5	0.739	0.718	0.7285	0.0210	1.008	0.968	0.9880	0.0400	1/22	2/8	イソニコチン酸	和光純薬	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-6	3.28	3.66	3.4700	0.3800	4.34	4.74	4.5400	0.4000	1/27	2/22	イソニコチン酸	関東化学	KCN	特級	しない	規定とおり	
L-7	0.723	0.747	0.7350	0.0240	0.993	0.988	0.9905	0.0050	2/16	2/23	イソニコチン酸	和光純薬	KCN	特級	規定とおり		
L-8	0.56	0.56	0.5600	0.0000	0.67	0.67	0.6700	0.0000	2/10	2/14	ピリジジン-ピラゾロン	和光純薬	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-9	0.701	0.702	0.7015	0.0010	0.902	0.909	0.9055	0.0070	2/17	2/25	イソニコチン酸	純正化学	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-10	0.699	0.674	0.6865	0.0250	0.975	0.949	0.9620	0.0280	1/22	2/5	イソニコチン酸	関東化学	KCN	特級	規定とおり	蒸留収率補正	
L-11	0.826	0.814	0.8200	0.0120	1.10	1.12	1.1100	0.0200	2/9	2/18	イソニコチン酸	関東化学	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-12	0.679	0.680	0.6795	0.0010	0.938	0.942	0.9400	0.0040	2/24	2/25	ピリジジン-ピラゾロン	関東化学	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-13	0.72	0.74	0.7300	0.0200	0.89	0.89	0.8900	0.0000	2/10	2/17	ピリジジン-ピラゾロン	東亜DKK	シアン化物イオン標準液	CN-100	しない	規定とおり	イオンメーターと比色法ではイオンメーターの方が高めの傾向にあった。
L-14	0.732	0.737	0.7345	0.0050	0.974	0.982	0.9780	0.0080	2/8	2/14	イソニコチン酸	和光純薬	KCN	特級	その他 ^{*)}	規定とおり	*0.1mol/L硝酸銀溶液(和光純薬)を用いてJIS規定と同様の操作を行う。
L-15	0.611	0.631	0.6210	0.0200	0.854	0.874	0.8640	0.0200	1/14	1/17	イソニコチン酸	関東化学	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	1日と1ヶ月あけて3回実施してみました。結果として大きな変化は見られませんでした。
L-16	0.798	0.760	0.7790	0.0380	1.08	1.06	1.0700	0.0200	1/27	2/1	イソニコチン酸	東亜DKK	シアン化物イオン標準液	CN-100	しない	規定とおり	保存期間が長いと濃度の低下が見える。
L-17	0.71	0.71	0.7100	0.0000	0.92	0.96	0.9400	0.0400	2/22	2/24	イソニコチン酸	関東化学	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-18	0.681	0.663	0.6720	0.0180	0.902	0.887	0.8945	0.0150	1/18	1/19	イソニコチン酸	関東化学	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-19	0.638	0.563	0.6005	0.0750	0.800	0.838	0.8190	0.0380	2/17	2/21	ピリジジン-ピラゾロン	東亜DKK	シアン化物イオン標準液	CN-100	規定とおり	規定とおり	
L-20	0.756	0.755	0.7555	0.0010	1.03	1.00	1.0150	0.0300	2/16	2/21	イソニコチン酸	和光純薬	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-21	0.800	0.785	0.7925	0.0150	1.00	1.00	1.0000	0.0000	2/2	2/3	イソニコチン酸	関東化学	KCN	特級	規定とおり	蒸留収率補正	
L-22	0.728	0.754	0.7410	0.0260	0.978	1.009	0.9935	0.0310	1/11	2/14	イソニコチン酸	関東化学	KCN	特級	規定とおり	蒸留収率補正	
L-23	1.42	1.45	1.4350	0.0300	2.16	2.22	2.1900	0.0600	1/29	2/3	イソニコチン酸	関東化学	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-24	0.681	0.618	0.6495	0.0630	0.901	0.832	0.8665	0.0690	2/7	2/11	ピリジジン-ピラゾロン	関東化学	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	調製に用いた化合物名の表記があつてもよいのでは。
L-25	0.701	0.712	0.7065	0.0110	0.950	0.954	0.9520	0.0040	1/17	1/18	イソニコチン酸	関東化学	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-26	0.567	0.667	0.6170	0.1000	0.988	0.906	0.9470	0.0820	2/2	2/3	イソニコチン酸	和光純薬	KCN	特級	規定とおり	規定とおり	
L-27	0.359	0.364	0.3615	0.0050	0.518	0.514	0.5160	0.0040	1/20	2/3	イオン電極	東亜DKK	シアン化物イオン標準液	CN-100	しない		
L-28	0.79	0.73	0.7600	0.0600	1.01	0.95	0.9800	0.0600	1/17	1/18	イソニコチン酸	和光純薬	KCN	特級	その他 ^{*)}	規定とおり	*0.1mol/L硝酸銀溶液(関東化学製容量分析用)を用いてJIS規定と同様の操作を行う。
総平均	0.7854	0.7938	0.7896		1.0661	1.0827	1.0744										

*ピリジジン-ピラゾロン: JIS K 0102 38.1.2の前処理及び38.2の定量操作、イソニコチン酸: JIS K 0102 38.1.2の前処理及び38.3の定量操作、イオン電極: JIS K 0102 38.1.2の前処理及び38.4の定量操作

表3 A試料(全データ)－Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ 番号	平均(mg/L) X_i	U_i (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	0.3500	-0.788	-4.394
L-2	0.4655	-0.581	-2.969
L-3	0.7060	-0.150	-0.003
L-4	0.5395	-0.448	-2.057
L-5	0.7285	-0.109	0.274
L-6	3.4700	4.807	34.087
L-7	0.7350	-0.098	0.355
L-8	0.5600	-0.412	-1.804
L-9	0.7015	-0.158	-0.059
L-10	0.6865	-0.185	-0.244
L-11	0.8200	0.055	1.403
L-12	0.6795	-0.197	-0.330
L-13	0.7300	-0.107	0.293
L-14	0.7345	-0.099	0.348
L-15	0.6210	-0.302	-1.051
L-16	0.7790	-0.019	0.897
L-17	0.7100	-0.143	0.046
L-18	0.6720	-0.211	-0.422
L-19	0.6005	-0.339	-1.304
L-20	0.7555	-0.061	0.607
L-21	0.7925	0.005	1.064
L-22	0.7410	-0.087	0.429
L-23	1.4350	1.158	8.988
L-24	0.6495	-0.251	-0.700
L-25	0.7065	-0.149	0.003
L-26	0.6170	-0.309	-1.101
L-27	0.3615	-0.768	-4.252
L-28	0.7600	-0.053	0.663

**



Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(28;0.05)=2.876

" (28;0.01)=3.199

図1 A試料のヒストグラム(全データ)

表4 A試料(全データ)の統計量計算結果

データ数	n	28	中央値	\tilde{x}	0.7063
平均値	\bar{x}	0.7896	第三四分位数	Q_3	0.7446
最大値	max	3.4700	第一四分位数	Q_1	0.6353
最小値	min	0.3500	四分位範囲	IQR	0.1094
範囲	R	3.1200	$0.7413 \cdot IQR$		0.0811
標準偏差	s	0.5576			
変動係数 (%)		70.6			
分散	s^2	0.3109			
ゆがみ	b_1	4.435			
とがり	b_2	21.469			

表5 A試料(外れ値1ヶ除き)

ラボ 番号	平均(mg/L) X_i	U_i (STANDARDIZE)
L-1	0.3500	-1.786
L-2	0.4655	-1.180
L-3	0.7060	0.083
L-4	0.5395	-0.791
L-5	0.7285	0.201
L-7	0.7350	-1.837
L-8	0.5600	-0.684
L-9	0.7015	0.059
L-10	0.6865	-0.020
L-11	0.8200	0.681
L-12	0.6795	-0.057
L-13	0.7300	0.208
L-14	0.7345	0.232
L-15	0.6210	-0.364
L-16	0.7790	0.466
L-17	0.7100	0.104
L-18	0.6720	-0.096
L-19	0.6005	-0.471
L-20	0.7555	0.342
L-21	0.7925	0.536
L-22	0.7410	0.266
L-23	1.4350	3.908
L-24	0.6495	-0.214
L-25	0.7065	0.085
L-26	0.6170	-0.385
L-27	0.3615	-1.726
L-28	0.7600	0.366

**

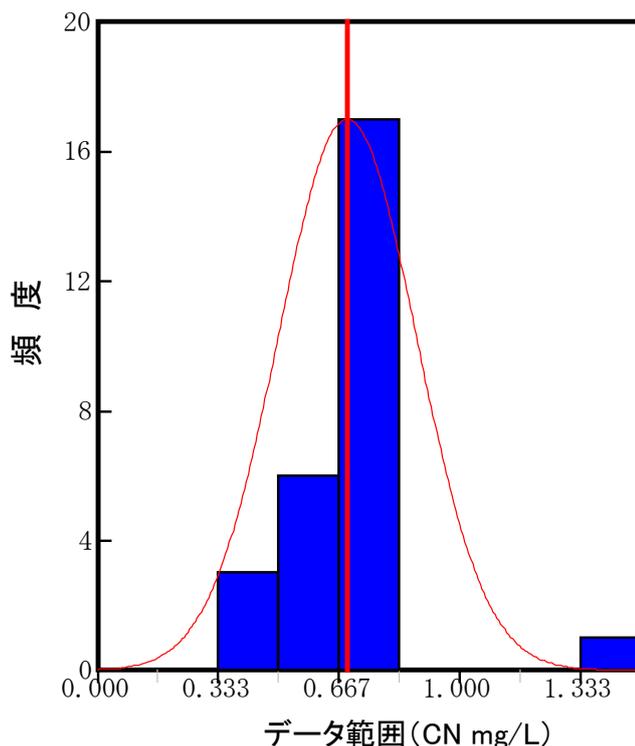


図2 A試料(外れ値1ヶ除き)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(27;0.05)=2.859

” (27;0.01)=3.178

表6 A試料(外れ値1ヶ除き)の統計量計算結果

データ数	n	27	中央値	\tilde{x}	0.7060
平均値	\bar{x}	0.6903	第三四分位数	Q_3	0.7380
最大値	max	1.4350	第一四分位数	Q_1	0.6281
最小値	min	0.3500	四分位範囲	IQR	0.1099
範囲	R	1.0850	$0.7413 \cdot IQR$		0.0815
標準偏差	s	0.1905			
変動係数 (%)		27.6			
分散	s^2	0.0363			
ゆがみ	b_1	1.9490			
とがり	b_2	8.9986			

表7 A試料(外れ値2ヶ除き)

ラボ 番号	平均(mg/L) X_i	U_i (STANDARDIZE)
L-1	0.3500	-2.805
L-2	0.4655	-1.853
L-3	0.7060	0.130
L-4	0.5395	-1.243
L-5	0.7285	0.315
L-7	0.7350	0.369
L-8	0.5600	-1.074
L-9	0.7015	0.092
L-10	0.6865	-0.031
L-11	0.8200	1.069
L-12	0.6795	-0.089
L-13	0.7300	0.327
L-14	0.7345	0.364
L-15	0.6210	-0.571
L-16	0.7790	0.731
L-17	0.7100	0.163
L-18	0.6720	-0.151
L-19	0.6005	-0.740
L-20	0.7555	0.538
L-21	0.7925	0.843
L-22	0.7410	0.418
L-24	0.6495	-0.336
L-25	0.7065	0.134
L-26	0.6170	-0.604
L-27	0.3615	-2.710
L-28	0.7600	0.575

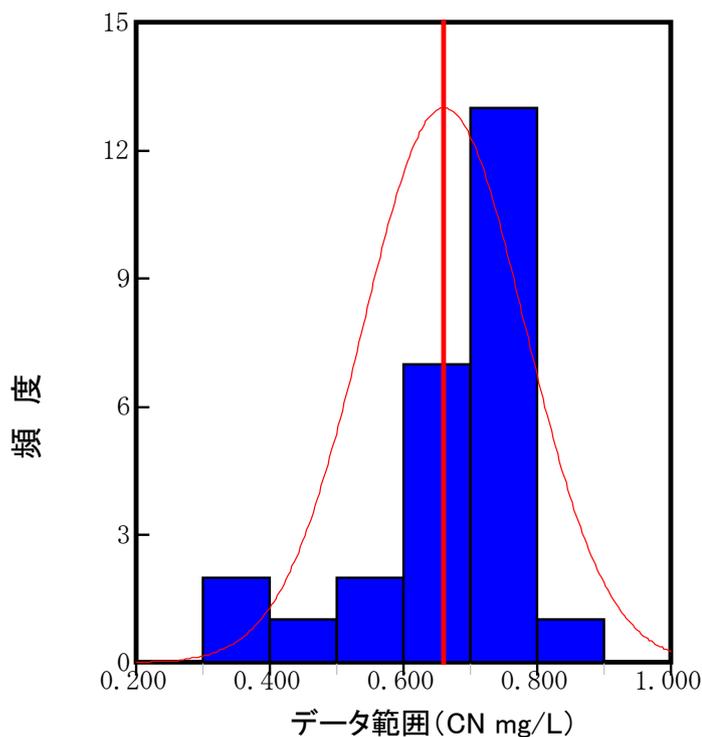


図3 A試料(外れ値2ヶ除き)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(26;0.05)=2.841

“(26;0.01)=3.157

表8 A試料(外れ値2ヶ除き)の統計量計算結果

データ数	n	26	中央値	\tilde{x}	0.7038
平均値	\bar{x}	0.6616	第三四分位数	Q_3	0.7349
最大値	max	0.8200	第一四分位数	Q_1	0.6210
最小値	min	0.3500	四分位範囲	IQR	0.1139
範囲	R	0.4700	$0.7413 \cdot IQR$		0.0844
標準偏差	s	0.1213			
変動係数 (%)		18.3			
分散	s^2	0.0147			
ゆがみ	b_1	-1.3641			
とがり	b_2	1.4899			

表9 B試料(全データ)-Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ 番号	平均(mg/L) X_i	U_i (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	0.4950	-0.788	-5.426
L-2	0.7515	-0.439	-2.364
L-3	0.9790	-0.130	0.352
L-4	0.8360	-0.324	-1.355
L-5	0.9880	-0.117	0.460
L-6	4.5400	4.711	42.863 **
L-7	0.9905	-0.114	0.489
L-8	0.6700	-0.550	-3.337
L-9	0.9055	-0.230	-0.525
L-10	0.9620	-0.153	0.149
L-11	1.1100	0.048	1.916
L-12	0.9400	-0.183	-0.113
L-13	0.8900	-0.251	-0.710
L-14	0.9780	-0.131	0.340
L-15	0.8640	-0.286	-1.021
L-16	1.0700	-0.006	1.439
L-17	0.9400	-0.183	-0.113
L-18	0.8945	-0.245	-0.657
L-19	0.8190	-0.347	-1.558
L-20	1.0150	-0.081	0.782
L-21	1.0000	-0.101	0.603
L-22	0.9935	-0.110	0.525
L-23	2.1900	1.516	14.809
L-24	0.8665	-0.283	-0.991
L-25	0.9520	-0.166	0.030
L-26	0.9470	-0.173	-0.030
L-27	0.5160	-0.759	-5.175
L-28	0.9800	-0.128	0.364

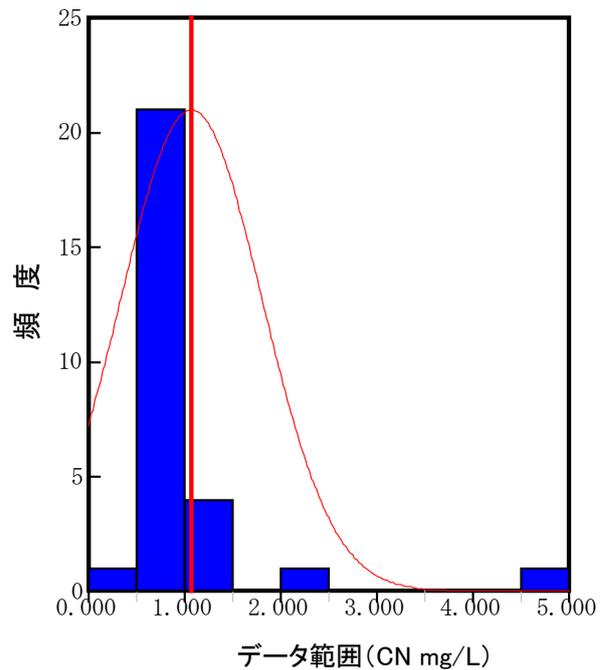


図4 B試料(全データ)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値
 外れ値が1つの場合の基準(28;0.05)=2.876
 " (28;0.01)=3.199

表10 B試料(全データ)の統計量計算結果

データ数	n	28	中央値	\tilde{x}	0.9495
平均値	\bar{x}	1.0744	第三四分位	Q_3	0.9913
最大値	max	4.5400	第一四分位	Q_1	0.8783
最小値	min	0.4950	四分位範囲	IQR	0.1130
範囲	R	4.0450			
標準偏差	s	0.7357	$0.7413 \cdot IQR$		0.0838
変動係数 (%)		68.5			
分散	s^2	0.5412			
ゆがみ	b_1	4.254			
とがり	b_2	19.71			

表11 B試料(外れ値1ヶ除き)

ラボ 番号	平均(mg/L) X_i	U_i (STANDARDIZE)
L-1	0.4950	-1.566
L-2	0.7515	-0.675
L-3	0.9790	0.114
L-4	0.8360	-0.382
L-5	0.9880	0.146
L-7	0.9905	0.154
L-8	0.6700	-0.958
L-9	0.9055	-0.141
L-10	0.9620	0.055
L-11	1.1100	0.569
L-12	0.9400	-0.021
L-13	0.8900	-0.195
L-14	0.9780	0.111
L-15	0.8640	-0.285
L-16	1.0700	0.430
L-17	0.9400	-0.021
L-18	0.8945	-0.179
L-19	0.8190	-0.441
L-20	1.0150	0.239
L-21	1.0000	0.187
L-22	0.9935	0.165
L-23	2.1900	4.318 **
L-24	0.8665	-0.276
L-25	0.9520	0.021
L-26	0.9470	0.003
L-27	0.5160	-1.493
L-28	0.9800	0.118

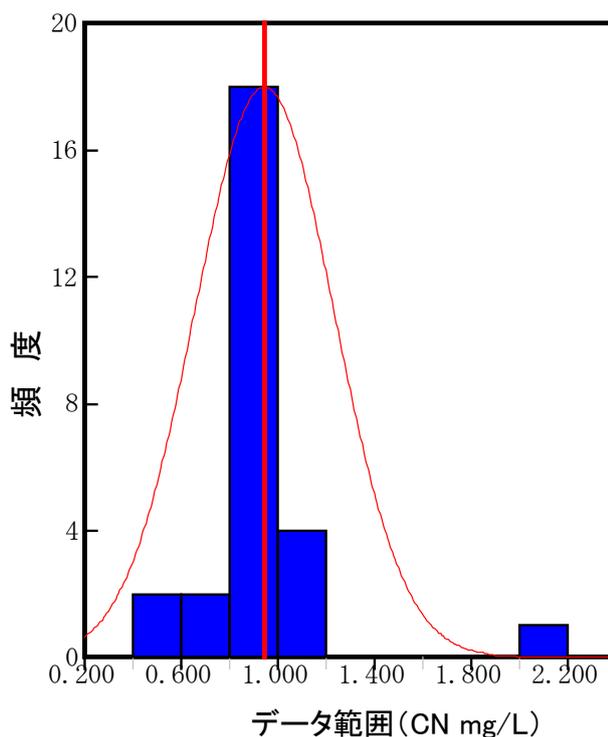


図5 B試料(外れ値1ヶ除き)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(27;0.05)=2.859

“ (27;0.01)=3.178

表12 B試料(外れ値1ヶ除き)の統計量計算結果

データ数	n	27	中央値	\tilde{x}	0.9470
平均値	\bar{x}	0.9460	第三四分位数	Q_3	0.9893
最大値	max	2.1900	第一四分位数	Q_1	0.8653
最小値	min	0.4950	四分位範囲	IQR	0.1240
範囲	R	1.6950	$0.7413 \cdot IQR$		0.0919
標準偏差	s	0.2881			
変動係数 (%)		30.5			
分散	s^2	0.0830			
ゆがみ	b_1	3.001			
とがり	b_2	14.056			

表13 B試料(外れ値2ヶ除き)

ラボ 番号	平均(mg/L) X_i	U_i (STANDARDIZE)
L-1	0.4950	-3.038 *
L-2	0.7515	-1.310
L-3	0.9790	0.222
L-4	0.8360	-0.741
L-5	0.9880	0.283
L-7	0.9905	0.299
L-8	0.6700	-1.859
L-9	0.9055	-0.273
L-10	0.9620	0.108
L-11	1.1100	1.104
L-12	0.9400	-0.041
L-13	0.8900	-0.377
L-14	0.9780	0.215
L-15	0.8640	-0.553
L-16	1.0700	0.835
L-17	0.9400	-0.041
L-18	0.8945	-0.347
L-19	0.8190	-0.856
L-20	1.0150	0.464
L-21	1.0000	0.363
L-22	0.9935	0.320
L-24	0.8665	-0.536
L-25	0.9520	0.040
L-26	0.9470	0.006
L-27	0.5160	-2.896 *
L-28	0.9800	0.229

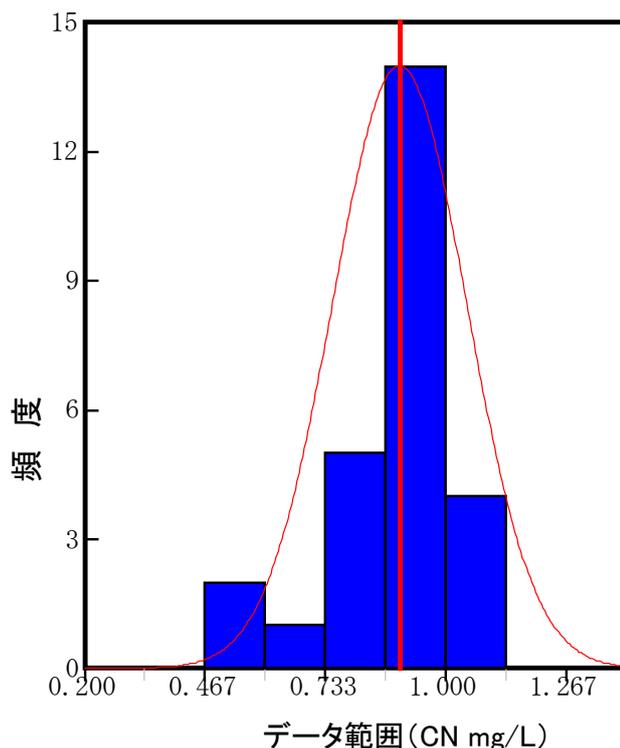


図6 B試料(外れ値2ヶ除き)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値
 外れ値が1つの場合の基準(26;0.05)=2.841
 " (26;0.01)=3.157

表14 B試料(外れ値2ヶ除き)の統計量計算結果

データ数	n	26	中央値	\tilde{x}	0.9435
平均値	\bar{x}	0.8982	第三四分位数	Q_3	0.9860
最大値	max	1.1100	第一四分位数	Q_1	0.8646
最小値	min	0.4950	四分位範囲	IQR	0.1214
範囲	R	0.6150	$0.7413 \cdot IQR$		0.0900
標準偏差	s	0.1485			
変動係数 (%)		16.5			
分散	s^2	0.022			
ゆがみ	b_1	-1.527			
とがり	b_2	2.313			

表15 A試料の分散分析表(全データ) 単位: $\mu\text{g/L}$

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	E(V)
1	要因A	16789671.3	27	621839.68	195.335	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_A^2$
	誤差e	89136.5	28	3183.4464			σ_e^2
	合計	16878807.8	55				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{3183.446} = 56.42 \text{ ng/L}$
 再現精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{(V_L/r)} = \sqrt{(621839.7/2)} = 557.6 \mu\text{g/L}$

表16 A試料の分散分析表(外れ値2ヶ除き) 単位: $\mu\text{g/L}$

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	E(V)
1	要因A	735993.558	25	29439.742	46.428	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_A^2$
	誤差e	16486.5	26	634.09615			σ_e^2
	合計	752480.058	51				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{634.0962} = 25.18 \text{ ng/L}$
 再現精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{(V_L/r)} = \sqrt{(29439.74/2)} = 121.3 \mu\text{g/L}$

表17 B試料の分散分析表(全データ) 単位: $\mu\text{g/L}$

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	E(V)
1	要因A	29403192.9	27	1089007.1	307.657	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_A^2$
	誤差e	99111	28	3539.6786			σ_e^2
	合計	29502303.9	55				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{3539.679} = 59.50 \text{ ng/L}$
 再現精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{(V_L/r)} = \sqrt{(1089007/2)} = 737.9 \mu\text{g/L}$

表18 B試料の分散分析表(外れ値2ヶ除き) 単位: $\mu\text{g/L}$

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	E(V)
1	要因A	1123421.23	25	44936.849	67.492	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_A^2$
	誤差e	17311	26	665.80769			σ_e^2
	合計	1140732.23	51				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{665.8077} = 25.80 \text{ ng/L}$
 再現精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{(V_L/r)} = \sqrt{(44936.85/2)} = 149.9 \mu\text{g/L}$

3. 2 ユーデンプロットによる考察

A試料の結果を横軸にB試料の結果を縦軸に、各分析所のデータをプロットし、ユーデンプロットを作成した。図7-1に全データ、図7-2に外れ値(2ヶ、L-6及びL-23)除きデータの場合を示す。

環境分析の通常成分のデータ解析と比べて、右上がりに相関性高くプロットが展開している。A試料とB試料の測定値が同じような(A試料が高ければB試料も高く、A試料が低ければB試料も低い)傾向が強いことを示している。キャリブレーション(物質

及び操作)に由来する誤差が、その他の誤差(偶然誤差)よりも格段に大きいためと思われる。シアン化合物についてトレーサビリティ体系に準拠した認証標準液の供給システムが出来ていないことが背景にある原因と推察した。

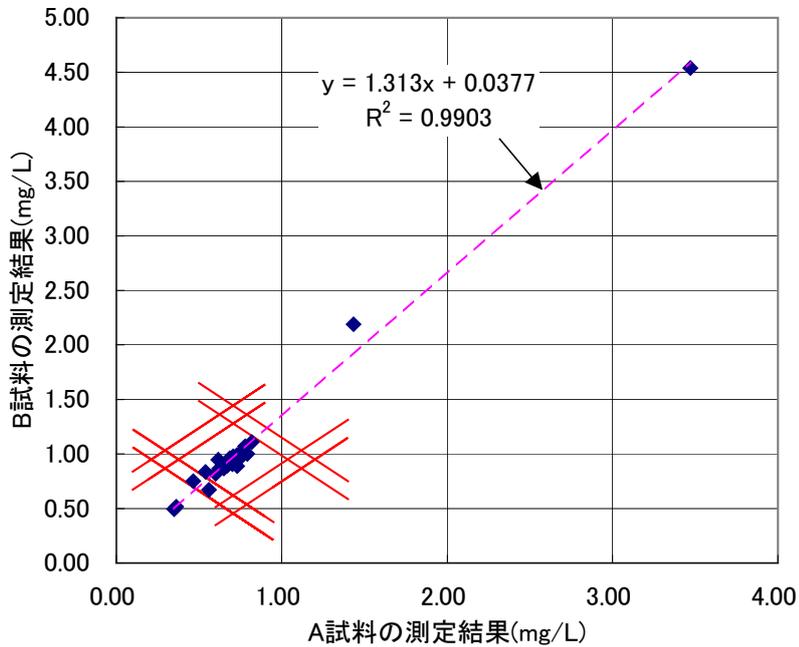


図7-1 ユーデンプロット(全データ)

外側の矩形 : $|z| = 3$ の境界線
 内側の矩形 : $|z| = 2$ の境界線

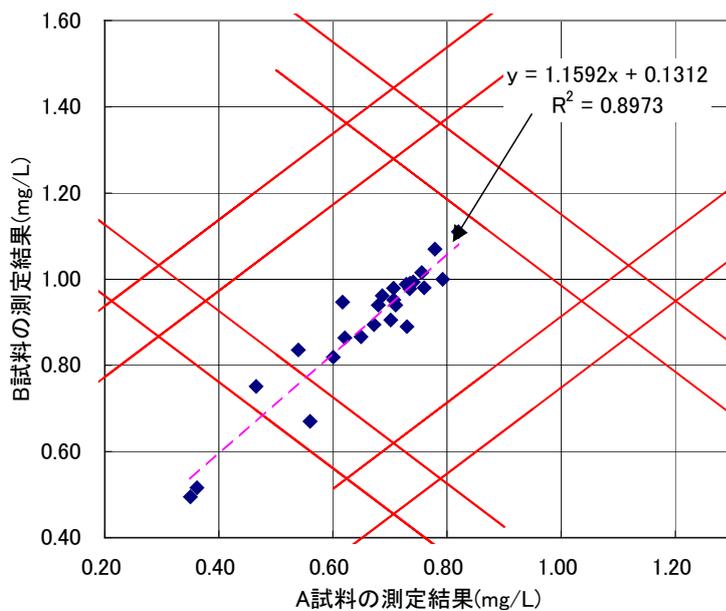


図7-2 ユーデンプロット(拡大図、外れ値2ヶ除き)

外側の矩形 : $|z| = 3$ の境界線
 内側の矩形 : $|z| = 2$ の境界線

3. 3 分析条件の差異の影響

分析方法の違い、検量線用試薬に何を用いるか、標準液の標定をどのように行うか、検量線作成時に標準液を蒸留操作するの否か、等々の条件の差異が測定結果にどう影響するかを解析し、考察を加えた。このとき、前述で外れ値と判定された L-6 及び L-23 のデータは全面的に外した。

(1) 分析方法の違い

分析所によって3つの分析方法のいずれかが採用された。図8に示したとおり、ピリジン・ピラゾロン吸光光度法（観測数：5）とイソニコチン酸吸光光度法（観測数：20）との差（ばらつき及び平均値の違い）は顕著ではなかったが、1社のみ採用のイオン電極法は最小値から2番目のデータであった。

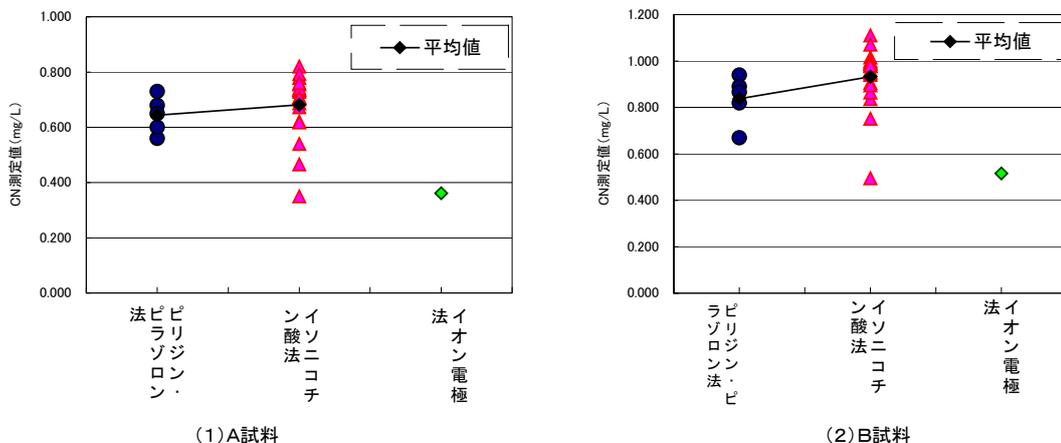


図8 分析方法による差異(層別プロット)

(2) 検量線作成用試薬

検量線作成用標準溶液には、特級シアン化カリウムを自家で溶解して調製（観測数：22）したもの、分析機器メーカーが供給しているシアン化物イオン標準液（観測数：4）のどちらかが使用された。データ比較を、層別プロットとして図9に示す。シアン化物イオン標準液を使用したと回答した4社のデータは、特級シアン化カリウムを自家調製したデータに比べて差（ばらつき及び平均値の違い）があるとは言えなかった。

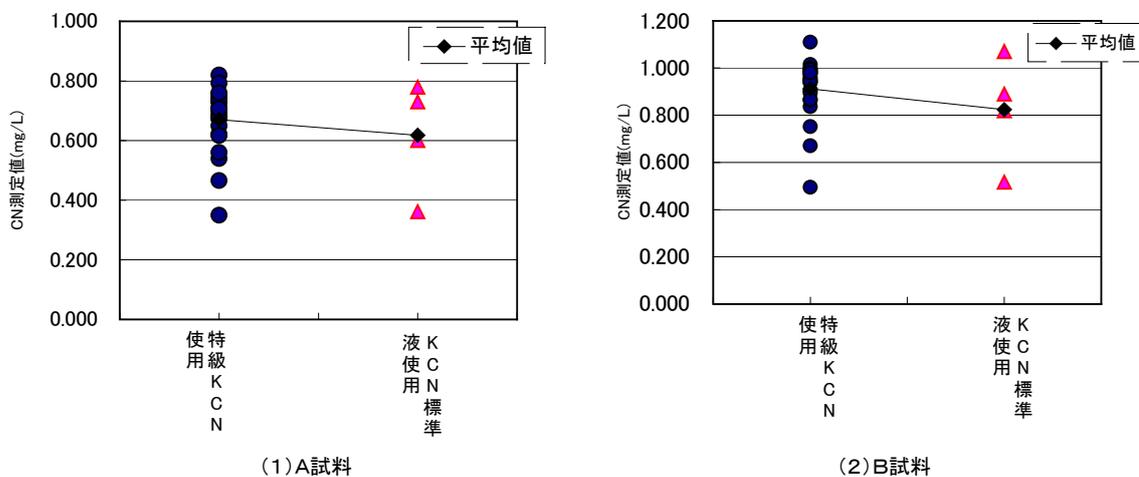


図9 標準液の違いによる差異(層別プロット)

(3) 標準液の標定

シアン化物イオン標準液は JIS の規定とおりの標定を行った分析所（観測数：20）、標定操作を行っていないと回答した分析所（観測数：4）及び標準値付き硝酸銀溶液を購入し操作を簡略化した分析所（観測数：2）に分けられた。データ比較を、層別プロットとして図 10 に示す。標定しないと回答した 4 社の内 3 社は、前項のシアン化物イオン標準液を使用したとの回答と重複している。特級シアン化カリウムを自家で溶解して調製しながら標定していないと回答の 1 社のデータ（A 試料：0.350mg/L、B 試料：0.495mg/L）は、平均値及び調製目標値に対して低めであった。一方、標準値付き硝酸銀溶液を使用した 2 社のデータはばらつきが小さく調製目標値に極めて近かった（データ数が少ないので統計解析はしなかった）。

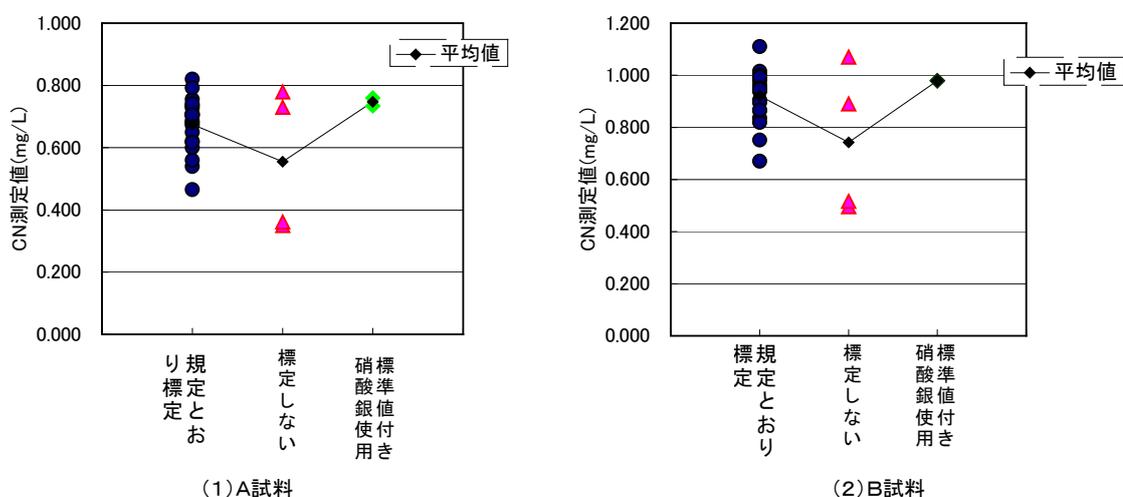


図10 標準溶液の標定の違いによる差異(層別プロット)

(4) 検量線作成時の蒸留

JIS K 0102 には検量線作成の際に標準溶液の蒸留を行うと規定されていないが、どのように操作しても蒸留収率は 100%にはならないことから蒸留（補正）する分析所がある。JIS 規定とおりに蒸留しない分析所（観測数：21）と蒸留操作を行う分析所（観測

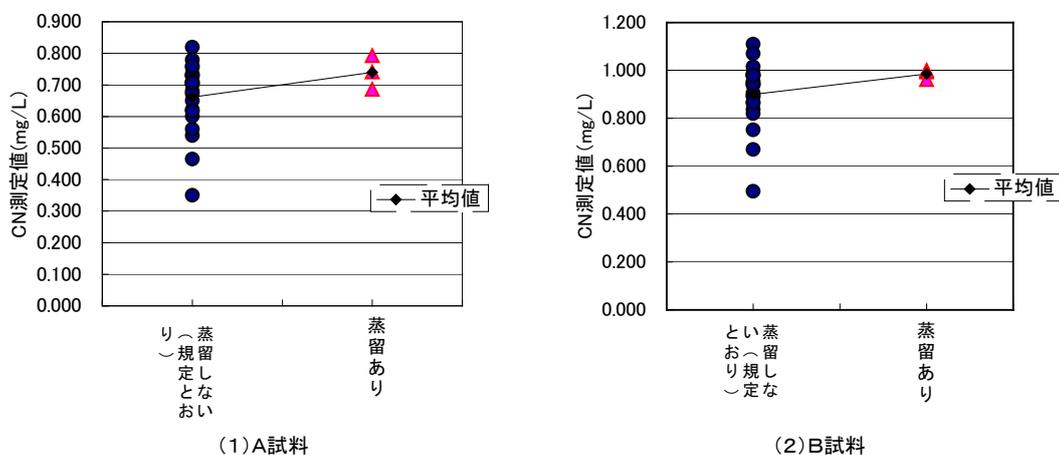


図11 検量線作成時の蒸留有無の違いによる差異(層別プロット)

数：3) のデータ比較は、図 11 のとおりであった。蒸留操作を行うと回答した 3 社のデータは、調製目標値に近くばらつきも小さかった（データ数が少ないので統計解析はしなかった）。

3. 4 調製試料の保存安定性

幹事の 1 社（A ラボ）において、フェロシアン化ナトリウムを用いて調製した共同実験試料溶液の保存安定性を調査した。60 日を経過しても濃度変化が殆どなく、長期保存に耐えうると思われる。

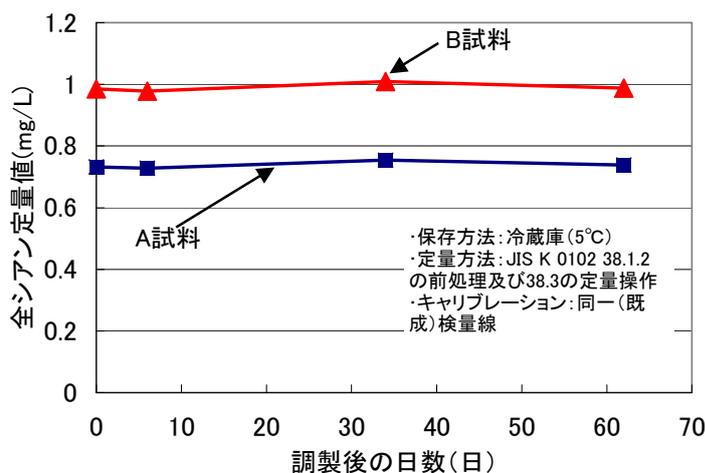


図 11 調製試料の保存安定性(Aラボのデータ)

3. 5 再現精度向上のための提案

(1) 各分析所に対して

フェロシアン塩を用いて調製した精度管理用試料溶液を各分析所で用意し、日々の受託分析において並行操作する。各分析所としての精度管理レベルが向上し、環境分析全体の信頼性が増す（再現精度が良くなる）。

(2) トレーサビリティー体系に対して

フェロシアン塩を用いて調製した認証標準液を、トレーサビリティー体系に準拠して供給するよう提案する（協力する）。ただし、シアン化物イオン標準液ではないので、JIS K 0102 の規定を改正し、各分析所では検量線作成操作の際には発色操作・吸光度測定操作のみを行うのではなく蒸留操作・発色操作・吸光度測定操作を行う。

4. まとめ

- (1) 毒性のないフェロシアン化ナトリウムを用いて水試料中の全シアン分析用共同実験試料を調製し、従来得られなかった貴重なデータを得た。
- (2) 28 社データの最大値と最小値は、約 10 倍の開きがあった。統計計算による外れ値

を除外しても 2 倍以上の開きが残る。

- (3) ユーデンプロットによる解析から系統誤差が大きいことが分かった。シアン化合物についてトレーサビリティ体系に準拠した認証標準液の供給が出来ていないことが影響していると考えられる。
- (4) ピリジノーピラゾロン吸光光度法とイソニコチン酸吸光光度法との差は見られなかったが、1 社のみ参加のイオン電極法は外れ値に近い低めのデータであった。
- (5) 分析機器メーカーが供給しているシアン化物イオン標準液を使用していると回答した 4 社のデータは、他に比べて大きな差があるとは言えないがばらつきは大きい。
- (6) 特級シアン化カリウムを自家で溶解して調製しながらシアン化物イオン標準液の標定操作を行っていないと回答した 1 社のデータは、平均値及び調製目標値に対して低めであった。
- (7) 検量線作成の際に標準溶液も蒸留操作を行うと回答した 3 社のデータは、調製目標値に近くばらつきも小さい。
- (8) フェロシアン化ナトリウムを用いて調製した共同実験試料溶液は、60 日を経過しても濃度変化が見られず保存安定性に優れる。
- (9) [再現精度向上のための提案-1] フェロシアン塩を用いて調製した精度管理用試料溶液を各分析ラボ内で用意し、日々の受託分析において並行操作する。→所内精度管理レベルを向上させる。
- (10) [再現精度向上のための提案-2] フェロシアン塩を用いて調製した認証標準液を、トレーサビリティ体系に準拠して供給するよう提案する。ただし、シアン化物イオン標準液ではないので、JIS K 0102 の規定を改正し、各分析ラボでは検量線作成操作において発色操作・吸光度測定操作のみを行うのではなく蒸留操作・発色操作・吸光度測定操作を行う。

参考文献

- 1) 田中龍彦、本田武志、吉森孝良：シアンイオン希薄標準溶液の安定性の検討、分析化学、24、133-135(1975)。
- 2) 四角目和弘、佐藤寿邦：シアン化物標準液の保存安定性と分解生成物、分析化学、52、611-618(2003)。
- 3) <http://www.mhlw.go.jp/shingi/2002/07/s0726-8.html>
- 4) 小市佳延：全シアン分析法におけるシアン回収率、横浜市公害研究所報、5、155-164 (1980)。

以上