

スライド 1

(所要時間: 約33分)

次
開始

令和元年度環境測定分析 統一精度管理調査 土壌試料

- 1.鉛及びその化合物
(詳細項目)
- 2.砒素及びその化合物
(詳細項目)

各説明項目の後ろに括弧で本編の関連ページ、または引用した資料を記載しました。

1

ここでは令和元年度・環境測定分析・統一精度管理調査結果のうち、土壌試料、金属の分析について説明します。

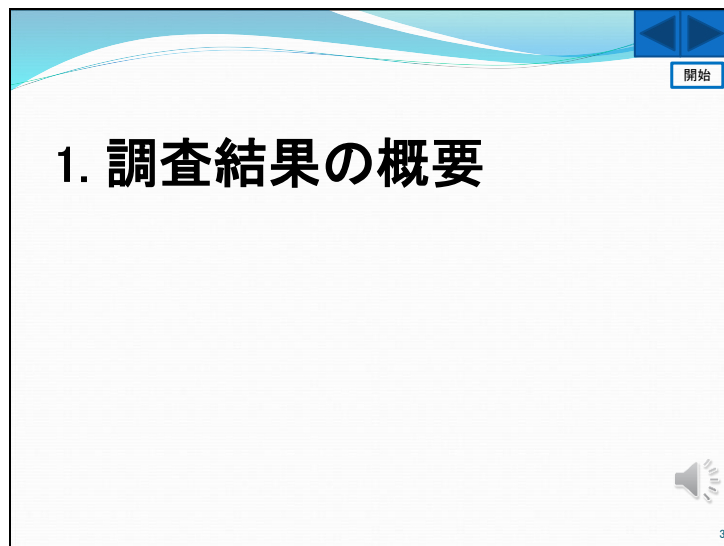


目次

- 1. 調査結果の概要……………3
- 2. 個別の結果について
 - 2.0 検液(塩酸1 mol/Lの溶出液)の調製…11
 - 2.1 溶出液中の鉛の分析……………17
 - 2.2 溶出液中の砒素の分析……………31
- 3. まとめ・主な留意点……………51

2

スライド 3



調査結果の概要について説明します。

1.1 調査対象(本編4、8頁)

前 次
開始

- ・共通試料1: 土壌試料(本編3頁)
 30℃を超えない温度で風乾した土壌試料を、100 メッシュのふるいを通して得たものとする。
- ・基本精度管理調査(本編9頁): 3回の併行測定が必須
- ・分析対象項目(本編2頁)
 - (1) 鉛及びその化合物
 - (2) 砒素及びその化合物

1.2 試料(本編4、8頁)

成分名	設定濃度 (mg/kg)	土壌含有量基準 (mg/kg)
鉛及びその化合物	含まれる濃度	150
砒素及びその化合物	含まれる濃度	150

- ・試料は、30℃を超えない温度で風乾した土壌試料を、100 メッシュのふるいを通して得たものとしします
- ・基本精度管理調査では3回の併行測定が必須で、併行測定が3回に満たない場合は、外れ値といたします。
- ・また、併行測定の室内精度が大きい場合も、外れ値といたします。
- ・分析対象項目は、鉛及びその化合物、砒素及びその化合物で、設定濃度は含まれている濃度といたします。

1.3 分析方法(本編5頁)

土壌試料(実施要領より抜粋)
環境省告示第19号(抽出操作を含める)に定める方法による。

1.3.1 検液(塩酸1 mol/Lの溶出液)の調製

1.3.2 溶出液中の鉛及び砒素の分析(JIS K 0102(鉛は54、砒素は61)による)

分析方法	Pb	As
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	○	○
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光度法		○
水素化物発生原子吸光法		○
水素化物発生ICP発光分光分析法		○

前
次

開始

5

- ・今回は環境省告示19号に定める方法により、塩酸1mol/Lの溶出液を作製します。
 - ・溶出液はJIS K 0102によって測定します。鉛は54、砒素は61に定める方法によりま
- す。

1.4 回答数等(本編13頁)							
分析項目	回答数	棄却数					棄却率(%)
		N≠3	ND	Grubbs	平均値の0.113倍以下	室内精度	
鉛及びその化合物	335	0	0	15	0	4	5.67
砒素及びその化合物	330	0	0	7	0	4	3.33

1.5 棄却限界値と平均値(本編13頁)				
分析項目	Grubbsの検定		室内変動	(参考)
	下限値(mg/kg)	上限値(mg/kg)	上限値(%)	外れ値等棄却後の平均値(mg/kg)
鉛及びその化合物	6.03	12.6	9.47	9.32
砒素及びその化合物	3.03	6.92	10.4	4.97

- ・令和元年度の共通試料1の結果です。
- ・鉛、ヒ素いずれも、回答数が300を超えました。併行測定が3回未満、報告値がND、報告値が平均値の0.113倍以下の回答はありませんでした。
- ・鉛、ヒ素いずれも、棄却下限値は棄却上限値の半分程度となりました

1.6 室間精度等(本編16頁)

前

次

開始

分析項目	棄却*	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				SD (mg/kg)	CV%			
Pb	前	335	9.42	3.05	32.4	0.254	46.7	9.37
	後	316	9.32	0.868	9.31	6.10	12.2	9.37
As	前	330	5.15	1.93	37.5	0.791	25.9	5.00
	後	319	4.97	0.515	10.3	3.12	6.91	5.00

*:Grubbsの検定及び統計的外れ値(室内精度)の棄却によるもの。ただし、「棄却前」、「棄却後」とともに、測定回数が基本精度管理調査として実施要領に定められた併行測定回数の3回に満たないもの、また分析結果が「ND等」であるものは含まない。

1.7 室内精度等(本編16頁)

分析項目	棄却 ₁	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度*2		室内併行測定精度 CV%		
				SD (mg/kg)	CV%	最小値	最大値	中央値
Pb	後	3	316	0.207	2.22	0	8.96	1.23
As	後	3	319	0.0993	2.00	0	8.09	1.20

* 1:Grubbs検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、併行測定回数の3回に満たないもの、また分析結果が「ND等」であるものは含まない。
* 2:分散分析の結果(SD、CV%)を示している。

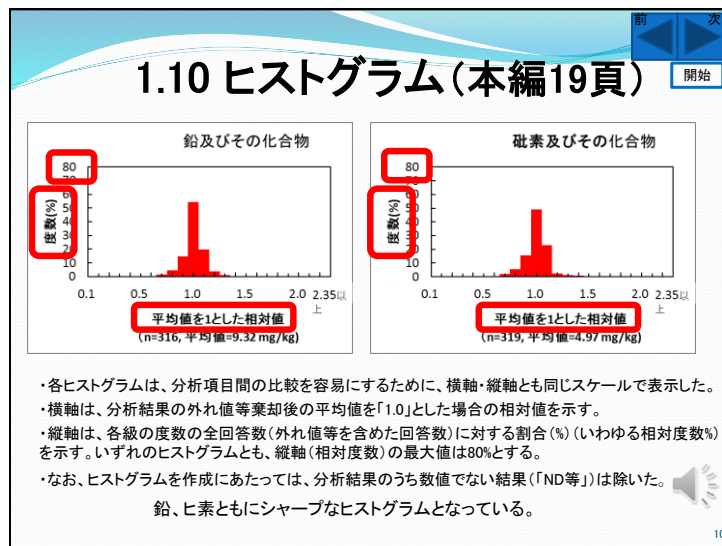
- ・室間精度は、鉛、ヒ素ともに、10%前後となっています。
- ・また、各回答の室内精度の中央値は、鉛、ヒ素ともに、約1.2%となっています

1.8 分析方法別回答数(Pb) (本編23頁)								
分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbus		平均値の 0.113倍以下	室内精 度大きい値	計
				小さい 値	大きい 値			
1. フレーム原子 吸光法	40	0	0	1	0	0	0	1
2. 電気加熱原子 吸光法	19	0	0	0	0	0	1	1
3. ICP発光分光 分析法	104	0	0	6	4	0	2	12
4. ICP質量分析 法	172	0	0	2	2	0	1	5

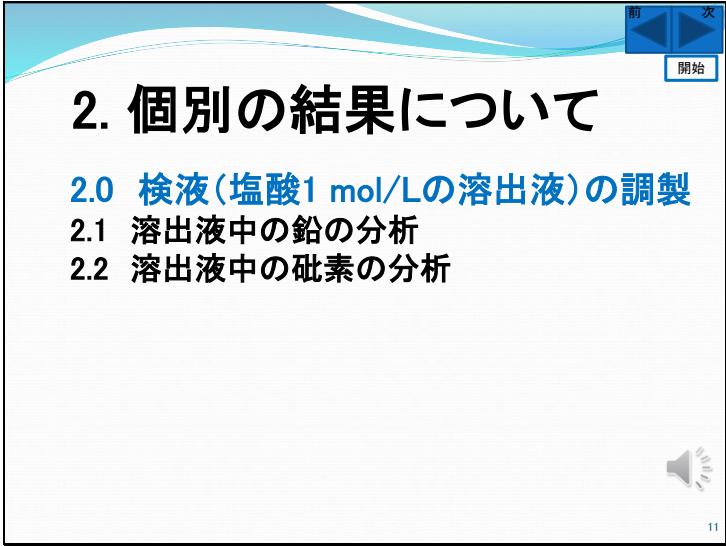
・鉛の分析法は、ICP 発光分光分析法と ICP 質量分析法が多く、これらで8割を占めています。

1.9 分析方法別回答数(As) (本編24頁)								
分析方法	回答数	n≠3	ND等	Grubbus		平均値の 0.113倍以下	室内精 度大きい値	計
				小さい 値	大きい 値			
1.ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光度法	2	0	0	0	0	0	0	0
2.水素化物発生原子吸光法	110	0	0	0	2	0	1	3
3.水素化物発生ICP発光分光分析法	71	0	0	1	1	0	0	2
4.ICP質量分析法	146	0	0	1	2	0	3	6
5.ICP-AES法(水素化物発生のないICP発光分光分析法)	1	0	0	0	0	0	0	0

・砒素の分析方法は、水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法、ICP質量分析法で、ほとんどを占めています。



- ・横軸は、分析結果の外れ値等棄却後の平均値を「1.0」とした場合の相対値を示しています。
- ・縦軸は、各級の度数の全回答数(外れ値等を含めた回答数)に対する割合(いわゆる相対度数)を示します。いずれのヒストグラムとも、縦軸で示す相対度数の最大値は、80%とします。
- ・鉛、ヒ素ともにシャープなヒストグラムとなっています。

The slide features a blue header with navigation icons (前, 次, 開始) and a speaker icon in the bottom right corner. The main content is centered and includes a title and a list of sub-points.

2. 個別の結果について

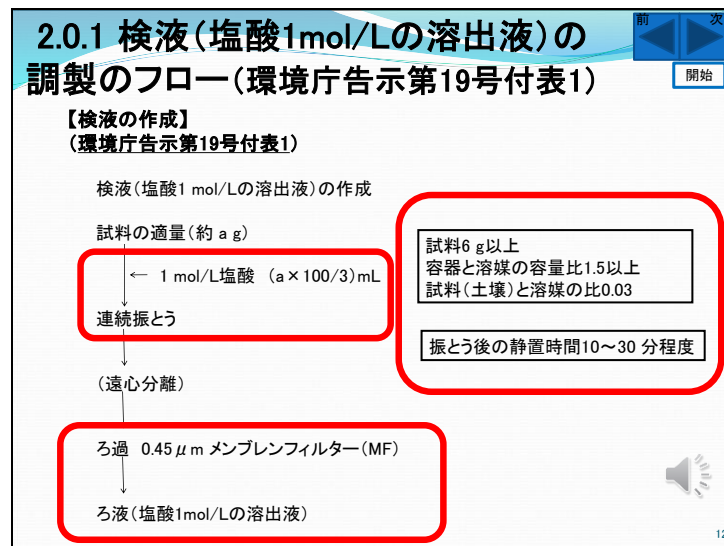
2.0 検液(塩酸1 mol/Lの溶出液)の調製

2.1 溶出液中の鉛の分析

2.2 溶出液中の砒素の分析

11

続いて、要因別の解析結果の説明に移ります。
まず始めに、検液の調製について説明します。



- ・検液の調製フローを示します。
- ・土壌試料を1mol/Lの塩酸で振とう抽出し、ろ過して溶出液を調整します。
- ・四角で囲んだ部分も、操作にあたり、公定法に規定されている事項となります。

前 次
開始

2.0.2 要因別の解析-1(溶出操作)

○溶出操作(本編31、37～38頁)
 ・試料液の調製で一番多かった回答

要因	回答
試料	6 g(規定通り)
溶媒量	200 mL
溶出容器容量	500 mL
試料と溶媒の重量容量比	3%(規定通り)
溶媒と容器の容量比	2.5(規定通り:1.5倍以上)

・これらの要因及び容器の種類と分析結果との関係については平均値、室間精度とも違いはみられなかった。


13

- ・表に記載した要因は、試料液の調製において規定された事項です。
- ・これら溶出操作の各要因は、おおむね公定法に規定されたとおりに実施されており、平均値、室間精度に違いはみられませんでした。

前

次

開始

2.0.3 要因別の解析-2(溶出操作)

○溶出操作(振とう)(本編31、39～40頁)

溶出操作(振とう)の要因	回答
試料液の振とうまでの放置時間	98.1%が1時間未満
溶出時の容器の置き方／振とう方法	92.5%が水平振り
溶出時の振とう回数	91.2%が200回/分(規定通り)
溶出時の振とう幅	94.7%が4～5 cm(規定通り)
溶出時の振とう時間	95.9%が2時間(規定通り)

・振とう時の温度・気圧: 全体的には室温(おおむね25℃)、常圧(おおむね1気圧)と考えられた。

・鉛において、縦置き/縦振りで室間精度が大きくなった(資料編10頁)以外は、要因による違いはなかった。

容器の置き方/振とう方向(鉛及びその化合物)	回答数	平均値(mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. 横置き/横振り	113	9.33	0.852	9.13
2. 横置き/縦振り	9	9.72	0.856	8.80
3. 縦置き/横振り	177	9.31	0.832	8.94
4. 縦置き/縦振り	16	9.26	1.33	14.4
5. その他	1	9.01	—	—



14

- ・振とう操作においても、おおむね規定されたとおりに操作が実施されていました。
- ・鉛において、縦置き・縦振りで室間精度が大きくなった以外は、振とう操作における要因による違いは見られませんでした。

2.0.4 要因別の解析-3(溶出操作)

前次

開始

○ろ過(本編31、40頁)

・遠心分離後にろ過した回答が半数近くあったが、遠心分離の有無による違いはなかった。
(資料編12頁、47頁)

遠心分離-実施の有無		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
鉛及びその化合物	1. 有	154	9.37	0.841	8.98
	2. 無	159	9.29	0.895	9.63
砒素及びその化合物	1. 有	152	4.94	0.484	9.78
	2. 無	164	5.00	0.542	10.8

・鉛において、振とう後濾過までの時間が1時間未満の回答は、1時間以上の回答よりも、平均値が全体の平均値に近く、室間精度が小さかった。振とう後濾過までの時間は1時間未満が望ましいと言える。
(資料編11頁、47頁)

振とう終了からろ過(又は遠心分離)までの 放置時間		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
鉛及びその化合物	1. 1未満	290	9.35	0.825	8.82
	2. 1以上	26	8.99	1.22	13.6
砒素及びその化合物	1. 0.25未満	97	5.05	0.470	9.31
	2. 0.25以上0.5未満	45	4.92	0.508	10.3
	3. 0.5以上1未満	152	4.95	0.497	10.0
	4. 1以上2未満	17	4.85	0.731	15.1
	5. 2以上	8	5.02	0.813	16.2

- ・遠心分離後にろ過した回答が半数近くありましたが、遠心分離の有無による違いはありませんでした。
- ・鉛において、振とう後ろ過までの静置時間が1時間未満の回答は、1時間以上の回答よりも平均値が全体の平均値に近く、室間精度が小さくなりました。
- ・振とう後ろ過までの静置時間は、1時間未満が望ましいと考えられます。
- ・また、規定された振とう後濾過までの時間は、10分から30分程度となっています。

2.0.6 分析上の注意点(溶出操作)

(本編47～48頁)

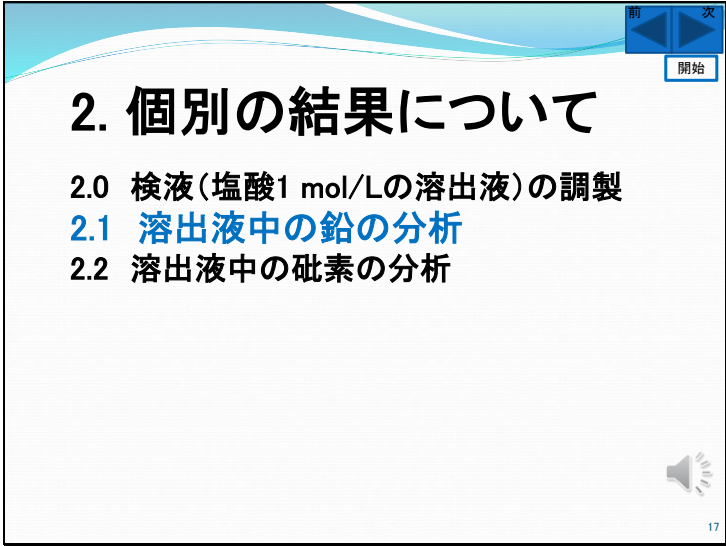
・今回の調査では、「土壌含有量試験」に規定された1 mol/L塩酸による抽出により検液を調製した。比較的抽出力の大きい1 mol/L塩酸を用い、均質化のために微粉碎・混合された土壌試料を使用したことから、抽出操作が分析値に与える影響は大きくなかった。ただし、実際の試料の場合は、2 mmのふるいを通した土壌を使用するため、振とう方向や空隙率によって試料と溶媒の混合状態が変わり、分析値に影響が大きくなると考えられる。

前
次

開始

試験法	試料・溶媒量例	振とう条件	ろ過材
土壌含有量試験 (平成15年環境省告示第19号)	試料6 g 1 mol/L 塩酸 200 mL	常温・常圧 2時間 水平振とう 振とう回数200 rpm 振とう幅4～5 cm	遠心分離(必要に応じ) 孔径0.45 μm メンブ ランフィルター
土壌環境基準 (平成3年環境庁告示第46号) 土壌溶出量試験 (平成15年環境省告示第18号)	試料50 g A3又はA4の水 500 mL	常温・常圧 6時間 水平振とう 振とう回数200 rpm 振とう幅4～5 cm	3000×Gで20分遠心 分離 孔径0.45 μm メンブ ランフィルター(90 mm)
農用地土壌 (昭和50年総理府令第31号)	試料10.0 g 1 mol/L 塩酸50.0 mL	30℃ 0.5時間 水平振とう 振とう回数100 rpm 振とう幅10 cm	5種Bろ紙

- ・今回の調査では、微粉碎した試料を用いたため、抽出操作が分析値に与える影響は大きくありませんでしたが、実際の試料においては影響が大きくなると考えられます。
- ・溶出操作においては、試料量、塩酸量、振とう方法や時間、ろ過のフィルター孔径などが詳細に規定されており、大半の回答が指定に従っていました。
- ・今回は、指定に従わない影響は明確ではありませんでしたが、溶出操作の指定を守ることは重要であるため、今後は試料量6 g以上、重量体積比3%、容器と溶媒の容量比1.5倍以上、などを守っていただきたい。

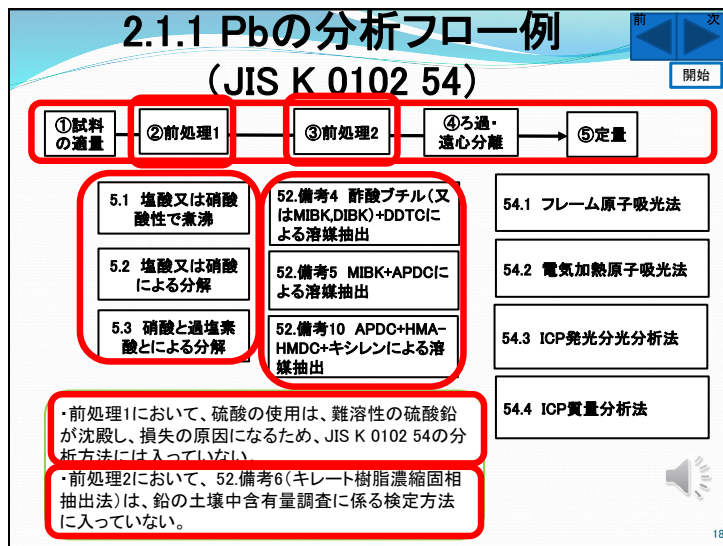
A presentation slide with a blue header bar containing navigation icons (back, forward, search, and a '開始' button). The main content area is white with a blue wavy line at the top. The title '2. 個別の結果について' is in large black font. Below it are three sub-points: '2.0 検液(塩酸1 mol/Lの溶出液)の調製', '2.1 溶出液中の鉛の分析' (highlighted in blue), and '2.2 溶出液中の砒素の分析'. A speaker icon is in the bottom right corner, and the number '17' is in the bottom right corner of the slide frame.

2. 個別の結果について

- 2.0 検液(塩酸1 mol/Lの溶出液)の調製
- 2.1 溶出液中の鉛の分析
- 2.2 溶出液中の砒素の分析

17

続いて、要因別の解析結果の説明のうち、溶出液中の鉛の分析について説明します。



- ・鉛の分析フローでは、溶出液を酸で前処理し、必要に応じて、溶媒抽出、ろ過・遠心分離を行い、機器測定を行います
- ・前処理1は、主として、共存する有機物、懸濁物及び金属錯体の分解を目的とします
- ・前処理1において硫酸の使用は、難溶性の硫酸鉛が沈殿し、損失の原因になるため、JIS K 0102の鉛の分析方法には入っていません。
- ・前処理2は、濃縮や共存物質の除去を目的とします。
- ・前処理2において、52.備考6(キレート樹脂濃縮固相抽出法)は、鉛の土壌中含有量調査に係る検定方法に入っていません。

2.1.2 外れ値の原因(Pb)(本編27~30頁)

前
次

開始

○計算間違い:6回答
 5回答は計算を修正した後の値は外れ値ではなかった。
 1回答は計算を修正した後も外れ値であって、その原因は不明であった。
 ・希釈・濃縮倍率の勘違い
 ・溶出液中の鉛量を入力するべきところに溶出液中鉛濃度を入力
 ・測定液中鉛濃度を入力するべきところに機器の生カウントを入力
 計算間違いではないミスとして、1回答では鉛の報告欄に誤って砒素の結果を報告

○溶出および前処理操作の不備(原因と断定できない場合も含む):5回答
 溶出に用いる塩酸の濃度が0.1 mol/L(1回答)
 沈殿が生成して鉛が減少(2回答)
 希釈時の混合が不十分(1回答)
 容器の汚染(1回答)

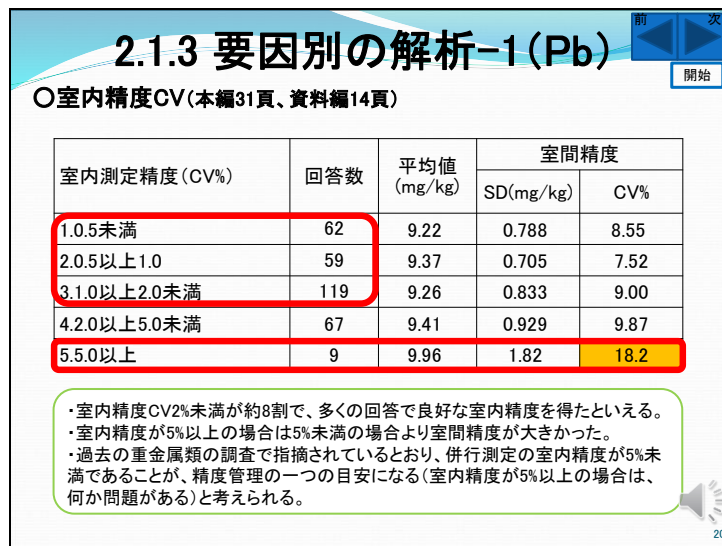
○機器分析における不備:3回答
 バックグラウンド補正を実施しなかった(1回答)
 波長の選択が不適切(1回答)
 高濃度の標準液を測定した直後に試料を測定したことによる鉛の残存(1回答)

○原因不明:5回答
 計算修正後も外れ値となった1回答を含める。

前処理では、硫酸鉛が沈殿するため硫酸の使用を避ける、鉛が共沈するためSi、Al、Feなど土壌の主要成分が沈殿する高pH条件を避ける、といった注意が必要である。

19

- ・外れ値の原因は、計算間違い6回答、溶出および前処理操作の不備が5回答、機器分析における不備が3回答、原因不明が5回答でした
- ・土壌中の鉛を分析する際の前処理では、硫酸鉛が沈殿するため硫酸の使用を避ける、鉛が共沈するためSi、Al、Feなど土壌の主要成分が沈殿する高pH条件を避ける、といった注意が必要です。



- ・室内精度2%未満が約8割で、多くの回答で良好な室内精度を得たといえます
- ・室内精度5%以上の場合は、5%未満の場合より室間精度が大きくなりました
- ・過去の重金属類の調査で指摘されているとおり、併行測定の室内精度が5%未満であることが精度管理の一つの目安になると考えられます。
- ・室内精度が5%以上の場合は、何らかの問題があると考えられます。

前 次

2.1.4 要因別の解析-2(Pb)

○分析方法(本編23、32頁)

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. フレーム原子吸光法	39	9.31	0.836	8.98
2. 電気加熱原子吸光法	18	9.84	1.09	11.0
3. ICP発光分光分析法	92	8.92	1.03	11.6
4. ICP質量分析法	167	9.49	0.644	6.78

・ICP発光分光分析法では、平均値が電気加熱原子吸光法およびICP質量分析法より低かった。

・ICP質量分析法では、室間精度CVが電気加熱原子吸光法およびICP発光分光分析法より小さかった。

・ICP発光分光分析法における測定波長は、220.3～220.422 nmの範囲であり、波長選択の影響は見られなかった。

・ICP質量分析法における測定質量数も、大半で208が選択されており、質量数の影響は解析できなかった。

開始

21

- ・ICP発光分光分析法では、平均値が電気加熱原子吸光法およびICP質量分析法と比べて低い値となりました。
- ・また、ICP質量分析法では、室間精度が電気加熱原子吸光法およびICP発光分光分析法と比べて小さくなりました。
- ・ICP発光分光分析法における測定波長、ICP質量分析法における質量数の影響は、確認できませんでした。

前 次

2.1.5 要因別の解析-3(Pb)

○定量法(本編32～33頁、資料編28頁)

- ・フレーム原子吸光法:すべて絶対検量線法であった。
- ・ICP質量分析法:164回答が内標準法で、残りの3回答は定量方法について回答がなかった。

定量法(電気加熱原子吸光法)		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
	SD(mg/kg)			CV%	
1.絶対検量線法	8	9.91	1.08	10.9	
2.標準添加法	10	9.79	1.15	11.7	

定量法(ICP発光分光分析法)		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
	SD(mg/kg)			CV%	
1.絶対検量線法	25	8.90	1.36	15.2	
2.標準添加法	9	9.58	0.568	5.93	

※上記の表は、絶対検量線法と標準添加法との比較のため、内標準法については解析に含めていない

一般に、絶対検量線法ではマトリックスの妨害が強いため標準添加法よりも濃度が低くなると指摘されていますが、標準添加法を実施した回答が少ないため、明確な違いは見られませんでした。

22

・一般に絶対検量線法では、マトリックスの妨害が強いため、標準添加法よりも濃度が低くなると指摘されていますが、標準添加法を実施した回答が少ないため、明確な違いは見られませんでした。

2.1.6 要因別の解析-4(Pb)				
C 内標準元素 (本編32～33頁、資料編29頁)				
内部標準元素 (ICP発光分光分析法)	回答数	平均値 (mg/kg)	室内精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. イットリウム	40	8.75	0.935	10.7
2. インジウム	9	9.22	0.721	7.82
3. イッテルビウム	6	8.91	0.712	8.00
4. タリウム	2	7.98	—	—
5. その他	1	9.33	—	—

内部標準元素 (ICP質量分析法)	回答数	平均値 (mg/kg)	室内精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. イットリウム	2	9.74	—	—
2. インジウム	23	9.57	1.03	10.8
3. イッテルビウム	2	8.60	—	—
4. タリウム	109	9.51	0.526	5.54
5. ビスマス	17	9.36	0.760	8.13
6. その他	10	9.55	0.472	4.94

・回答数が少ないので、統計的に有意な差になっていないが、内標準元素にイッテルビウムを用いた場合は、明らかに低値となっている。
 ・定性分析等を活用し、適切な内標準元素を選択することが重要である(スライド30頁参照)

- ・回答数が少ないので統計的に有意な差になっていませんが、内標準元素に、イッテルビウムを用いた場合は明らかに低い値となっています。
- ・定性分析等を活用し、適切な内標準元素を選択することが重要です。
- ・一般的な注意点として、試料中の内標準元素および内標準元素に干渉する元素の濃度をあらかじめ測定し、どちらも無視できる濃度であることを確認する必要があります。
- ・今回は、分析にあたって留意した点として、半定量分析を実施したところ試料中に内標準元素が一定量存在したため、標準添加法を実施したとの回答が複数存在しました。推奨される対応です。

2.1.7 要因別の解析-5(Pb)				
○バックグラウンド補正(本編33頁、資料編19～21頁)				
バックグラウンド補正(フレイム原子吸光度法)				
回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		
		SD(mg/kg)	CV%	
1.行わなかった	10.3	—	—	—
2.重水素ランプ	8.79	1.07	12.1	—
3.偏向ゼーマン	9.54	0.650	6.81	—
4.SR補正	9.15	—	—	—
バックグラウンド補正(電気加熱原子吸光度法)				
回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		
		SD(mg/kg)	CV%	
1.行わなかった	—	—	—	—
2.重水素ランプ	9.83	1.19	12.1	—
3.偏向ゼーマン	9.91	1.15	11.6	—
4.SR補正	9.85	—	—	—
バックグラウンド補正(ICP発光分光分析法)				
回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		
		SD(mg/kg)	CV%	
1.行った	8.94	1.00	11.2	—
2.行わなかった	8.55	1.49	17.5	—

・フレイム原子吸光度では、重水素ランプの平均値が偏向ゼーマンより低くなりました。
 ・電気加熱原子吸光度、ICP発光分光分析法での、バックグラウンド補正の有無や方法による明確な違いは見られなかったが、バックグラウンド補正は必要である。

- ・フレイム原子吸光度でのバックグラウンド補正は、重水素ランプの平均値が偏向ゼーマンの平均値より低くなりました。
- ・電気加熱原子吸光度でのバックグラウンド補正は、方法による明確な違いはありませんでした。
- ・ICP発光分光分析法でのバックグラウンド補正の有無による明確な違いは見られませんでした。これは大半の回答で補正を実施したためと考えられ、バックグラウンド補正は必要です。

2.1.8 過去の結果との比較-1 (Pb)

(本編33～34頁)

前 次
開始

区分	試料	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD	CV%
H4	汚染土壌	299	376	21.1	5.6
H7	汚染土壌	378	69.0	8.31	12.0
H14	火山灰土壌	405	116	16.6	14.4
H15	火山灰土壌	396	28.8	4.94	17.1
H22	汚染土壌	392	226	16.7	7.4
R1	土壌	316	9.32	0.868	9.31

R1のPb濃度はこれまでで最も低く、過去の調査の1/3から1/40であったが、室間精度CVは比較的低かった。全体に、過去の結果と比較して良い結果が得られたといえる。

25

- ・令和元年度の鉛濃度はこれまでで最も低く、過去の調査の1/3から1/40でしたが、室間精度は比較的小さくなりました。
- ・全体に、過去の結果と比較して、良い結果が得られたといえます。

2.1.9 過去の結果との比較-2 (Pb) (本編34頁)

分析方法	H22			R1		
	外れ値棄却前 回答数 (分析方法割合 (%))	外れ値 棄却数	外れ値 棄却後 平均値 (mg/kg)	外れ値棄却前 回答数 (分析方法割合 (%))	外れ 値棄 却数	外れ値棄 却後平均 値(mg/kg)
フレイム原子 吸光法	144 (35%)	4	232	40 (12%)	1	9.31
電気加熱原子 吸光法	14 (3%)	2	222	19 (6%)	1	9.84
ICP発光分光 分析法	192 (47%)	9	220	104 (31%)	12	8.92
ICP質量分析 法	59 (14%)	2	231	172 (51%)	5	9.49

・平成22年のICP発光分光分析法の結果は、令和元年と比較すると他の分析法に対して大きな差がない。平成22年の鉛濃度が令和元年と比較して1桁以上高濃度であり、希釈率を大きくしても測定可能であり、ICP発光分光分析法における非スペクトル干渉の影響が小さくなっている可能性がある。

- ・回答数における分析法の割合は、平成22年度調査と比較すると、ICP質量分析法が大幅に増加し、フレイム原子吸光法と、ICP発光分光分析法が減少しました。
- ・電気加熱原子吸光法の割合はやや増加しましたが、4つの分析法のなかで、回答数が最も少ないのは同じでした。
- ・外れ値棄却後の鉛濃度は、平成22年度も今回もICP発光分光分析法が最も低いことが共通していました
- ・平成22年のICP 発光分光分析法の結果は、令和元年と比較すると、他の分析法に対して大きな差がありません。
- ・平成22年の鉛濃度が令和元年と比較して1桁以上高濃度であり、希釈率を大きくしても測定可能であり、ICP 発光分光分析法における非スペクトル干渉の影響が小さくなっている可能性があります。

2.1.10 分析法の注意点-1 (Pb)
(本編34～35頁)

前次
開始

・定量操作: 多くの選択肢があるため、ひとつの要因の効果が明確に示されることは稀であったが、良い結果を出すと思われる方法は以下のとおり。

- フレイム原子吸光法: 溶媒抽出あり絶対検量線法
- 電気加熱原子吸光法: マトリックスモディファイヤー使用による標準添加法
- ICP発光分光分析法: 標準添加法
- ICP質量分析法: 内標準法(TlまたはBi)

・ICP発光分光分析法

他の3つの方法より低濃度になる傾向があり、共存元素の妨害が指摘されている⇒抽出、定量方法などで妨害を回避

回避の効果は調査毎に異なっており、ICP発光分光分析法の偏りの要因については、今後も注視が必要である。

27

- ・鉛の分析法の一般的な注意点として次の通りに示します。
- ・定量操作は多くの選択肢があるため、ひとつの要因の効果が明確に示されることは稀でしたが、良い結果を出すと思われる方法を以下に示します。
- ・フレイム原子吸光法では溶媒抽出を行って絶対検量線法による方法が良く、電気加熱原子吸光法ではマトリックスモディファイヤーを使用して標準添加法による方法が良く、ICP発光分光分析法では標準添加法による方法が良く、ICP質量分析法ではタリウムまたはビスマスを用いた内標準法による方法が、良い結果を出すと思われます。
- ・ICP発光分光分析法では他の3つの方法より低濃度になる傾向があり、共存元素の妨害が指摘されています。そのため、抽出、定量方法などで妨害を回避するのが良いと思われます。
- ・回避の効果は調査のたびに異なっており、ICP発光分光分析法の偏りの要因については、今後も注視が必要です。

2.1.11 分析法の注意点-2(Pb)

(本編48頁)

○ICP発光分光分析法の注意点

ICP発光分光分析法の測定波長は、鉄のスペクトル干渉が問題となるので、実際試料を測定する際にはスペクトルプロファイルを確認し、分光干渉の有無を判断することが重要となる。

対象元素	測定波長(nm)	
鉛	220.353	216.999
ほう素	208.959	249.773
カドミウム	228.802	214.438

鉄による分光干渉が問題となるので、土壌試料の分析には適用できない

前
次

開始

28

- ・ ICP発光分光分析法は、平均値がフレイム原子吸光法や、ICP質量分析法と比較して低値となり、これは近年の調査と同様の傾向です。
- ・フレイム原子吸光法やICP質量分析法においては特筆すべき注意点はないので、ここでは、ICP発光分光分析法における注意点について詳細に説明します。
- ・ICP発光分光分析法の測定波長は、鉄のスペクトル干渉が問題となるので、217nmの波長は土壌試料の分析には適用できません。

2.1.12 分析法の注意点-3(Pb)

前
次

(本編48～49頁)

開始

・ICP発光分光分析法の内標準物質
分析線と線種(中性原子線又はイオン線)を一致させるのが一般的である。

	対象元素	内標準元素		
元素	鉛(イオン線)	インジウム	イットリウム	イッテルビウム
波長(nm)	220.353	230.606	371.029	369.420

土壌試料中にmg/kgレベルで含まれている
 試料溶液の希釈率が小さく、添加した内標準元素濃度が十分でない場合は
 イットリウムやイッテルビウムを使用した内標準補正が機能しない

- ・土壌試料には、イットリウムやイッテルビウムがmg/kgで含まれています。
- ・イットリウムやイッテルビウムを内標準として使用した場合、補正が機能しないことがあります。

2.1.13 分析法の注意点-4(Pb) (本編49頁) 前 次
開始

・定量分析に先立って定性分析・半定量分析をすることが重要

↓

①定性分析(半定量分析)を実施
②内標準候補元素の測定溶液中濃度を確認
③内標準元素及びその濃度を決定

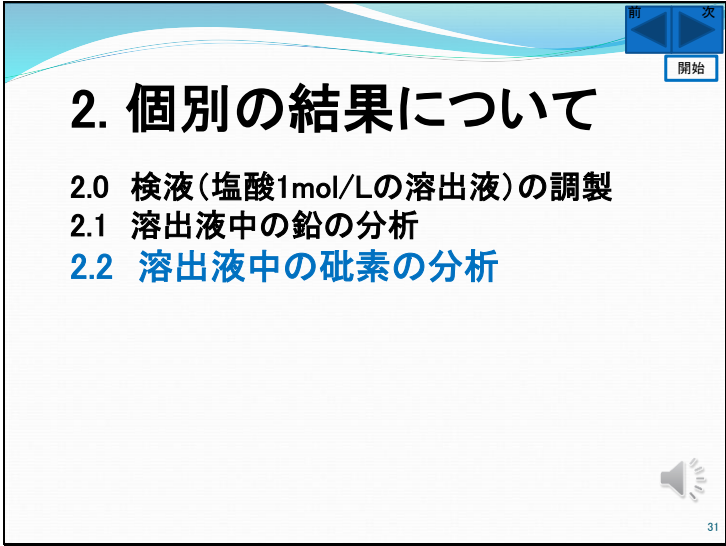
・内標準元素の強度が感度変動の基準となる溶液(一般的に検量線のブランク溶液)の80%以下の場合は、内標準元素と分析目的元素の減感率が異なることが多く、補正が十分機能しない

↓

・試料溶液の希釈・溶媒抽出等の化学分離で総塩濃度を低下させることが有効
・分析目的元素の波長に分光干渉がない場合は標準添加法も非常に有効

30

- ・内標準元素と濃度の決定の際には、定量分析に先立って定性分析・半定量分析を行い、内標準候補元素の測定溶液中濃度を、確認することが重要です。
- ・内標準元素の強度が感度変動の基準となる溶液(一般的に検量線のブランク溶液)の80%以下の場合は、内標準元素と分析目的元素の減感率が異なることが多く、補正が十分機能しません。
- ・その場合は、試料溶液の希釈、溶媒抽出等の化学分離で、総塩濃度を低下させることが有効です。
- ・また、分析目的元素の波長に分光干渉がない場合は、標準添加法も非常に有効です。

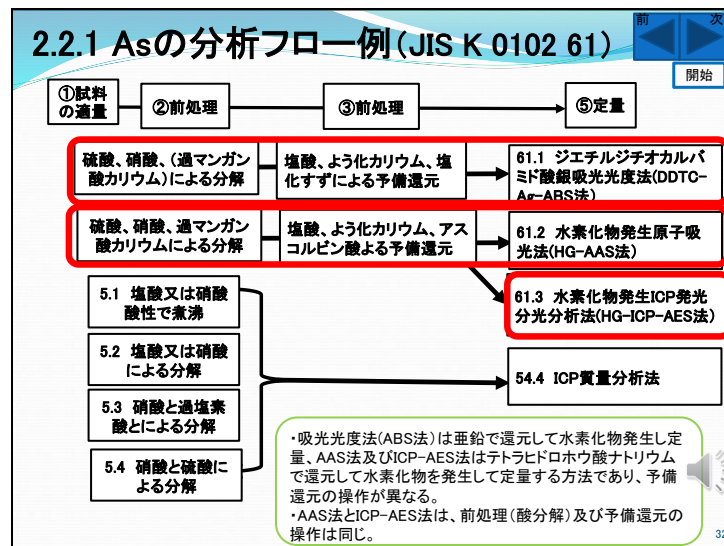
A presentation slide with a blue header bar. The main title is '2. 個別の結果について'. Below it are three sub-points: '2.0 検液(塩酸1mol/Lの溶出液)の調製', '2.1 溶出液中の鉛の分析', and '2.2 溶出液中の砒素の分析'. The third point is highlighted in blue. In the top right corner, there are navigation buttons labeled '前', '次', and '開始'. In the bottom right corner, there is a speaker icon and the number '31'.

2. 個別の結果について

- 2.0 検液(塩酸1mol/Lの溶出液)の調製
- 2.1 溶出液中の鉛の分析
- 2.2 溶出液中の砒素の分析

31

続いて、要因別の解析結果の説明のうち、溶出液中の砒素の分析について説明します。



- ・ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法は、亜鉛で還元し、水素化物を発生して定量する方法で、水素化物発生原子吸光法及び、水素化物発生ICP発光分光分析法は、テトラヒドロホウ酸ナトリウムで還元し、水素化物を発生して定量する方法であり、予備還元の方法が異なります。
- ・水素化物発生原子吸光法及び、水素化物発生ICP発光分光分析法は、前処理及び予備還元の方法は同じです。

2.2.2 外れ値の原因(As) (本編35～37頁)

前次
開始

- 計算間違い等:2回答
 - ・単純な間違いである計算間違い(1回答)
 - ・報告間違い(1回答)
- 溶出および前処理操作の不備(原因と断定できない場合も含む):1回答
 - ・溶出に用いる塩酸の濃度が0.1 mol/L(1回答)
- 機器分析における不備:2回答
 - ・機器の調製不足(1回答)
 - ・ホローカソードランプの劣化(1回答)
- 原因不明:6回答

外れ値の原因が特定できず、不明としたものについては、これらの外れ値の該当の機関で、必要に応じて再分析等を行って、原因の確認作業をすることが望まれる。

33

- ・外れ値の原因は、計算間違いなどが2回答、溶出および前処理操作の不備が1回答、機器分析における不備が2回答、原因不明が6回答でした
- ・外れ値の原因が特定できず不明としたものについては、これらの外れ値の該当の機関で必要に応じて再分析等をおこなって、原因の確認作業をすることが望まれます。

2.2.3 要因別の解析-1 (As)

前
次

開始

○室内精度CV(本編38頁、資料編50頁)

室内精度CV	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.2未満	226	4.99	0.461	9.24
2.2以上5未満	82	4.99	0.600	12.0
3.5以上10未満	11	4.62	0.760	16.5
4.10以上	0	—	—	—

室内精度CVが悪化するに従い室間精度CVは明らかに悪化し、2%未満と2～5%、5～10%の間で有意な違いがみられた。

34

- ・室内精度が悪化するに従い、室間精度は明らかに悪化し、2%未満と2～5%、5～10%の間で有意な違いがみられました。

2.2.4 要因別の解析-2 (As)				
○分析方法(本編24、40～41頁)				
分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD (mg/kg)	CV%
1.ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	2	4.69	—	—
2.水素化物発生原子吸光法	107	4.93	0.461	9.34
3.水素化物発生ICP 発光分光分析法	69	4.84	0.510	10.5
4. ICP質量分析法	140	5.08	0.527	10.4
5. ICP-AES法(水素化物発生のないICP発光分光分析法)	1	3.60	—	—

ICP質量分析法の平均値はHG-AAS法、HG-ICP-AES法よりも大きい値であった。ICP質量分析法は全体の平均値4.97 mg/kgよりも高値の分析結果が多く含まれているためと考えられる。
 なお、一般的に知られているように、ICP質量分析法では干渉の低減(あるいは補正)が十分でない場合、高い値になる可能性があり、また一方、水素化物発生法では適切な操作(特に前処理、予備還元)でないと低値になる可能性が考えられる。

- ・ICP 質量分析法の平均値は、水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP 発光分光分析法による平均値よりも大きい値でした。
- ・なお、一般的に知られているように、ICP 質量分析法では干渉の低減(あるいは補正)が十分でない場合、高い値になる可能性があり、また一方、水素化物発生法では操作(特に前処理、予備還元)が適切でないと低い値になる可能性があります。

2.2.5 要因別の解析-3 (As)

●水素化物発生法(HG-AAS法、HG-ICP-AES法)(本編41～42頁) 前 次 開始

○前処理

前処理 (HG-AAS法及びHG-ICP-AES法)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.塩酸による煮沸(酸化作用がない)	9	5.13	0.497	9.69
2.硝酸・硫酸分解	40	4.95	0.427	8.63
3.硝酸・硫酸・過マンガン酸分解	62	4.90	0.525	10.7
4.硝酸・硫酸・過塩素酸分解	24	4.69	0.577	12.3
5.実施しない	30	4.96	0.291	5.87

- ・過マンガン酸(または硝酸・硫酸・過塩素酸)等の混合酸化剤を加えて加熱し、最終的に硫酸白煙まで加熱して、砒素をAs(V)まで酸化する(なお、硝酸が残存すると分解生成物の窒素酸化物によって水素化物発生が阻害されるので、十分に硫酸白煙を発生させて硝酸を除去する)。
- ・塩酸には酸化作用がないので、水素化物発生法による砒素分析の前処理での効果が小さいことに注意が必要である。
- ・前処理の方法による分析結果への大きな影響は見られなかったが、前処理をしなかった30回答を含め、実際の試料では水素化物発生法では原理的に必要な操作であり、適切な前処理が必要と考えられる。

36

- ・水素化物発生法の前処理は、過マンガン酸(または硝酸・硫酸・過塩素酸)等の混合酸化剤を加えて加熱し、最終的に硫酸白煙まで加熱して、砒素をAs(V)まで酸化します。(なお、硝酸が残存すると分解生成物の窒素酸化物によって水素化物発生が阻害されるので、十分に硫酸白煙を発生させて硝酸を除去します)。
- ・塩酸には、酸化作用がないので、水素化物発生法による砒素分析の前処理での効果が小さいことに注意が必要です。
- ・前処理の方法による分析結果への大きな影響は見られませんでした、前処理をしなかった30回答を含め、実際の試料における水素化物発生法では原理的に必要な操作であり、適切な前処理が必要と考えられます。

2.2.6 要因別の解析-4(As)

前
次

●水素化物発生法(HG-AAS法、HG-ICP-AES法)(本編42～43頁) 開始

○予備還元

予備還元時の試薬	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.塩酸、よう化カリウム、アスコルビン酸	142	4.88	0.474	9.70
2.塩酸、よう化カリウム	22	4.91	0.503	10.2
3.よう化カリウム、アスコルビン酸	4	5.00	0.293	5.86
4.アスコルビン酸	1	4.58	—	—
5.塩酸	1	4.75	—	—

・予備還元の試薬はよう化カリウムとアスコルビン酸の併用とした回答が多かった。

37

・水素化物発生法の予備還元に関して、試薬は、よう化カリウムとアスコルビン酸の併用が多くみられました。

2.2.7 要因別の解析-5(As)

●水素化物発生法(HG-AAS法、HG-ICP-AES法)(本編42頁、資料編56～57頁) 開始

○予備還元

予備還元時間(分)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.30未満	14	5.03	0.495	9.84
2.30以上60未満	21	4.77	0.662	13.9
3.60以上90未満	126	4.88	0.434	8.89
4.120以上	8	5.01	0.466	9.31

予備還元温度	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.加熱しなかった	154	4.87	0.471	9.67
2.加熱した	17	5.02	0.470	9.36

・「反応時間は室温で約60分」とした回答が多く、反応時間が60分未満の場合は加温している回答が多かった。

・予備還元の方法(使用した試薬、塩酸濃度、反応時間)による分析結果への大きな影響は見られなかった。

・原理的には(水素化物発生法では)必要な操作であり、適切な予備還元をすることが望まれる(適切でない又は実施しないと低値になる場合が多い)。

38

- ・水素化物発生法の予備還元に関して、「反応時間は室温で約60分」とした回答が多く、反応時間が60分未満の場合は、加温している回答が多くみられました。
- ・予備還元で使用した試薬、塩酸濃度、予備還元の反応時間などによる分析結果への大きな影響は見られませんでした。
- ・予備還元は水素化物発生法では原理的に必要な操作であり、適切な予備還元をすることが望まれます。予備還元を実施しない場合や適切でない場合は、測定値が低くなる 경우가多くあります。

2.2.8 要因別の解析-6(As)

前
次

開始

●水素化物発生法(HG-AAS法、HG-ICP-AES法)(本編43頁、資料編57頁)
○定量

・テトラヒドロホウ酸ナトリウムの濃度

テトラヒドロホウ酸ナトリウム	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.使用した(10g/L溶液)	101	4.92	0.452	9.18
2.使用した(その他濃度)	68	4.84	0.505	10.4
3.使用しなかった	3	4.82	0.498	10.3

・水素化物発生のための還元剤は、すべてテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液が使用されていた。

・テトラヒドロホウ酸ナトリウムの濃度はJISに規定された10 g/Lが59.8%だった。

分析結果の関係については、平均値、室間精度に違いはみられなかった。

39

・テトラヒドロホウ酸ナトリウムの濃度は、JISに規定された10 g/Lが約6割を占めました。平均値、室間精度に違いはみられませんでした。

2.2.9 要因別の解析-7(As)

●水素化物発生法(HG-AAS法、HG-ICP-AES法)(本編43頁、資料編58頁)
○定量

・還元反応とアルシンの導入方法

アルシンの導入方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.還元剤+HCl	150	4.89	0.490	10.0
2.還元剤のみ	19	4.87	0.318	6.53
3.その他	3	4.91	0.244	4.98

・還元反応とアルシンの導入方法はすべてが連続式だった
 ・試料溶液とともにテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液、塩酸溶液の3液を定量的に導入する方法が多く、試料溶液とテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の2液の方法は少なかったが、両者間には平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

・還元反応とアルシンの導入方法は、すべてが連続式であり、試料溶液とテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液、塩酸溶液の3液を定量的に導入する方法が多く、試料溶液とテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の2液を導入する方法は少しでしたが、両者間には平均値、室間精度とも違いはみられませんでした。

2.2.10 要因別の解析-8(As)

●水素化物発生法 (HG-AAS法、HG-ICP-AES法) (本編43頁、資料編58頁)

OHG-AAS法の測定

・原子化の方法

原子化の方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.水素－アルゴンフレイム	25	4.79	0.513	10.7
2.加熱石英セル	74	4.98	0.433	8.70
3.その他	4	4.86	0.668	13.7

・バックグラウンド補正

バックグラウンド補正	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.行わなかった	21	4.78	0.512	10.7
2.重水素ランプ	44	4.92	0.459	9.31
3.偏光ゼーマン	38	5.01	0.442	8.82
4.SR補正 (自己反転法)	1	5.22	—	—

・原子化の方法は、約3/4が加熱石英セルの使用によるものだった。

・バックグラウンド補正は実施が80%だった。

・原子化の方法や、バックグラウンド補正による分析結果への影響はみられなかった

・定量方法 全て絶対検量線法

・測定波長 ほとんどが194nm

・原子化の方法や、バックグラウンド補正の有無、及びその方法による分析結果への影響はみられませんでした。

2.2.11 要因別の解析-9 (As)

前
次

●水素化物発生法 (HG-AAS法、HG-ICP-AES法 (本編43頁、資料編59～60頁)) 開始

OHG-ICP-AES法の測定

・バックグラウンド補正

バックグラウンド補正	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.行った	58	4.85	0.527	10.9
2.行わなかった	9	4.82	0.436	9.04

・測定波長

測定波長	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.193.696	27	4.87	0.297	6.11
2.189.042	10	4.79	0.744	15.5
3.189.04, 188.98	7	5.06	0.688	13.6
4.193.76, 193.459, 193.759, 193.6	17	4.94	0.299	6.04
5.228.812, 234.812	5	4.16	0.789	19.0

・定量の方法 大部分が絶対検量線法

・バックグラウンド補正は実施が87%で、実施の有無による平均値、室間精度の違いはみられなかった。

・測定波長は、多くが194 nm付近と189 nm付近であり、ふたつの波長による平均値の違いはみられなかったが、189 nm の室間精度CVが大きかった。

- ・バックグラウンド補正実施の有無による平均値、室間精度とも違いはみられませんでした。
- ・測定波長による平均値に違いはみられませんでした。が、室間精度に違いがみられました。

前 次
開始

2.2.12 要因別の解析-10(As)

●ICP-MS法(本編44頁)

○前処理

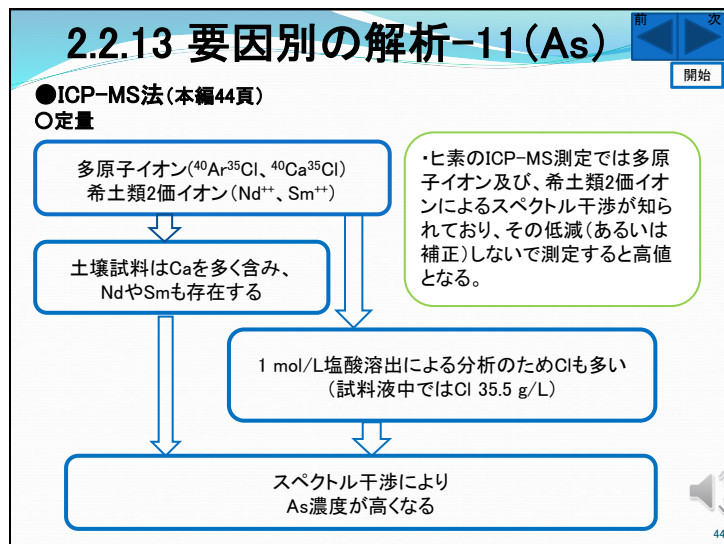
原理的にはHG-AAS法やHG-ICP-AES法のように硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム等による酸化分解は必要としないものの、ICP質量分析法で定量する場合もJIS K 0102では前処理として試料液に酸を添加し、加熱あるいは分解することが求められている。

前処理	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.硝酸による煮沸	42	5.03	0.497	9.88
2.硝酸分解	49	5.06	0.444	8.77
3.塩酸・硝酸分解	3	4.90	0.119	2.42
4.実施しない	34	5.29	0.648	12.2

・前処理は「硝酸による煮沸」、「硝酸による分解」がほとんどだった。
 ・いずれの前処理をおこなっても、また行わなくても、平均値、室間精度とも大きな違いは見られなかった。
 ・前処理をしなかった回答は34あり、実際の試料では、前処理は必要と考えられる。

43

- ・前処理は「硝酸による煮沸」、「硝酸による分解」がほとんどでした。
- ・前処理を行っても、また行わなくても、平均値、室間精度とも、大きな違いはみられませんでした。
- ・前処理をしなかった回答は34ありますが、実際の試料では前処理は必要と考えられます。



- ・砒素のICP質量分析法では、多原子イオン及び、希土類2価イオンによるスペクトル干渉が知られており、その低減(あるいは補正)しないで測定すると高い値となります。
- ・土壤試料ではカルシウムを多く含み、さらに、土壤含有量試験では塩酸溶出による試料液を用いるため、塩素も多く含みます。
- また、土壤試料にはネオジム及びサマリウムも含まれており、多原子イオン及び希土類2価イオンのスペクトル干渉があると考えられます。

2.2.14 要因別の解析-12(As)

●ICP-MS法(本編44～45頁、資料編62頁)
○定量
・スペクトル干渉の低減・補正の方法

コリジョン・リアクションセル	回答数	平均値 (mg/kg)	空間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.行った	133	5.08	0.532	10.5
2.行わなかった	4	5.31	0.573	10.8

補正式による補正	回答数	平均値 (mg/kg)	空間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.行った	6	4.73	0.693	14.7
2.行わなかった	130	5.10	0.523	10.2

・コリジョン・リアクションセルによる低減については多く(97.1%)が使用していた。
 ・補正式による補正については、6回答と少なく、そのうち5回答はコリジョン・リアクションセルとの併用であった。
 ・二重収束型のMSを用いた測定や、水素化物として導入する方法はなかった。

45

- ・コリジョン・リアクションセルによる低減については、多くが使用していました。
- ・補正式による補正については、6回答と少なく、そのうち5回答は、コリジョン・リアクションセルとの併用でした。
- ・二重収束型のMSを用いた測定や、水素化物として導入する方法はありませんでした。

2.2.15 要因別の解析-13(As)

●ICP-MS法(本編44～45頁、資料編62頁)
○定量

・コリジョン・リアクションセルの使用(多原子イオンへの対応)

使用ガスの種類	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.ヘリウム	121	5.09	0.530	10.4
2.水素	7	4.80	0.580	12.1
3.アンモニア	1	5.78	—	—
4.その他	4	5.18	0.280	5.41

・ヘリウムによるコリジョンモードの採用が91.0%であり、リアクションモードを大きく上回っていた。
 ・ガス量については、ほとんどの回答が3～10 mL/分(多くは3～7 mL/分)と十分な量であり、使用したガスと分析結果の関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。
 ・なお、コリジョン・リアクションセルを使用しなかった回答数は4と少ないため、使用の有無に関しても違いはみられなかった。

・ICP 質量分析法によるスペクトル干渉の低減・補正の方法として、コリジョン・リアクションセルについては、ヘリウムによるコリジョンモードが多く採用され、リアクションモードを大きく上回っていました。

・ガス量については、ほとんどの回答が、3～10 mL/分と十分な量であり、使用したガスと分析結果の関係については、平均値、室間精度とも違いはみられませんでした。なお、コリジョン・リアクションセルを使用しなかった回答数は、4と少ないため、使用の有無に関しても違いはみられませんでした。

2.2.16 要因別の解析-14(As)

●ICP-MS法(本編45頁)

○定量

・非スペクトル干渉の補正法: 内標準法(令和元年度調査結果から再解析)

前 次
開始

内標準元素	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. インジウム	52	5.13	0.463	9.03
2. ガリウム	42	5.07	0.569	11.2
3. ゲルマニウム	12	5.21	0.661	12.7
4. イットリウム	11	4.83	0.287	5.93
5. ロジウム	11	5.11	0.651	12.8
6. テルル	3	5.53	0.225	4.08
7. コバルト	3	4.54	0.890	19.6
8. なし	2	5.13	—	—
9. タリウム	1	5.46	—	—
10. レニウム	1	5.30	—	—

内標準元素の選択による、分析結果への影響は確認できなかった
 なお、イットリウムについては、これまでの調査で水質試料に多く使用されていたが、この元素は土壌中に含まれているために今回は使用が少なくなったと考えられる
 土壌試料におけるイットリウムの使用には検討が必要(砒素濃度によりますが、避けることが望ましい場合も考えられる)。

47

- ・内標準元素の選択による、分析結果への影響は確認できませんでした。
- ・なお、イットリウムについては、これまでの調査で水質試料に多く使用されていたが、この元素は土壌中に含まれているために今回は使用が少なくなったと考えられます。
- ・土壌試料におけるイットリウムの使用には検討が必要です(砒素濃度によりますが、避けることが望ましい場合も考えられます)。

2.2.17 過去の結果との比較-1 (As) (本編45～46頁)					前	次
年度	試料	砒素濃度(平均値)	室間精度CV%	備考	開始	
H16	下水汚泥の焼却残さ	16.0 mg/kg	32.8	底質調査方法		
H17	模擬水質	0.00328 mg/L	19.6	NaCl 15 mg/L		
H18	土壌	4.27 mg/kg	26.2	底質調査方法		
H20	廃棄物(ばいじん)溶出液	0.0392 mg/L	13.3	水による溶出液		
H24	土壌	0.817 mg/kg	31.2	農用地土壌汚染防止法(農用地土壌)		
H25	模擬水質	0.00761 mg/L	12.1	人工海水の1/10 (NaCl 2350 mg/L、その他の化合物)		
	底質(海域)	6.02 mg/kg	17.4	H24追跡調査(農用地土壌汚染防止法の方法で分析)		
H30	模擬排水	0.0802 mg/L	7.2	NaCl 3000 mg/L		
R1	土壌	4.97 mg/kg	10.3	土壌汚染対策法(土壌含有量調査)		

固形試料(ばいじん、土壌、底質等試料)における室間精度CVは、32.8%(平成16年度)～10.3%(令和元年度)まで、年度とともに小さい値となっている。この傾向から、分析機関における砒素の分析技術は向上していると考えられる。

・固形試料における室間精度は、令和元年度まで、年度とともに小さい値となっています。この傾向から、分析機関における砒素の分析技術は向上していると考えられます。

2.2.18 過去の結果との比較-2 (As) (本編46頁)						
○土壌試料における分析法の比較						
分析法	H24 土壌 農用地土壌としての分析			R1 土壌 土壌含有量調査		
	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 CV%	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 CV%
1.HG-AAS法	170	0.774	26.9	107	4.93	9.4
2.HG-ICP-AES法	64	0.726	30.3	69	4.84	10.5
3.ICP-MS法	66	1.00	28.0	140	5.08	10.4

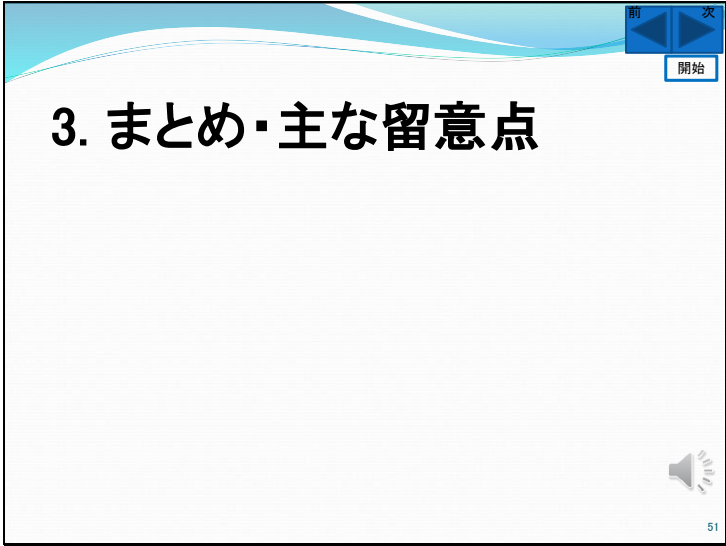
(注) H24(農用地土壌としての分析)とR1(土壌含有量調査)は、いずれも1 mol/L塩酸による溶出による含有量試験であるが、溶出の条件(試料と溶媒の比、振とう時間等)は異なる。

・最近の土壌試料での含有量調査を比較した。どちらの年度ともHG-AAS法とHG-ICP-AES法の水素化物発生法間に平均値の違いはなかったが、ICP-MS法は水素化物発生法より高めとなった。
 ・ICP-MS法が高値の主原因としては、スペクトル干渉(多原子イオン(ArCl、CaCl)及び希土類元素(Nd、Sm))の低減(あるいは補正)が不十分な結果があったと考えられた。
 ・どちらの年度ともHG-AAS法とICP-MS法の平均値の差は0.2 mg/kg程度となっており、この差が希土類元素の二価イオン干渉に起因すると考えられる。R1年度試料はAs濃度が高いために干渉の寄与率は小さいが、希土類元素の二価イオン干渉はH24年度と同程度受けていると考えられる。

- ・分析方法別の分析結果については、どちらの年度とも、水素化物発生法間に平均値の違いはありませんでしたが、ICP 質量分析法は水素化物発生法より高めとなりました。
- ・ICP質量分析法が高い値となった主な原因としては、スペクトル干渉の低減(あるいは補正)が不十分な結果があったと考えられました。
- ・どちらの年度とも、水素化物発生原子吸光法とICP質量分析法の平均値の差は0.2 mg/kg程度となっており、この差が希土類元素の二価イオン干渉に起因すると考えられます。令和元年度試料は砒素濃度が高いために干渉の寄与率は小さいが、希土類元素の二価イオン干渉は平成24年度と同程度受けていると考えられます。

2.2.19 分析上の注意点(As) (本編44～45、49～50頁、JIS K0102)		
・ICP質量分析法では高い値となる回答が他の分析法よりも多い。水素化物発生法の値が低い可能性もあるが、前処理や予備還元法による影響があまり見られないことから、ICP質量分析法が高値である可能性が考えられる。以下にICP質量分析法における砒素の測定の際に問題となるスペクトル干渉とその低減又は補正の方法例などを示す。		
スペクトル干渉の低減又は補正の方法例	多原子イオン (ArCl、CaCl)	希土類2価イオン (Nd、Sm)
コリジョン・リアクションセルを使用する	・大部分の回答(R1本調査)で適用していた ・JIS K0102に示されている	(この方法を使用しても、他の方法も必要である)
補正式により補正する	・一部分の回答で適用していた ・JIS K0102に補正式例を含めて示されている	・一部分の回答で適用していた (補正式例などは調査結果報告書(本編)49頁を参照する)
水素化物発生法により測定する	・適用した回答はなかった ・JIS K0102に示されている	
二重収束型の質量分析計により測定する	・適用した回答はなかった ・JIS K0102に示されている	
化学分離後に測定する	・適用した回答はなかった (JIS K0102に示されていない)	・一部分の回答で適用していた(陽イオン交換樹脂で分離)

- ・ICP 質量分析法では、高い値となる回答が他の分析法よりも多くなりました。
- ・水素化物発生法の値が低い可能性もありますが、前処理や予備還元法による影響があまり見られないことから、ICP 質量分析法が高い値である可能性が考えられます。
- ・表中にICP質量分析法における砒素の測定の際に問題となるスペクトル干渉と、その低減又は補正の方法例などを示しますので、参考にしてください。



3. まとめ・主な留意点

51

This slide is the final slide of the presentation. It features a blue header with a white wave graphic. The title '3. まとめ・主な留意点' is centered in large black font. In the top right corner, there are navigation buttons: '前' (Previous), '次' (Next), and '開始' (Start). A speaker icon is located in the bottom right corner, and the slide number '51' is in the bottom right corner.

最後に、全体のまとめと、主な留意点について説明します。

前

次

開始

3.0 まとめ・主な留意点(溶出操作) (本編34、47頁)

○今回の土壌試料の溶出操作の実施にあたって、垂直方向に振とう抽出する(調査時には振とう方向は規定されていなかった)、ろ過後1時間以上静置(規定では10～30分程度)するなど、現在の環境省告示第19号の規定と異なる操作を行った回答が一部にあった。

○共通試料1は、100メッシュのふるいを通過した土壌を使用するため、金属の抽出効率が良いと思われ、溶出操作の違いによる分析結果への影響は確認できなかった。しかし、実際の土壌試料においては、環境省告示第19号に規定された2mmのふるいを通過した土壌を使用するため、振とう方向や空隙率によって試料と溶媒の混合状態が変わり、分析値に影響があることが考えられる。

○このため、溶出操作は、公定法に規定されたとおりに操作を実施することが重要である。

52

- ・基本精度管理調査、共通試料1、土壌中の鉛及び砒素の分析についてまとめますと次のようになります。
- ・今回の土壌試料の溶出操作の実施にあたって、垂直方向に振とう抽出する、ろ過後1時間以上静置するなど、現在の環境省告示第19号の規定と異なる操作を行っていた回答が一部にありました。
- ・共通試料1は、100メッシュのふるいを通過した土壌を使用するため、抽出効率が良いと思われ、溶出操作の影響は確認できませんでした。
- ・実際の土壌試料では、2mmのふるいを通過した土壌を使用するため、溶出操作の影響はあると考えられます。
- ・このため、溶出操作は公定法に規定されたとおりに操作を実施することが重要です。

3.1 まとめ・主な留意点(Pb)
(本編34、48～49頁)

○フレイム原子吸光法では溶媒抽出処理-絶対検量線法、電気加熱原子吸光法ではマトリックスモディファイヤー使用-標準添加法、ICP発光分光分析法では標準添加法、ICP質量分析法では内標準法(TiまたはBiによる)が良い結果を出すと言えそうである。

○ICP発光分光分析法は、他の3方法より低値になる傾向が認められた。その原因として、共存元素による妨害が指摘されているが、妨害を回避する方法(抽出、定量方法など)のうち、どれが有効であるかはこれまでの調査毎に異なっており、本調査でも継続的な課題とする必要がある。

○水試料など共存成分が希薄な試料では問題ない分析方法が、土壌の分析では問題となる場合がある。分析機関は前処理時の沈殿生成回避や機器分析時の波長及び内標準物質の選択に注意する必要がある。

- ・以下、鉛の分析について、主なまとめ、留意点について述べます。
- ・フレイム原子吸光法では溶媒抽出処理で絶対検量線法が、電気加熱原子吸光法ではマトリックスモディファイヤー使用で標準添加法が、ICP発光分光分析法では標準添加法が、ICP質量分析法ではタリウムまたはビスマスによる内標準法が良い結果となりそうでした。
- ・また、ICP発光分光分析法では、他の3方法より低値になる傾向が認められました。
- ・その原因として、共存元素による妨害が指摘されていますが、抽出、定量方法などで妨害を回避する方法のうち、どれが有効であるかは、これまでの調査毎で異なっており、本調査でも継続的な課題とする必要があります。
- ・水試料など共存成分が希薄な試料では問題ない分析方法が、土壌の分析では問題となる場合があります。
- ・分析機関は前処理時の沈殿生成回避や、機器分析時の波長及び内標準物質の選択に注意する必要があります。

3.2 まとめ・主な留意点(As) (本編46～47、49～50頁)

○ICP質量分析法では、水素化物発生法と比べ、高い値となり、スペクトル干渉が必ずしも除去できていないことが疑われた。

○土壌試料では、多原子イオン(ArCl、CaCl)や希土類2価イオン(Nd、Sm)によるスペクトル干渉に留意する必要があり、これらの干渉の適切な低減又は補正が望まれる。

○なお、一般的に水素化物発生法では操作により低い値になる傾向があり、JIS K 0102 61に準拠した適切な前処理や予備還元の実施が重要である。

前
開始

54

- ・以下、砒素の分析について、主なまとめ、留意点について述べます。
- ・ICP質量分析法では、水素化物発生法と比べ高い値となり、スペクトル干渉が必ずしも除去できていないことが疑われました。
- ・土壌試料では、塩素化アルゴンや塩素化カルシウムなどの多原子イオンや、ネオジウムやサマリウムなどの希土類の2価のイオンによるスペクトル干渉に留意する必要があり、これらの干渉の適切な低減又は補正が望まれました。
- ・なお、一般的に水素化物発生法では操作により低い値になる傾向があり、JIS K 0102 61に準拠した適切な前処理や、予備還元の実施が重要です。