

# 令和3年度環境測定分析 統一精度管理調査 模擬大気試料(模擬PM2.5粒子)

1. ニッケル(詳細項目)
2. 亜鉛(詳細項目)
3. 鉄(詳細項目)
4. 鉛(詳細項目)
5. アルミニウム(詳細項目)
6. カルシウム(詳細項目)
7. その他(マンガン、銅、ナトリウム、カリウム)(参照項目)

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。

# 目次

- 1. 調査結果の概要 ..... 3
- 2. 個別の結果について
- 2.1 ニッケル ..... 12
- 2.2 亜鉛 ..... 19
- 2.3 鉄 ..... 23
- 2.4 鉛 ..... 29
- 2.5 アルミニウム ..... 38
- 2.6 カルシウム ..... 44
- 2.7 その他 ..... 53
- 3. まとめ ..... 55

# 1. 調査結果の概要



# 1.1 調査対象（本編3-4、8頁）

- ・共通試料3：模擬大気試料（本編4頁）  
認証値が付与された大気粉塵試料を模擬PM2.5粒子としてポリエチレン瓶に封入し、参加機関あてに配布した。
- ・高等精度管理調査（本編7頁）：3回の併行測定が必須
- ・分析対象項目（本編3頁）
  - (1) ニッケル
  - (2) 亜鉛
  - (3) 鉄
  - (4) 鉛
  - (5) アルミニウム
  - (6) カルシウム
  - (7) その他（マンガン、銅、ナトリウム、カリウム）

## 1.2 試料(本編4頁)

区分		分析対象項目等	共通試料濃度 (mg/kg)(認証値)	備考
共通試料3	模擬大気試料	ニッケル	63.8±3.4	(分析対象) 詳細項目
		亜鉛	1140±100	
鉄	29200±1700			
鉛	403±32			
アルミニウム	50400±1000			
	カルシウム	66900±2400		
	マンガン	686±42	参照項目	
	銅	104±12		
	ナトリウム	7960±650		
	カリウム	13700±600		

## 1.3 分析方法(本編5頁)

「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「無機元素測定法第2版(2019年5月)」に定める方法(ICP-MS法)により分析する。ただし、他の方法(ICP-AES等)も可とする。

# 1.4 回答数等(本編14頁)

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 (%)
		N≠3	ND等	Grubbs	平均値の 0.113倍以下	計	
ニッケル	82	0	0	6	0	6	7.32
亜鉛	78	0	0	6	0	6	7.69
鉄	77	0	0	5	0	5	6.49
鉛	82	0	0	4	0	4	4.88
アルミニウム	75	0	0	0	3	3	4.00
カルシウム	69	0	0	7	0	7	10.1
マンガン	72	0	0	6	0	6	8.33
銅	72	0	0	5	0	5	6.94
ナトリウム	65	0	0	5	0	5	7.69
カリウム	65	0	0	6	0	6	9.23



# 1.5 棄却限界値と平均値(本編14頁)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (ng/mL)	上限値 (ng/mL)	外れ値等棄却後の 平均値(ng/mL)
ニッケル	44.6	78.5	61.6
亜鉛	853	1510	1180
鉄	19900	37200	28600
鉛	289	509	399
アルミニウム*	-6410	93400	45300
カルシウム	52500	79100	65800
マンガン	556	830	693
銅	69.0	132	100
ナトリウム	6190	10100	8170
カリウム	10100	16800	13500

\*:分析結果のばらつきが大きいため、Grubbsの検定の下限值が負の値となっている。

# 1.6 空間精度等 (本編17頁)

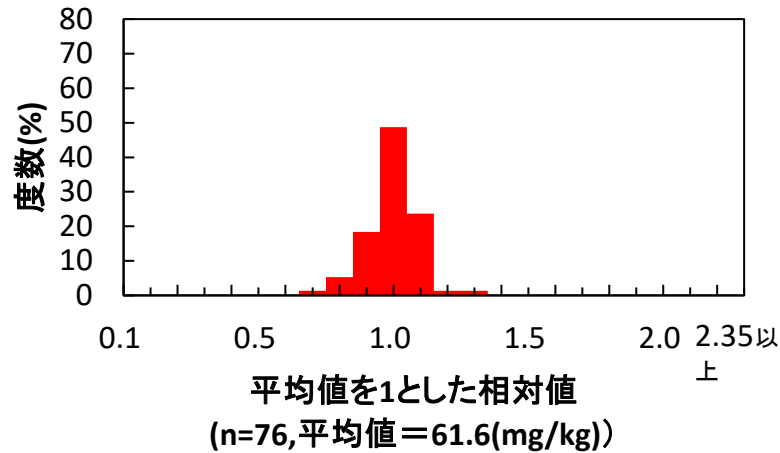
分析項目	棄却*	回答数	平均値 (mg/kg)	空間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)	認証値 (mg/kg)
				SD (mg/kg)	CV%				
ニッケル	前	82	63.2	31.7	50.2	0.0000485	312	62.1	63.8±3.4
	後	76	61.6	5.16	8.38	44.8	77.9	62.2	
亜鉛	前	78	1120	271	24.1	0.000950	1580	1160	1140±100
	後	72	1180	101	8.51	954	1480	1160	
鉄	前	77	26700	7150	26.8	0.0293	36700	28800	29200±1700
	後	72	28600	2640	9.25	21200	36700	29000	
鉛	前	82	384	79.1	20.6	0.000415	509	398	403±32
	後	78	399	33.4	8.35	293	509	399	
アルミニウム	前	75	43500	15200	35.0	0.0528	87700	48900	50400±1000
	後	72	45300	12600	27.9	4940	87700	49000	
カルシウム	前	69	61600	14200	23.1	2350	78200	65700	66900±2400
	後	62	65800	4140	6.29	53400	78200	66100	
マンガン	前	72	668	144	21.6	0.000696	926	690	686±42
	後	66	693	42.3	6.10	605	790	692	
銅	前	72	141	383	272	0.0000742	3340	101	104±12
	後	67	100	9.69	9.65	73.7	125	101	
ナトリウム	前	65	7710	1730	22.4	722	9840	8090	7960±650
	後	60	8170	618	7.57	6370	9840	8140	
カリウム	前	65	12900	2820	21.8	1340	19800	13300	13700±600
	後	59	13500	1050	7.77	11400	16700	13400	

\*:Grubbsの検定の棄却によるもの。

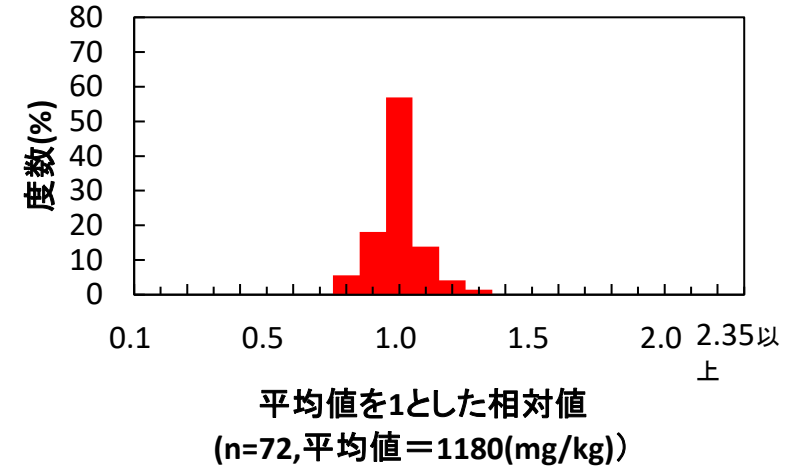


# 1.7 ヒストグラム(1)(本編20頁)

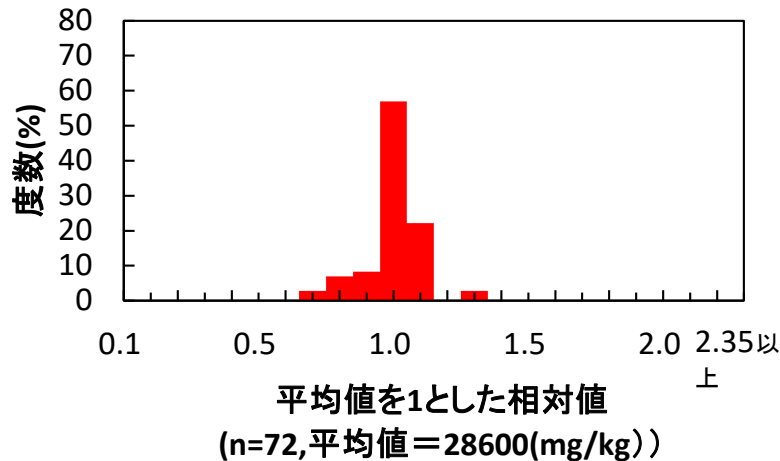
## ニッケル



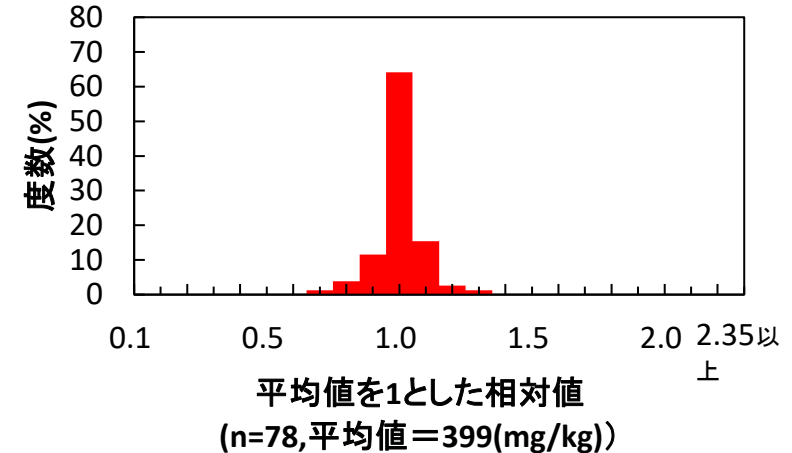
## 亜鉛



## 鉄

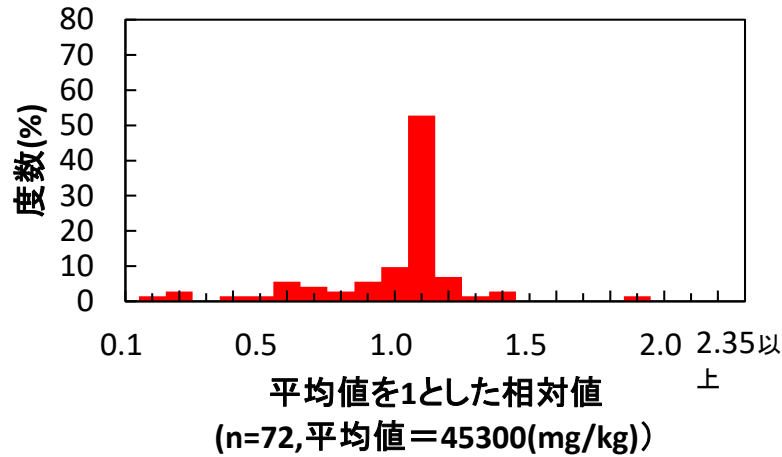


## 鉛

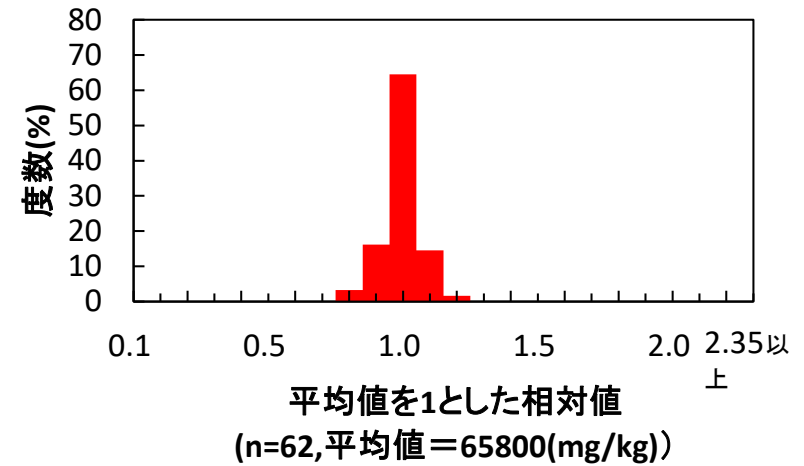


# 1.8 ヒストグラム(2)(本編20頁)

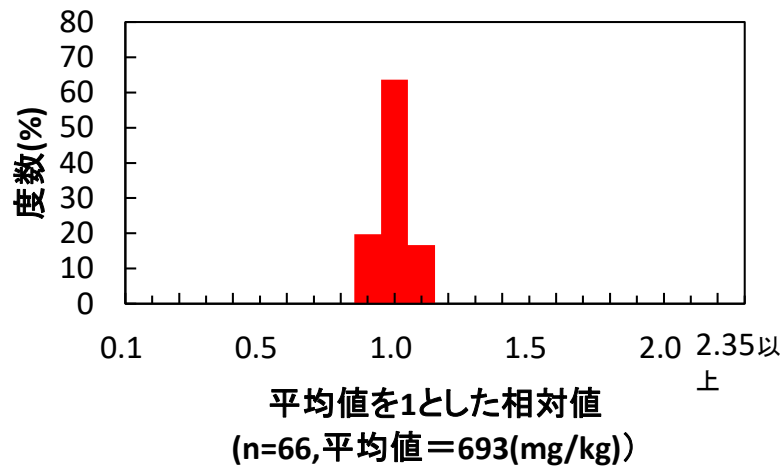
## アルミニウム



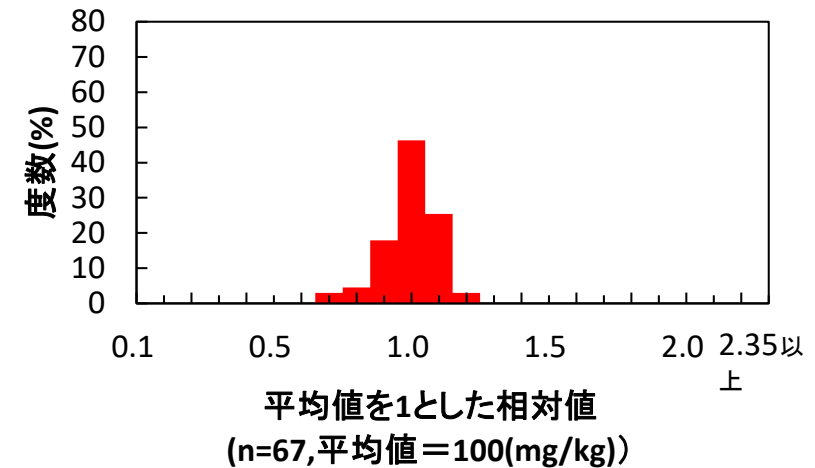
## カルシウム



## マンガン

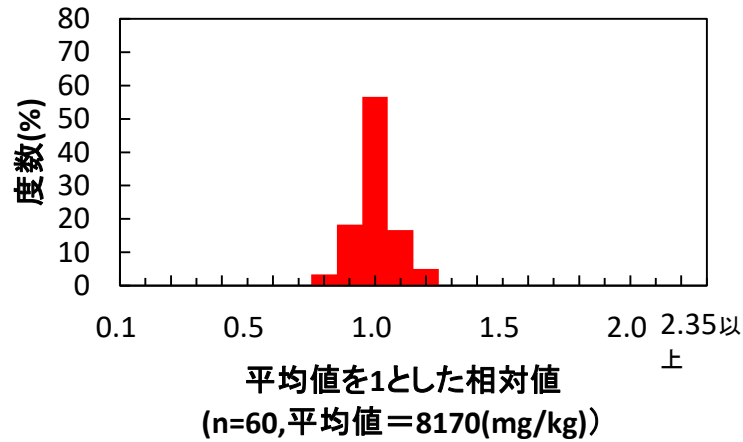


## 銅

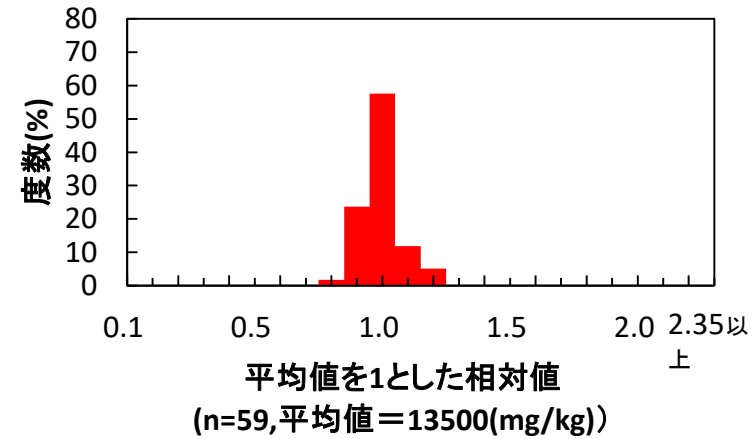


# 1.9 ヒストグラム(3)(本編20頁)

## ナトリウム



## カリウム





# 2. 個別の結果について

## 2.1 ニッケル

2.2 亜鉛

2.3 鉄

2.4 鉛

2.5 アルミニウム

2.6 カルシウム

2.7 その他

## 2.1.0 ニッケルの分析フロー（無機元素共通）

○「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版（2019年5月）」に定める方法（ICP-MS法）

カットしたフィルタ

密閉容器に入れる

← 硝酸 5 mL、ふっ化水素酸 2 mL、  
過酸化水素 1 mL（酸の添加例）

マイクロウェーブ  
で分解

分解溶液をPTFE製  
ビーカーに移す

↓  
0.1mLまで加熱蒸発  
（乾固させない）

← 内標準溶液

全量フラスコ  
希硝酸（0.3～  
1mol/L）で定容

ICP-MSで測定

## 2.1.1 ニッケルの分析方法(本編97頁)

○「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版(2019年5月)」に定める方法(ICP-MS法)

ICP質量分析法が79回答とほとんどであったが、ICP発光分光分析法が3回答であった。

## 2.1.2 外れ値の原因(ニッケル)(本編97、98頁)

○Grubbsで小さい値 4回答

- ・計算ミスや報告書の記入ミス 3回答
- ・原因不明 1回答

○Grubbsで大きい値 2回答

- ・ $m/z$  58を使用しており、 $^{58}\text{Fe}$ によるスペクトル干渉の影響 1回答
- ・原因不明 1回答



## 2.1.3 要因別の解析1(ニッケル)(本編98頁)

### ○試験液の調製1

・試料の秤取量:「20 mg以上50 mg未満」と「50 mg以上」の水準で室間精度CVに有意な差が認められた。また、統計的な有意差は認められないものの、前述の水準間の平均値に若干の違いがみられた。試料量が多いほど酸分解が不十分となったことが示唆される。

試験液の調製-試料の秤取量(mg)	回答数	平均値(mg/kg)	室間精度SD(mg/kg)	室間精度CV%
1. 10未満	2	61.9	-	-
2. 10以上20未満	1	62.9	-	-
3. 20以上50未満	19	63.4	3.31	5.21
4. 50以上	54	60.9	5.63	9.25

## 2.1.4 要因別の解析2(ニッケル)(本編98頁)

### ○試験液の調製2

ろ過等の操作、酸の除去-容器移し替えの有無、酸の除去-乾固の有無:ろ過操作実施、容器移し替え無、乾固有の水準において空間精度CVが有意に悪い結果であった。

一般的に、前処理操作が煩雑になるほど分析値のばらつきが大きくなると考えられるため、前処理操作は必要に応じて最小限にすることが望ましい。

試験液の調製		回答数	平均値 (mg/kg)	空間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
ろ過	1. 有り	21	60.8	6.81	11.2
	2. 無し	54	61.9	4.46	7.20
容器移し替え	1. 有り	33	61.5	3.79	6.17
	2. 無し	42	61.8	5.96	9.64
酸の除去-加熱処理	1. 有り	35	61.1	4.98	8.15
	2. 無し	41	61.9	5.35	8.64
酸の除去-乾固	1. 有り	13	61.1	7.53	12.3
	2. 無し	62	61.7	4.64	7.52



## 2.1.5 要因別の解析3(ニッケル)(本編99頁)

### ○ICP質量分析法

- ・コリジョン・リアクションセル使用ガス流量:「4 mL/分未満」及び「10 mL/分以上」における平均値が、「4 mL/分以上5 mL/分未満」及び「5 mL/分以上10 mL/分未満」での平均値と比較して高値であった。
- ・セリウムまたはバリウムによる酸化物イオン生成比:「2%以上」における平均値が、「0.5%未満」及び「0.5%以上1%未満」と比較して有意に高い値となった。
- ・コリジョン・リアクションセルのガス流量が不適切な場合や、セリウムまたはバリウムによる酸化物イオン生成比が高い回答において平均値が高い傾向がみられることから、装置条件やプラズマ条件が不適切な場合にスペクトル干渉の影響が大きくなることが示唆された。

コリジョン・リアクションセル-使用ガス流量(mL/分)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 4未満	4	66.9	9.47	14.2
2. 4以上5未満	46	61.0	4.09	6.71
3. 5以上10未満	15	60.6	6.26	10.3
4. 10以上	3	67.9	3.34	4.91

セリウムまたはバリウムによる酸化物イオン生成比 (%)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 0.5未満	28	61.0	5.51	9.03
2. 0.5以上1.0未満	22	60.5	4.25	7.02
3. 1.0以上1.5未満	11	61.7	4.05	6.56
4. 1.5以上2未満	2	60.0	-	-
5. 2以上	4	68.9	6.69	9.70



## 2.1.6 要因別の解析4(ニッケル)(本編99頁)

### ○対象物質応答値/検量線最高濃度応答値

- 対象物質応答値/検量線最高濃度応答値:「0.5以上1未満」の水準の平均値が他の水準と比較して若干低値であった。

対象物質応答値/ 検量線最高濃度応答値	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 0.1未満	24	64.2	4.49	6.99
2. 0.1以上0.2未満	10	62.3	2.65	4.25
3. 0.2以上0.5未満	27	60.9	5.09	8.35
4. 0.5以上1未満	11	58.4	6.20	10.6
5. 1以上	2	57.9	—	—

# 2. 個別の結果について

2.1 ニッケル

**2.2 亜鉛**

2.3 鉄

2.4 鉛

2.5 アルミニウム

2.6 カルシウム

2.7 その他



## 2.2.1 亜鉛の分析方法（本編101頁）

○「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版（2019年5月）」に定める方法（ICP-MS法）

ICP質量分析法が75回答とほとんどであったが、ICP発光分光分析法が3回答であった。

## 2.2.2 外れ値の原因（亜鉛）（本編101、102頁）

○Grubbsで小さい値 5回答

- ・計算ミスや報告書の記入ミス 4回答
- ・酸分解が不十分 1回答

○Grubbsで大きい値 1回答

- ・原因不明 1回答



## 2.2.3 要因別の解析1(亜鉛)(本編102頁)

### ○分析者の経験度

#### ・分析者の経験度

経験年数(年):「1年未満」の水準の平均値が他の水準(「2年以上5年未満」及び「10年以上」と比較して有意に高値となった。

実績(年間の分析試料数):分析試料数が多いほど分析結果が良好となる傾向がみられた。

分析者の経験度が室間精度CVに若干影響を与えており、分析操作の熟練が信頼性確保のために重要であることが示唆された。

分析主担当者-経験年数(年)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 1未満	13	1240	113	9.13
2. 1以上2未満	11	1170	125	10.7
3. 2以上5未満	16	1150	60.1	5.25
4. 5以上10未満	20	1190	95.2	8.01
5. 10以上	12	1160	97.2	8.38

分析主担当者-実績(年間の分析試料数)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 50未満	12	1260	104	8.24
2. 50以上100未満	8	1130	165	14.5
3. 100以上200未満	18	1210	89.4	7.39
4. 200以上500未満	17	1160	62.6	5.39
5. 500以上	17	1140	64.2	5.64

## 2.2.4 要因別の解析2(亜鉛)(本編102~103頁)

### ○試験液の調製

- ろ過等の操作及び酸の除去-乾固の有無:ろ過操作実施及び乾固有の水準において室間精度CVが有意に悪い結果であった。

試験液の調製		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
ろ過	1. 有り	19	1220	123	10.1
	2. 無し	52	1170	83.3	7.12
容器移し替え	1. 有り	28	1190	116	9.68
	2. 無し	44	1170	90.2	7.69
酸の除去-加熱処理	1. 有り	29	1210	103	8.56
	2. 無し	43	1160	96.0	8.25
酸の除去-乾固	1. 有り	12	1220	152	12.5
	2. 無し	59	1170	86.4	7.37

### ○空試験応答値/対象物質応答値平均

- 「0.01未満」の水準が他と比較して室間精度CVが良好であった。

空試験値応答値/対象物質応答値平均	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	31	1180	59.3	5.04
2. 0.01以上0.02未満	11	1240	115	9.25
3. 0.02以上0.05未満	12	1170	104	8.89
4. 0.05以上0.1未満	5	1160	165	14.2
5. 0.1以上	12	1160	132	11.4



# 2. 個別の結果について

2.1 ニッケル

2.2 亜鉛

**2.3 鉄**

2.4 鉛

2.5 アルミニウム

2.6 カルシウム

2.7 その他



## 2.3.1 鉄の分析方法（本編105頁）

○「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版（2019年5月）」に定める方法（ICP-MS法）

ICP質量分析法が70回答で、ICP発光分光分析法が7回答であった。

## 2.3.2 外れ値の原因（鉄）（本編105、106頁）

○Grubbsで小さい値 5回答

- ・計算ミスや報告書の記入ミス 2回答
- ・分解時のロスや分解不足 2回答
- ・検量線と試料を異なるコリジョン・リアクションモードで測定したと推察されるもの 1回答

## 2.3.3 要因別の解析1(鉄)(本編106頁)

### ○試験液の調製1

- 試料を秤量する際の静電気対策: 有った方が精度がよい。

試験液の調製-静電気対策の有無	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 有	35	28700	2040	7.13
2. 無	37	28400	3130	11.0

- 容器移し替え、酸の除去-加熱処理: 容器移し替え、酸の除去-加熱処理を実施した方が精度がよい。

試験液の調製		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
ろ過	1. 有り	16	27700	3710	13.4
	2. 無し	56	28800	2230	7.73
容器移し替え	1. 有り	27	28600	1950	6.82
	2. 無し	44	28500	3030	10.6
酸の除去-加熱処理	1. 有り	31	28500	1900	6.66
	2. 無し	41	28600	3110	10.9
酸の除去-乾固	1. 有り	12	28400	3900	13.7
	2. 無し	59	28500	2360	8.27



## 2.3.3 要因別の解析2(鉄)(本編106頁)

### ○試験液の調製2

- 試験液の定容量: 20 mL以上50 mL未満が精度がよい。

試験液の調製-試験液の作成-試験液の定容量(mL)	回答数	平均値(mg/L)	室間精度SD(mg/L)	室間精度CV%
1. 10以上20未満	17	28700	3370	11.8
2. 20以上50未満	14	29700	1050	3.53
3. 50以上100未満	36	28300	2520	8.88
4. 100	5	26700	3170	11.9

### ○ICP質量分析法

- スプレーチャンバーの材質: ガラスより石英の方が精度がよい。

スプレーチャンバーの材質	回答数	平均値(mg/L)	室間精度SD(mg/L)	室間精度CV%
1. ガラス製	21	28000	3430	12.3
2. 石英製	38	28400	2120	7.45
3. 樹脂製	7	30500	2970	9.74

- 装置メモリー低減方法: 酸と超純水で洗浄した方が精度がよい。

装置メモリー低減方法	回答数	平均値(mg/L)	室間精度SD(mg/L)	室間精度CV%
1. 酸による洗浄	40	28300	2830	9.99
2. 超純水による洗浄	5	28400	5590	19.7
3. 酸と超純水による洗浄	20	28900	1460	5.07



## 2.3.3 要因別の解析3(鉄)(本編106頁)

### ○ICP質量分析法

▪ オートサンプラの使用における洗浄液の交換頻度:測定ごとに交換した場合のほうが認証値に近い結果を得た。

オートサンプラの使用における洗浄液の交換頻度	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 測定ごと	54	28900	2440	8.42
2. 1日ごと	9	27000	3310	12.3
3. 1週間ごと	1	27500	-	-
4. 2週間ごと	0	-	-	-
5. 1ヶ月ごと	1	21200	-	-
6. その他	1	29300	-	-

### ○標準物質

▪ 標準原液を調製・購入してから分析までの経過月:2か月未満の方が4か月以上より精度がよい

標準原液-調製・購入からの経過月(月)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 2未満	8	29800	764	2.56
2. 2以上4未満	13	28400	1950	6.88
3. 4以上6未満	4	27100	4380	16.2
4. 6以上12未満	29	28700	3080	10.7
5. 12以上	14	28100	2630	9.36

## 2.3.3 要因別の解析(鉄)(本編106頁)

### ○空試験値応答値/対象物質応答値平均

- ・0.02未満の場合の方が0.1以上の場合より精度がよい。有意差はなかったが、0.02未満の方が0.02以上より平均値が高く認証値により近い傾向があった。空試験が高くしかもばらついている場合は、空試験値を過大評価して試料中濃度を過小評価する可能性があると考えられる。

空試験値応答値/ 対象物質応答値平均	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	35	29000	2150	7.42
2. 0.01以上0.02未満	15	28700	1670	5.80
3. 0.02以上0.05未満	5	27400	3470	12.7
4. 0.05以上0.1未満	6	27600	2700	9.79
5. 0.1以上	9	27900	4880	17.4



# 2. 個別の結果について

2.1 ニッケル

2.2 亜鉛

2.3 鉄

## 2.4 鉛

2.5 アルミニウム

2.6 カルシウム

2.7 その他



## 2.4.1 鉛の分析方法（本編108頁）

○「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版(2019年5月)」に定める方法(ICP-MS法)  
ICP質量分析法が79回答であった。他の方法としては、ICP発光分光分析法3回答と少なかった

## 2.4.2 外れ値の原因(鉛)（本編108頁）

○Grubbsで小さい値 4回答

- ・計算ミスや報告書の記入ミス
- ・共存物質の影響

3回答  
1回答

## 2.4.3 要因別の解析-1(鉛)

### (本編109、110頁)

#### ○試験液の調製1

・秤取時の湿度：室間精度CVは湿度60～80%で最も小さく、湿度による秤量精度への影響の可能性があると思われる。

秤取時の湿度(%)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 40未満	10	410	34.1	8.32
2. 40以上60未満	38	398	38.9	9.76
3. 60以上80未満	17	402	15.9	3.95
4. 80以上	3	398	43.7	11.0

・過酸化水素添加量：添加量の室間精度CVは、添加量がより多い2 mL以上の方が1以上2 mL未満よりも室間精度が大きかった。

分解に用いる酸-過酸化水素-添加量	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 1未満	1	396	-	-
2. 1以上2未満	56	397	31.2	7.86
3. 2以上	7	415	54.7	13.2



## 2.4.4 要因別の解析-2(鉛)(本編110頁)

### ○試験液の調製2

・フッ化水素酸のメーカー:その他は他のメーカーよりも平均値が大きかった。試薬の純度が低い試薬を使用している可能性がある。

試験液の調製-酸のメーカー-フッ化水素酸	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. A社	47	393	28.5	7.24
2. B社	19	405	30.0	7.41
3. C社	4	414	64.2	15.5
4. その他	5	437	45.8	10.5

・試験液の定容に用いた容器の材質:PTFEを用いた場合は室間精度CVが低い。

試験液の調製-試験液の作成-試験液の定容に用いた容器の材質	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. PTFE	17	393	16.8	4.28
2. ポリプロピレン	48	402	35.3	8.79
3. その他	13	398	42.1	10.6

## 2.4.5 要因別の解析-3(鉛)(本編110頁)

### ○試験液の調製3

ろ過操作: 室間精度CVが明らかに大きくなっている。

容器移し替え、加熱処理: 偏り(平均値の差)に影響を与えないが、室間精度CVはわずかだが大きくなっている。

乾固操作: わずかだが平均値が小さくなり室間精度CVは大きくなっており、他操作と比較して鉛の保存や汚染に影響を与えやすいと思われる。

試験液の調製		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
ろ過	1. 有り	21	405	43.2	10.7
	2. 無し	56	397	29.3	7.38
容器移し替え	1. 有り	34	401	37.0	9.24
	2. 無し	43	398	30.7	7.71
酸の除去-加熱処理	1. 有り	36	402	36.5	9.08
	2. 無し	42	398	30.8	7.74
酸の除去-乾固	1. 有り	14	384	43.8	11.4
	2. 無し	63	403	30.3	7.52



## 2.4.6 要因別の解析-4(鉛)(本編110頁)

### ○ICP質量分析法1

- 試験液希釈率：最も低い1以上10未満の水準及び最も高い1000以上10000未満の水準では低い平均値であった。低い希釈率の条件ではICP質量分析の測定溶液中の共存物質濃度が高いため、定量値に影響を与える可能性があると思われる。

ICP質量分析法-試験液希釈率	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 1以上10未満	5	352	29.5	8.37
2. 10以上100未満	32	404	34.9	8.64
3. 100以上1000未満	33	407	25.2	6.20
4. 1000以上10000未満	4	363	38.1	10.5

- スプレーチャンバーの材質：室間精度CVの最小は樹脂製であった。加熱処理など除去処理を行わない場合フッ酸が残留するためガラスや石英製のチャンバーは劣化し分析値に影響を与える場合があるため、樹脂製の利用か除去処理を行う方が良いと思われる。

ICP質量分析法-スプレーチャンバーの材質	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. ガラス製	21	401	43.3	10.8
2. 石英製	44	397	32.3	8.12
3. 樹脂製	10	407	16.0	3.94

## 2.4.7 要因別の解析-5(鉛)(本編110頁)

### OICP質量分析法2

- 装置メモリー低減方法:超純水のみでの洗浄では平均値が高く、また室間精度も大きくなる傾向にあるため避けたほうが良い。

装置メモリー低減方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 酸による洗浄	43	396	35.4	8.93
2. 超純水による洗浄	5	424	57.5	13.6
3. 酸と超純水による洗浄	26	401	25.3	6.30

- 積分時間:0.3秒未満及び2秒以上では室間精度CVが大きくなる傾向にあり、ある程度の強度を取得しつつ時間変動の影響が無い時間を選択すると良い

積分時間(質量数毎)(秒)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 0.1未満	4	404	50.2	12.4
2. 0.1以上0.3未満	19	404	43.1	10.7
3. 0.3以上1未満	25	399	28.4	7.11
4. 1以上2未満	21	400	21.2	5.28
5. 2以上	4	365	57.3	15.7



## 2.4.8 要因別の解析-6(鉛)(本編111頁)

### ○定量方法

- ・内標準の種類: インジウムやロジウムと比較して、タリウムやレニウムはわずかに高値となる傾向にあった。回答数が多い中では、タリウムは認証値(403±32mg/kg)に近い報告値となっていた。

内標準元素は対象元素のイオン化機構とイオン化率及び質量数が近いものが良い。共存物質が高濃度である場合は各元素の感度への影響が大きくなるため、可能な限り希釈して分析すると良い。また、内標準元素は安定した検出強度を取得可能で、かつより低濃度とすると良いと思われる。

定量方法等-内標準の種類	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. タリウム	24	410	31.8	7.74
2. インジウム	33	395	29.8	7.55
3. ビスマス	1	396	-	-
4. ロジウム	3	401	25.3	6.32
5. レニウム	5	423	36.3	8.59
6. イリジウム	2	406	-	-
7. イットリウム	1	385	-	-
8. ガリウム	1	293	-	-
9. テルビウム	2	406	-	-
10. その他	2	378	-	-

## 2.4.9 要因別の解析-7(鉛)(本編111頁)

### ○試料応答値/検量線最高濃度応答値

- 0.1未満または0.5以上で室間精度CVが大きくなり、また、0.1未満または1以上で平均値が少し低値となった。検量線の下限及び上限域付近や範囲超過した濃度域では定量性が低くなるため注意が必要である。装置メーカーについて水準2,3のメーカーが高値となっているが、定量を検量線の下限や上限付近で行っているためと思われる。標準物質の標準原液の調製・購入からの経過月では2以上4月未満が高値となっているが、上記と同様な検量線範囲の問題から生じていると思われる。

試料応答値/ 検量線最高濃度応答値	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 0.1未満	11	390	56.4	14.5
2. 0.1以上0.2未満	16	408	18.7	4.59
3. 0.2以上0.5未満	30	396	18.7	4.73
4. 0.5以上1未満	16	409	42.0	10.3
5. 1以上	3	374	51.2	13.7



# 2. 個別の結果について

2.1 ニッケル

2.2 亜鉛

2.3 鉄

2.4 鉛

## 2.5 アルミニウム

2.6 カルシウム

2.7 その他

## 2.5.1 アルミニウムの分析方法 (本編113頁)

○「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版(2019年5月)」に定める方法(ICP-MS法)

ICP質量分析法が70回答で、ICP発光分光分析法が5回答であった。

## 2.5.2 外れ値の原因(アルミニウム) (本編113頁)

○平均値の0.113倍以下 3回答

- ・計算ミスや報告書の記入ミス
- ・分解不足

2回答  
1回答



## 2.5.3 要因別の解析1(アルミニウム) (本編114頁)

### ○分析者の経験度

- ・分析者の経験度：分析主担当者の年間の分析試料数(500以上の場合に50未満の場合より精度が良い)、分析主担当者のPM2.5抽出液の分析経験(有りのほうが精度が良い)

分析主担当者-実績(年間の分析試料数)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 50未満	17	46800	17700	37.8
2. 50以上100未満	9	41400	14000	33.7
3. 100以上200未満	19	46000	10400	22.6
4. 200以上500未満	15	43800	12500	28.5
5. 500以上	12	46700	6190	13.3

分析担当者の経験等-分析の経験(PM2.5抽出液)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. あり	49	46700	9950	21.3
2. なし	23	42300	16900	40.0

## 2.5.4 要因別の解析2(アルミニウム)(本編114頁)

### ○試験液の調製

・ろ過操作:実施しない方が認証値に近く、室間精度CVが小さい。アルミニウムが沈殿に含まれる場合が多いと推察された。この沈殿は一旦溶解したアルミニウムが残存するフッ化水素酸起源のフッ化物イオンと反応し、フッ化アルミニウム( $\text{AlF}_3$ )として再析出したものであると考えられる。フッ化水素酸を併用する酸分解法でアルミニウムを高濃度に含む試料を溶液化する際には、分解終了後にフッ化水素酸を十分除去する必要があるが、「環境省マニュアル」ではフッ化水素酸の蒸発除去の過程で完全乾固をさせないことが定められているため、対応が困難である。

試験液の調製		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
ろ過	1. 有り	16	38100	16800	44.1
	2. 無し	56	47300	10500	22.2
容器移し替え	1. 有り	27	46700	14200	30.4
	2. 無し	44	44500	11800	26.6
酸の除去-加熱処理	1. 有り	32	45000	15500	34.5
	2. 無し	40	45500	9960	21.9
酸の除去-乾固	1. 有り	11	46100	11400	24.8
	2. 無し	60	45000	13000	28.9



## 2.5.5 要因別の解析3(アルミニウム)(本編114頁)

### ○ICP質量分析法

■ コリジョン・リアクションセルのガス流量: 4-5 mL/分の場合に5-10 mL/分の場合より精度が良い。

コリジョン・リアクションセル-使用ガス流量(mL/分)	回答数	平均値(mg/kg)	室間精度SD(mg/kg)	室間精度CV%
1. 4未満	4	44100	17900	40.5
2. 4以上5未満	34	47500	7920	16.7
3. 5以上10未満	16	39700	15400	38.7
4. 10以上	3	43800	13600	30.9

■ オートサンプラの使用における洗浄液の交換頻度: 測定ごとの方が1日ごとの場合より精度が良い)

ICP質量分析法2-オートサンプラの使用における洗浄液の交換頻度	回答数	平均値(mg/kg)	室間精度SD(mg/kg)	室間精度CV%
1. 測定ごと	56	46500	11300	24.4
2. 1日ごと	8	40600	18300	45.2
3. 1週間ごと	1	41100	-	-
4. 2週間ごと	0	-	-	-
5. 1ヶ月ごと	1	28200	-	-
6. その他	1	51400	-	-

## 2.5.6 要因別の解析4(アルミニウム) (本編114頁)

### ○空試験値応答値/対象物質応答値平均

- 0.01未満のほうが0.01以上より精度が良く、統計的な有意差はなかったが、0.02未満の方が0.02以上より認証値により近い傾向があった。空試験が高くしかもばらついている場合は、空試験値を過大評価して試料中濃度を過小評価する可能性があると考えられる。

空試験値応答値/ 対象物質応答値平均	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	38	47000	9250	19.7
2. 0.01以上0.02未満	7	48500	20900	43.0
3. 0.02以上0.05未満	11	43300	8850	20.4
4. 0.05以上0.1未満	6	38000	18500	48.6
5. 0.1以上	7	41600	20000	48.0



# 2. 個別の結果について

2.1 ニッケル

2.2 亜鉛

2.3 鉄

2.4 鉛

2.5 アルミニウム

**2.6 カルシウム**

2.7 その他

## 2.6.1 カルシウムの分析方法（本編115頁）

○「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版（2019年5月）」に定める方法（ICP-MS法）

ICP質量分析法が61回答であった。他の方法としては、ICP発光分光分析法8回答と少なかった

## 2.6.2 外れ値の原因（カルシウム）（本編115、116頁）

○Grubbsで小さい値 7回答

- |                |     |
|----------------|-----|
| ・計算ミスや報告書の記入ミス | 3回答 |
| ・分解処理が不十分      | 2回答 |
| ・汚染            | 1回答 |
| ・試料の希釈ミス       | 1回答 |



## 2.6.3 要因別の解析-1(カルシウム) (本編116、117頁)

### ○分析者の経験度

・年間の分析試料数:室間精度CVは50未満の水準で大きく、分析経験が多い方が精度は概ね良くなる傾向にあると考えられる。

分析主担当者-実績(年間の分析試料数)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 50未満	15	66600	5810	8.72
2. 50以上100未満	5	67200	2070	3.08
3. 100以上200未満	16	64900	4570	7.04
4. 200以上500未満	13	66200	2040	3.09
5. 500以上	13	65200	3600	5.51

### ○試験液の調製

・最小感度:最小感度が小さいほど室間精度CVが小さくなる傾向が見られた。

試験液の調製-最小感度(mg)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	3	65100	1010	1.55
2. 0.01	21	67200	3060	4.56
3. 0.1	34	65600	4380	6.68
4. 1	3	59900	5670	9.48
5. 10以上	1	63100	-	-

## 2.6.4 要因別の解析-2(カルシウム) (本編117頁)

### ○試験液の調製1

・静電気対策：有の方が室間精度CVが小さくなる傾向が見られた。

試験液の調製-静電気対策の有無	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 有	30	66800	3040	4.56
2. 無	32	65000	4840	7.45

・PM2.5専用の方が他分野との共用よりも小さく、PM2.5試料に対する分解容器の清浄度の適切な管理が必要と思われる。

試験液の調製-分解容器の使用状況	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. PM2.5専用	27	65800	3150	4.78
2. 他分野の試料との共用	32	66200	4630	6.99
3. その他	2	65500	-	-



## 2.6.5 要因別の解析-3(カルシウム) (本編117~118頁)

### ○試験液の調製2

・加熱処理及び乾固操作: 室間精度CVを少し悪化させており、操作中のカルシウムの保存や汚染に影響を与える可能性があると思われる。

試験液の調製		回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
ろ過	1. 有り	13	64000	4170	6.53
	2. 無し	49	66300	4030	6.08
容器移し替え	1. 有り	23	65800	3910	5.95
	2. 無し	38	66100	3980	6.03
酸の除去-加熱処理	1. 有り	27	66000	5230	7.92
	2. 無し	35	65700	3140	4.78
酸の除去-乾固	1. 有り	8	65900	6280	9.53
	2. 無し	53	65800	3830	5.83

## 2.6.6 要因別の解析-4(カルシウム) (報告書本編118頁)

### ○ICP質量分析法1

- 質量数: 平均値は質量数40が全体の平均値とほぼ同じであったが、44が高値で43がわずかに低値であった。室間精度は44が最も小さく、次いで40、43の順であった。

ICP質量分析法-質量数	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 40	38	65300	4440	6.80
2. 44	13	67100	2430	3.63
3. 43	5	64300	6270	9.76

- 質量数40: 主なスペクトル干渉はAr<sup>+</sup>イオンで、これを除去する使用ガスは水素の回答がヘリウムより多かった。各ガス条件での平均値はほぼ同等で認証値とほぼ一致した。ヘリウムの場合は定量下限値が高くなるが、今回は高濃度分析となったため定量値への影響が少なかったと思われる。



## 2.6.7 要因別の解析-5(カルシウム)(本編118頁)

### ○ICP質量分析法2

・質量数44: 使用ガスはヘリウムの回答数が水素より多かった。ヘリウム使用時の平均値は全体の平均値より高かった。質量数44(43)ではカルシウムの感度が低く $\text{Sr}^{2+}$ イオンによる測定干渉が大きい、今回の試料条件ではストロンチウム濃度がカルシウム濃度の1/100以下であるため測定干渉はほとんどないと考えられる。高値の要因として、参加機関の報告データからは検量線の下限・上限付近濃度での定量、高い酸化物生成率、内標準元素の不適な選択(リチウム)なども影響も与えている可能性があると思われる。

・質量数43: 平均値はわずかに低かったが、5回答中1回答のみ非常に低値で影響が生じたと思われる。この低値の要因は特定できないが空試験値が高いことが影響した可能性があると思われる。

質量数43のコリジョン・リアクションセル補正の効果については、ヘリウムガス使用の方が補正無しよりわずかに抑制効果がある。一方、補正式による明確な抑制効果はほとんどなかった。

## 2.6.8 要因別の解析-6(カルシウム)(本編119頁)

### ○定量方法

- ・内標準の種類:内標準の種類はインジウムが最も多く次にイットリウムであった。これらの平均値は全体の平均値に近く、ガリウム、ロジウム、ゲルマニウムの場合も全体の平均値とほぼ同等であった。一方、コバルトは低値でリチウムは高値となった。内標準元素は対象元素のイオン化機構とイオン化率及び質量数が近いものが良いと思われる。

定量方法等-内標準の種類	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. イットリウム	10	66100	3000	4.54
2. インジウム	26	65300	3690	5.64
3. ガリウム	5	66300	7250	10.9
4. ロジウム	4	65700	3170	4.82
5. コバルト	3	60300	4850	8.04
6. ゲルマニウム	2	65800	-	-
7. スカンジウム	2	67100	-	-
8. リチウム	4	70900	5120	7.23



## 2.6.9 要因別の解析-7(カルシウム)(本編119頁)

### ○空試験値応答値/対象物質応答値平均

- ・空試験応答値/対象物質応答値のほとんどが0.05未満であったが、0.1以上であると空間精度CVが大きくなった。

空試験値応答値/ 対象物質応答値平均	回答数	平均値 (mg/kg)	空間精度 SD(mg/kg)	空間精度 CV%
1. 0.01未満	25	65800	3810	5.79
2. 0.01以上0.02未満	10	66400	2660	4.01
3. 0.02以上0.05未満	15	66600	3290	4.94
4. 0.05以上0.1未満	2	60400	-	-
5. 0.1以上	8	65200	5190	7.96

# 2. 個別の結果について

2.1 ニッケル

2.2 亜鉛

2.3 鉄

2.4 鉛

2.5 アルミニウム

2.6 カルシウム

2.7 その他(マンガン、銅、ナトリウム、カリウム)(参照項目)



## 2.6.1 参照項目の概要（本編121、122頁）

平均値：認証値の不確かさの範囲内  
室間精度CV：概ね良好

### ○分析方法

マンガン：ICP質量分析法：69、ICP発光分光分析法：3回答、

銅：ICP質量分析法：68、ICP発光分光分析法：4

ナトリウム：ICP質量分析法：60回答、ICP発光分光分析法：4回答、炎光光度分析法：1回答

カリウム：ICP質量分析法：60回答、ICP発光分光分析法：4回答、炎光光度分析法：1回答

いずれの項目も分析方法による平均値の偏り、室間精度CVのばらつきに有意差はなかった。また、ND等になる回答はなかった。

### ○前処理方法

全体的にろ過、乾固により、ばらつきが大きくなる傾向が見られ、特にナトリウムでは有意であった。

ろ過によるばらつきは不十分な酸分解による損失、乾固によるばらつきは無機元素が器具の底に吸着することによる損失が原因であると考えられる。

# 3. まとめ1(本編123頁)

## ○調査結果の概説

令和2年度:PM2.5の模擬分解液を使用

→ICP質量分析法による測定のみ評価

令和3年度:模擬PM2.5粒子を使用

→マイクロ波加熱酸分解による試料調製の寄与を把握

平均値と室間精度CVは概ね良好

アルミニウムは室間精度CVが27.9%と著しく悪い結果となった。

令和2年度調査において室間精度CVが著しく悪かった亜鉛(16.6%)及びカルシウム(33.6%)の室間精度CVはそれぞれ8.51%、6.29%とばらつきが小さい結果となった。

項目	室間精度CV%		項目	室間精度CV%	
	令和3年度	令和2年度		令和3年度	令和2年度
ニッケル	8.38	3.99	カルシウム	6.29	33.6
亜鉛	8.51	16.6	マンガン	6.10	4.71
鉄	9.28	3.60	銅	9.65	3.90
鉛	8.35	4.22	ナトリウム	7.57	5.37
アルミニウム	27.9	4.28	カリウム	7.77	6.73



# 3. まとめ2(本編123、124頁)

## ○令和2年度、令和3年度で共通して空間精度CVが良好な項目

ニッケル、鉄、鉛:前処理操作、ICP質量分析装置による測定のいずれも大きな問題はなし。

空間精度CVは、令和2年度調査で約4%、令和3年度調査では約9%

⇒マイクロ波加熱酸分解による試料調製に起因する空間精度CVは約8%と推察。ばらつきの原因→ろ過の有無、乾固の有無、容器の移し替え

## ○令和2年度で空間精度CVが悪かった項目1

亜鉛:

令和2年度の調査⇒装置条件(プラズマ条件)が大きな影響

低温のプラズマ条件(ノンロバスト条件)で、配布した測定試料溶液と検量線作成用標準物質の酸濃度が異なると、亜鉛の測定値が設定濃度に一致しない

令和3年度の調査⇒参加者が自ら試料調製を行うことで検量線作成用標準物質と測定試料溶液の酸濃度を一致させることが可能、装置条件の影響をあまり受けなかったため空間精度CVが良好。

共通試料の亜鉛濃度が比較的高濃度であり、汚染の影響も受けにくかったと考えられる。

# 3. まとめ3(本編124頁)

## ○令和2年度調査において空間精度CVが悪かった項目2

カルシウム:

令和2年度調査⇒ストロンチウムの二価イオンに起因するスペクトル干渉により空間精度CVが大きな値。共通試料のストロンチウム濃度がカルシウム濃度の9分の1と比較的高濃度であったため。

令和3年度調査⇒ストロンチウムの濃度がカルシウムの100分の1以下と比較的低濃度であったため、ストロンチウムの二価イオン干渉の影響をほとんど受けなかった。空間精度CVは、ニッケルや鉛と同様に良好な結果。

## ○令和3年度調査において空間精度CVが悪かった項目

アルミニウム:

令和2年度調査⇒問題なし

令和3年度調査⇒試料調製において「ろ過」の平均値が、「行わない」の平均値と比較して有意に低い値となった。マイクロ波加熱酸分解による溶液化の過程で、分解不十分や不溶物質の再析出が原因として考えられる。

共通試料を「環境省マニュアル」に準じて分解すると、溶液化直後は溶解残さが確認できないものの、数時間から一晩程度放置すると白色の沈殿が析出し、これをろ過するとアルミニウムの測定値が低値となる。白色沈殿からアルミニウムとフッ素が検出されることから、この沈殿は一旦溶解したアルミニウムが残存するフッ化水素酸起源のフッ化物イオンと反応し、フッ化アルミニウム( $\text{AlF}_3$ )として再析出したものであると考えられる。



# 3. まとめ4(本編124頁)

## ○平均値と認証値の比較

- ・アルミニウム以外：認証値の範囲内であり、「環境省マニュアル」で規定された分析法が模擬PM2.5粒子の分析法として適当であることを示している。
- ・アルミニウム：平均値が認証値よりも低値であった。前処理の過程でアルミニウムのフッ化物( $\text{AlF}_3$ )が再析出するためであると考えられる。  
フッ化水素酸を併用する酸分解法でアルミニウムを高濃度に含む試料を溶液化する際には、分解終了後にフッ化水素酸を十分除去する必要があるが、「環境省マニュアル」ではフッ化水素酸の蒸発除去の過程で完全乾固をさせないことが定められているため、対応が困難である。ただし、実際のPM2.5試料ではアルミニウムの濃度がそれほど高濃度ではないと考えられることから、本調査で見られたフッ化アルミニウムの再析出が問題とならない可能性もある。

項目	濃度(mg/kg)		項目	濃度(mg/kg)	
	平均値	認証値		平均値	認証値
ニッケル	61.6	63.8±3.4	カルシウム	65800	66900±2400
亜鉛	1180	1140±100	マンガン	693	686±42
鉄	28600	29200±1700	銅	100	104±12
鉛	399	403±32	ナトリウム	8170	7960±650
アルミニウム	45300	50400±1000	カリウム	13500	13700±600

# 3. まとめ5(本編125頁)

## ○総括

- ・令和2年度調査:ICP質量分析法による亜鉛及びカルシウムの分析における注意点が指摘できた。
- ・令和3年度調査:全体的に、「環境省マニュアル」で規定されたマイクロ波加熱酸分解法は、PM2.5の成分分析のための前処理法として適当であることが確認できた。ただし、アルミニウムを高濃度に含む試料においてはフッ化物の再析出が懸念されるため、今後の詳細な検討が必要である。また、さらなる精度向上のためには、実際のPM2.5と同様にフィルター上に捕集された共通試料(標準物質)の開発が望まれる