

# 令和5年度環境測定分析 統一精度管理調査

## 土壌試料(溶出試験) (一般項目等の分析)

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. 検液の作成	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	3
2. ふっ素	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	10
3. 砒素	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	17
4. 総括・今後の課題	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	24

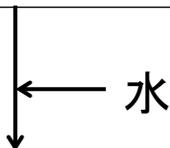
# 1. 検液の作成

# 検液(水の溶出液)の作成のフロー

## ○検液の作成:環境庁告示第46号 付表1及び4

### 検液(水の溶出液)の作成

試料の適量



連続振とう



(遠心分離)



ろ過

0.45  $\mu$ m メンブレンフィルター(MF)



ろ液(水の溶出液)

- ・試料(単位g)
- ・水(日本産業規格K0557に規定するA3又はA4のものを重量体積比10%の割合で混合し、混合液を500 mL以上となるようにする。

- ・付表4(ふっ素及びほう素):  
ポリエチレン製容器又は測定の対象とする物質が吸着若しくは溶出しない容器を使用。

振とう後の静置時間:10~30分

# 要因別の解析(検液の作成)(本編57~58、64頁)

## ○検液の作成(操作の要因で一番多かった回答)

要因	回答	規定
試料(g)	50以上	(50以上)*
溶媒量(mL)	500以上	(500以上)*
溶出容器容量(mL)	1000以上1200以下	(1000以上)*
試料と溶媒の重量体積比(%)	10	10
溶媒と容器の容量比	2	2程度
容器の材質	ポリエチレン	ポリエチレン
振とう時の気温(°C)	25以上30未満	おおむね20
振とう方向	水平	水平
振とう時間(h)	6	6
振とう回数(回/min)	200以上220未満	200
振とう幅(cm)	4以上5以下	4以上5以下
振とう後の静置時間(min)	30以上45未満	10~30程度
遠心分離(G)	3000	3000
遠心分離時間(min)	20	20
ろ紙孔径( $\mu$ m)	0.45	0.45
ろ紙直径(mm)	90	90

(注):規定に具体的な記載は無いが、他の条件から決まる値

# 要因別の解析(検液の作成:ふっ素)(本編57頁)

## ○検液の作成(振とう回数)

- 平均値: 100回/min以上180回/min未満の水準が低く、180回/min以上の水準は高い。
- 環境庁告示第46号付表に定められた約200回/minより大幅に少ない場合、過小評価となるため、**必ず告示の方法に従って抽出操作を行うこと。**

振とう回数(回/min)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 100以上180未満	3	0.399	0.0276	6.92
2. 180以上200未満	5	0.493	0.0284	5.75
3. 200以上220未満	247	0.478	0.0368	7.71

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差:1と2、1と3

# 要因別の解析(検液の作成:ふっ素)(本編57頁)

## ○検液の作成(検液の保存日)

- 室内精度CV: 7日未満の水準が小さく、7日以上14日未満の水準は大きい。

検液の保存日数(日)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 7未満	165	0.478	0.0326	6.83
2. 7以上14未満	58	0.480	0.0448	9.33
3. 14以上21未満	12	0.476	0.0364	7.65
4. 21以上28未満	6	0.499	0.0484	9.70
5. 28以上	0	-	-	-

(注)偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
精度の違い:1と2

## ○検液の作成(分析に要した日数)

- 室内精度CV: 1日未満の水準が小さく、1日以上14日未満の水準は大きい。
- 可能な限り早く、短い期間で分析を行う。

分析日数(日)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 1未満	140	0.480	0.0323	6.73
2. 1以上2未満	44	0.478	0.0467	9.77
3. 2以上7未満	35	0.468	0.0353	7.56
4. 7以上	37	0.476	0.0452	9.50

(注)偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
精度の違い:1と2、1と4

# 要因別の解析(検液の作成:砒素)(本編64頁)

## ○振とう開始時の気温(°C)

- 平均値: 25以上の水準が高く、20以上25未満の水準は低い。

振とう開始時の気温(°C)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 20以上25未満	110	0.00255	0.000308	12.1
2. 25以上30未満	151	0.00273	0.000351	12.9
3. 30以上	8	0.00282	0.000226	8.00

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差:1と2

# まとめ(検液の作成)(本編68頁)

## ○検液の作成

- 今回は抽出力が小さい水を用いた。
- 抽出条件が不十分の場合は、分析結果に影響を与えられられる。
  - ・ふっ素 → 振とう回数少ない結果の方が、平均値は低い。砒素も同様。
  - ・砒素 → 溶出開始時の気温が高いほど、平均値が有意に高い。
- 抽出において、告示で指定された方法以外の操作を実施している回答が散見された。微細化・均質化されていない実試料の分析において、作成条件の違いが分析値に大きな影響を与えられられる。

必ず告示で指定された条件で溶出操作を実施すること

## 2. ふっ素

# ふっ素の分析方法

- (1) ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法  
JIS K 0102の34.1(34の備考1(小型蒸留装置での蒸留)を除く。)  
今回の調査では小型蒸留装置での蒸留は可としている。
- (2) イオンクロマトグラフ法  
JIS K 0102の34.1.1c)(注(2)第3文及び34の備考1を除く。)に定める方法及び環境庁告示第59号付表7に掲げる方法
- (3) 流れ分析法  
JIS K 0102の34.4

# 外れ値の原因(ふっ素) (本編54～56頁)

## ○想定される原因

- 蒸留操作の不備
  - 温度管理が不十分、損失があった等。
  
- 不適切な検量線
  - 範囲の広すぎる検量線。
  
- 不適切なベースライン
  - イオンクロマトグラフ法においてベースラインの設定が不適切なためにピーク面積を過大評価。

# 要因別の解析(ふっ素) (本編58頁)

## ○分析方法

- 平均値: イオンクロマトグラフ法および流れ分析法の水準が高く、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法の水準が低い。
- 室間精度CV: ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法の水準が大きく、流れ分析法の水準が小さい。

蒸留操作-検液分取量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	81	0.457	0.0441	9.64
2. イオンクロマトグラフ法	36	0.494	0.0357	7.22
3. 流れ分析法	139	0.485	0.0280	5.78

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と2、1と3 精度の違い: 1と3

# 要因別の解析(ふっ素) (本編58頁)

## ○蒸留操作(検液分取量)

- 平均値: 100未満の水準が高く、100以上の水準は低い。

蒸留操作-検液分取量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 50未満	4	0.507	0.0579	11.4
2. 50以上100未満	14	0.495	0.0455	9.20
3. 100以上200未満	25	0.453	0.0441	9.75
4. 200以上300未満	47	0.457	0.0423	9.25
5. 300以上	8	0.437	0.0410	9.37

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差: 2と3、2と4、2と5

## ○蒸留操作(蒸留装置の種類)

- 通常の蒸留装置を用いた回答と小型蒸留装置を用いた回答の間に、有意差はなかった。

蒸留操作-蒸留装置の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 通常の蒸留装置	88	0.459	0.0464	10.1
2. 小型蒸留装置	14	0.478	0.0404	8.45

(注)偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

# 要因別の解析(ふっ素) (本編58頁)

## ○イオンクロマトグラフ法(蒸留操作)

- 室間精度CV: 行う水準で大きく、行わない水準で小さい。
- 今回の試料(土壌抽出液)はふっ化物イオンの割合が大きい試料のため、イオンクロマトグラフ法では、蒸留操作を行わなかったことによる影響よりも、蒸留操作のばらつきの影響でCV値が大きくなったと思われる。
- 環境庁告示第46号別表によると、妨害物質が共存しないことを確認した場合を除き、蒸留操作により妨害物質を除くことが定められている。
- ふっ素の形態や妨害の種類がどのようなものであるかは不明であるため、蒸留操作は必須である。

イオンクロマトグラフ法- 蒸留操作	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 行う	16	0.486	0.0456	9.38
2. 行わない	20	0.500	0.0248	4.95

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
精度の違い: 1と2

# まとめ(ふっ素) (本編68、69頁)

## ○分析値への影響が大きい要因

- 蒸留操作と考えられる。

## ○ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法

- 蒸留操作～分析まで分析者が実施することから、操作条件・分析者の熟練度が影響する恐れがあるため、ばらつきが大きくなったと考えられる。
- 過去の調査結果と同様に、平均値が有意に低い。

## ○イオンクロマトグラフ法

- 条件の最適化、データの適切な解析を実施すれば、ばらつきの小さい分析法。
- 蒸留操作をしていない機関が多かったが、信頼性の高い分析値を得るためには、前処理操作として必ず蒸留操作を実施すること(公定法では必須)。

## ○流れ分析法

- 分析法別棄却率が最も小さく、信頼性が高い分析法といえる。

# 3. 砒素

# 砒素の分析方法

- (1) ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法  
JIS K 0102の61.1
- (2) 水素化物発生原子吸光法  
// 61.2
- (3) 水素化物発生ICP発光分光分析法  
// 61.3
- (4) ICP質量分析法  
// 61.4

## ・分析方法の割合

	平成20年度	令和5年度
水素化物発生原子吸光法	68%	18%
ICP質量分析法	9%	66%



水素化物発生原子吸光法からICP質量分析法への転換が進んでいる。

# 外れ値の原因(砒素) (本編62～63頁)

## ○想定される主な原因

- 計算ミスや報告書の記入ミス
  - 単位の違い、桁の違い等。
  
- 空試験値の寄与が大きい
  - 高い空試験値。
  
- 応答値や分析値の有効桁数が不適切
  - 分析値を有効数字1桁または2桁で報告したこと。

# 要因別の解析(砒素) (本編64頁)

## ○分析方法

- 平均値: ICP質量分析法の水準が高く、水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法の水準は低い。

### ➤ 過去の調査と同様の傾向

- 室間精度CV: 水素化物発生原子吸光法の水準が大きく、ICP質量分析法、水素化物発生ICP発光分光分析法の水準は小さい。

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	1	0.00267	-	-
2. 水素化物発生原子吸光法	49	0.00244	0.000418	17.2
3. 水素化物発生ICP発光分光分析法	42	0.00238	0.000267	11.3
4. ICP質量分析法	178	0.00278	0.000259	9.30

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 2と4、3と4 精度の違い: 2と3、2と4

# 要因別の解析(砒素) (本編65頁)

## ○空試験値応答値/対象物質応答値

- 平均値: 0.05未満の水準が高く、0.05以上の水準は低い。

空試験値/試料値	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	145	0.00272	0.000309	11.4
2. 0.01以上0.02未満	31	0.00270	0.000334	12.4
3. 0.02以上0.05未満	49	0.00262	0.000355	13.6
4. 0.05以上0.1未満	23	0.00248	0.000364	14.6
5. 0.1以上	20	0.00243	0.000399	16.4

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差: 1と4、1と5、2と5

# まとめ(砒素)(本編69頁)

## ○水素化物発生法

- 酸分解処理(砒素化合物をすべて無機砒素化合物(As(V))にする)予備還元操作(測定装置に水素化物(水素化砒素; AsH<sub>3</sub>)を導入)が重要。  
今回は酸分解処理の違い、予備還元操作の影響はみられなかった。

## ○ICP質量分析法

- 大きな課題は非スペクトル干渉とスペクトル干渉。
- **非スペクトル干渉**  
夾雑成分による信号強度の変動。一般的には内標準法を用いて補正。
- **内標準物質の選択が重要。**
  - ・一般的には分析目的元素の $m/z$ (75)と近いものを使用:  
タリウム( $m/z$  205)の使用は推奨できない。
  - ・コリジョン・リアクションガスに水素を使用した場合:  
ゲルマニウム(砒素のバックグラウンドが上昇)と  
ロジウム(水素ガスと反応して極端に信号強度が低下)の使用は避ける。
  - ・テルルは非常に感度が悪いために、測定溶液中で1 mg/L程度となるよう添加することが望ましい。

# まとめ(砒素)(本編69頁)

- **スペクトル干渉**
- 土壌溶液中の砒素の測定( $m/z$  75)においては、  
 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 及び $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ の多原子イオン干渉  
ネオジウム $^{150}\text{Nd}^{2+}$ 及びサマリウム $^{150}\text{Sm}^{2+}$ の二価イオン干渉が問題。  
(ただし、今年度試料においてはカルシウム及び塩素、ネオジウム及びサマリウムは低濃度であり、これらの干渉はほとんど問題とならないレベルと考えられる。)
- コリジョン・リアクションセルにおいてヘリウムガスを使用した場合
  - ・多原子イオン干渉はほとんど問題とならないレベルまで低減可。
  - ・二価イオン干渉の除去は原理的に不可能。
- コリジョン・リアクションセルにおいて水素ガスを使用した場合
  - ・多原子イオン干渉は若干除去効果が小さい。
  - ・二価イオン干渉は完全に除去可能。
  - ・水素ガスを使用すると砒素の感度が極端に低下するため注意。

# 4. 総括・今後の課題

# 総括・今後の課題 (本編69～70頁)

## ○総括・今後の課題

- 砒素の濃度が極低濃度であったが、棄却率が5～6%程度、空間精度CVが10%程度であり、非常に良好な結果が得られた。
  - ①試料が100メッシュのふるいを通過した部分のみを混合・均質化して調製されたものであるため
  - ②分析対象成分が陰イオンとして安定な溶存態として存在しているためであると考えられる。
- 本調査においても、前年度と同様に公定分析法で指定された方法と異なる条件で検液の作成を実施している機関が散見された。
  - 実試料の溶出試験において正しい評価が困難となる恐れがあるので、必ず規定の方法で検査を実施するよう注意。
  - 今回の調査対象では無かったが、中性付近の抽出液(告示46号での「水」)では、特に重金属等の溶存状態が不安定な成分は溶出条件によりその濃度が大きく影響を受けると考えられる。