

平成15年度環境測定分析統一精度管理調査 結果説明会

土壌試料

(重金属の分析)

平成16年7月14日	仙台
平成16年7月20日	東京
平成16年7月26日	大阪
平成16年8月 4日	岡山
平成16年8月 9日	福岡

試料

・高等精度管理調査

・分析対象項目

鉛 (Pb)

・共通試料4 - 1

土壌(関東ローム土)

50 において乾燥、夾雑物を除去
100メッシュのふるいを通過した部分
混合・均質化
100mlのポリエチレン瓶に分注

分析方法(推奨方法)

- 「土壤汚染対策法施行規則第5条第4項第2号の環境大臣が定める土壤含有調査に係る測定方法」(平成15年環境省告示第19号)

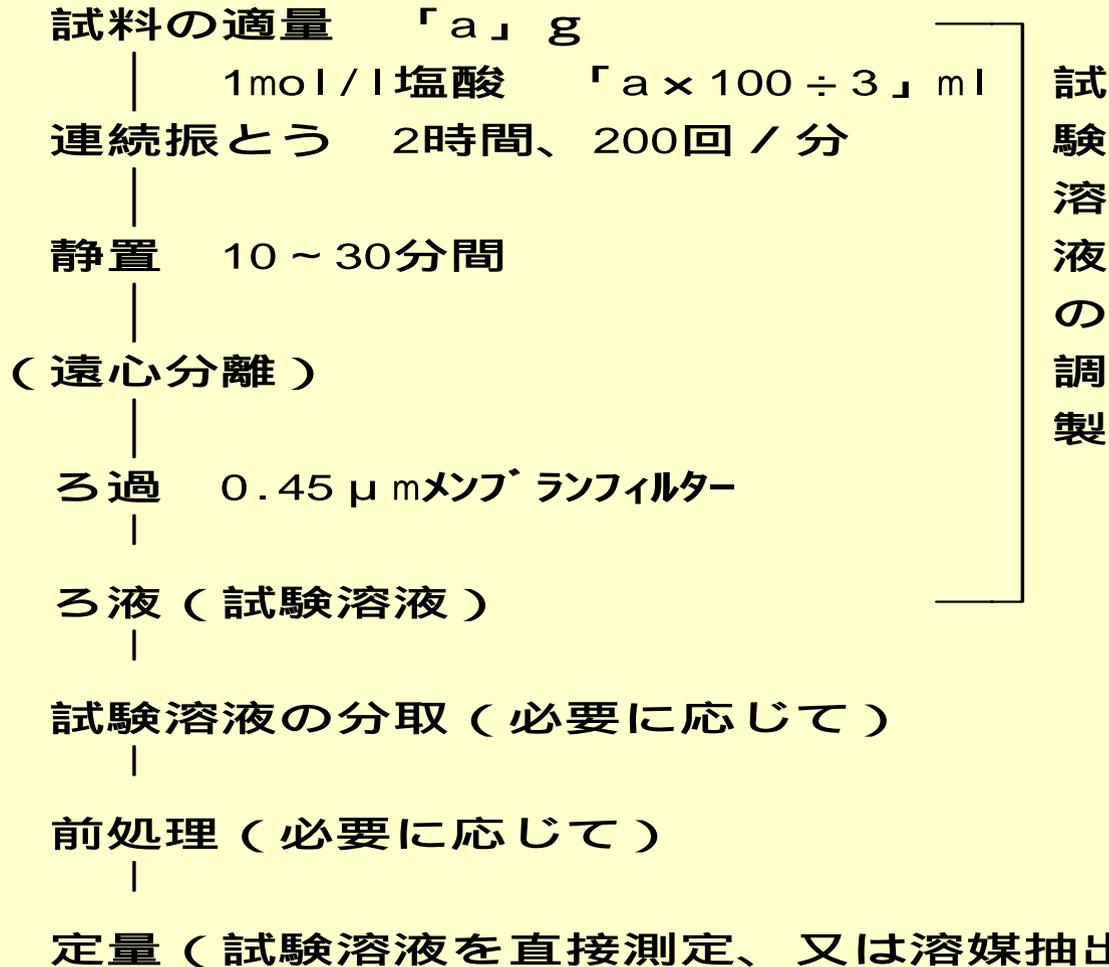
共通試料4-1(土壤試料)に関する分析方法の概要

分析方法	鉛
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	

注) : 平成15年環境省告示第19号

分析方法 (推奨方法)

(1) フレーム原子吸光法



分析方法(推奨方法)

(2) 電気加熱原子吸光法

試験溶液の調製、前処理

(フレイム原子吸光法と同じ)

|

試験溶液の分取

|

前処理(必要に応じて)

|

硝酸パラジウム溶液

定量(標準添加法)

分析方法(推奨方法)

(3) ICP発光分光分析法

試験溶液の調製、前処理

(フレイム原子吸光法と同じ)

|

試験溶液の分取(必要に応じて)

|

前処理(必要に応じて)

|

定量(試験溶液を直接測定、又は溶媒抽出して測定)

(絶対検量線法又は内標準法)

分析方法(推奨方法)

(4) ICP質量分析法

試験溶液の調製、前処理

(フレイム原子吸光法と同じ)

|

試験溶液の分取(必要に応じて)

|

前処理(必要に応じて)

|

(内標準液)

定量

(絶対検量線法又は内標準法)

回答数等

外れ値等により棄却した回答数（土壌試料：鉛）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D等	Grubbs	計	
鉛	415	1	18	19	4.6(4.3)

注1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

注2) () 内は統計的外れ値 (Grubbsの方法による外れ値) の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値

棄却限界値（土壌試料：鉛）

分析項目	Grubbsの方法		（参考） 外れ値棄却 後の平均値
	下限値	上限値	
鉛	10.1	47.6	28.8

注）単位は「mg/kg」である。

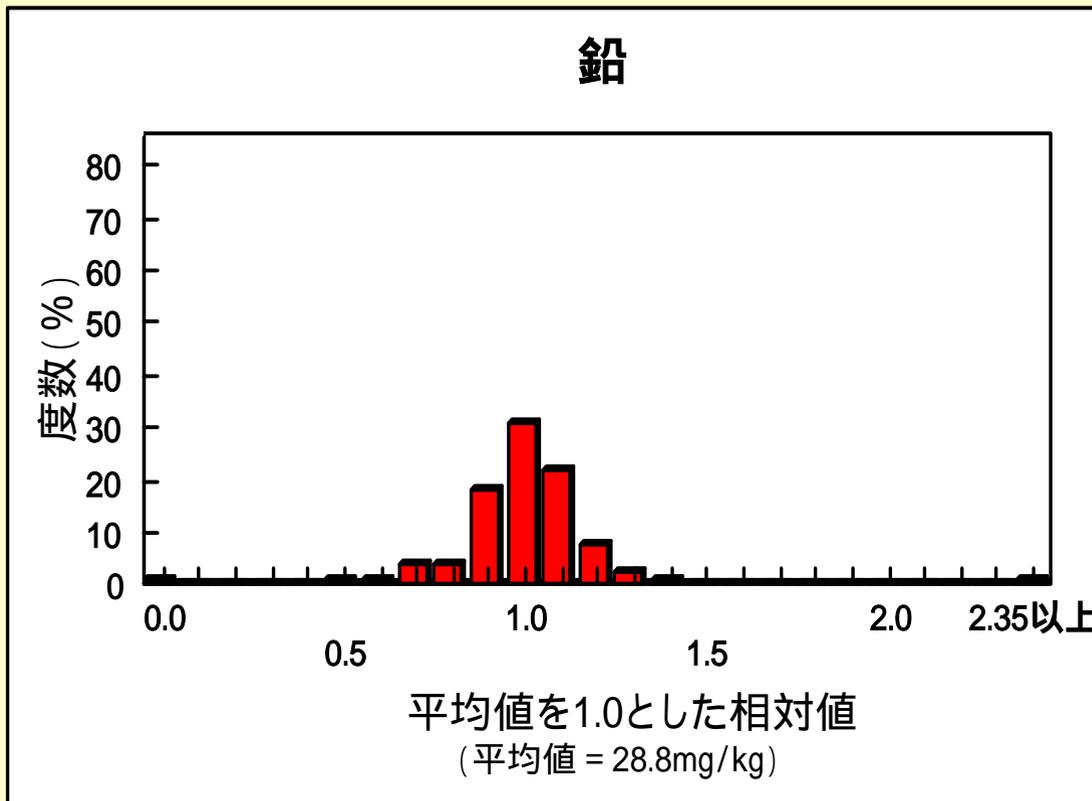
室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等（土壌試料：鉛）

分析項目	棄却 * 回数	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)
				S.D. (mg/kg)	CV %			
鉛	前	414	30.1	23.0	76.4	0.0256	450	29.2
	後	396	28.8	4.94	17.1	10.3	45.8	29.2

注) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

ヒストグラム



分析方法別回答数

分析方法	回答数	棄却された回答数		
		N D等	Grubbs	計
1. フルム原子吸光法	181	0	4	4
2. 電気加熱原子吸光法	60	0	4	4
3. ICP発光分光分析法	125	1	10	11
4. ICP質量分析法	49	0	0	0
5. その他	0	0	0	0
合計	415	1	18	19

外れ値(原因)

アンケートにおいて外れ値18の原因

計算ミス(換算ミスを含む) 5件

装置の安定性 2件

バックグラウンドによる妨害 2件

溶出操作ミス 1件

回答なし 8件

添付資料からの推測

少なくとも11件で計算ミス・換算ミスなどが原因

標準添加法での換算間違い 3~4件

(アンケートでは装置の不調やバックグラウンド妨害など)

他に、試料溶液の希釈しすぎ、検量線範囲が不適當、などがあり

要因別の解析

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響のあった要因

- ・分析機関区分
- ・分析機関の国際的な認証等の取得
- ・分析者の経験度: 昨年度分析を行った試料数
分析業務経験年数
- ・分析に要した日数
- ・室内測定精度 (CV%)
- ・**分析方法**
- ・**試験溶液の調製(溶出操作)方法** 溶媒量(ml) / 試料量(g)
容器の空隙率
振とう方向
- ・**溶媒抽出の実施**
- ・電気加熱原子吸光法における試料の注入方法
- ・電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーの使用
- ・バックグラウンド補正
- ・**空試験と試料の指示値の比**
- ・**分析方法別の定量方法**

分析方法に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. フルム原子吸光法	177	29.1	4.08	14.0
2. 電気加熱原子吸光法	56	30.9	6.69	21.6
3. ICP発光分光分析法	114	27.1	5.40	19.9
4. ICP質量分析法	49	29.9	2.47	8.3
5. その他	0	-	-	-

注) 偏り (平均値の差): 1と3、2と3、3と4

精度の違い : 1と2、1と3、1と4、2と4、3と4

溶出操作 (溶媒と試料の比) に関する 解析

外れ値等を棄却後の解析

溶媒量(ml) / 試料量(g)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 30.3未満	5	24.7	8.25	33.4
2. 30.3 ~ 32.3	9	32.1	6.72	20.9
3. 32.3 ~ 34.3	381	28.8	4.76	16.6
4. 34.3 ~ 36.3	0	-	-	-
5. 36.3以上	1	39.9	-	-

注1) 偏り (平均値の差): 1と2
精度の違い : 1と2、1と3

注2) 「土壌汚染対策法」に規定する測定方法では、
溶媒量(ml) / 試料量(g) = 100/3 (=33.3)

溶出操作（容器の空隙率、振とう方向） に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

空隙率（％）	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 33.3未満	11	30.6	6.38	20.9
2. 33.3以上	385	28.8	4.89	17.0

注 1) 空隙率（％）＝（容器の容量 - 溶媒量）÷ 容器の容量 × 100

注 2) 「土壤汚染対策法」に規定する測定方法では、
容器の容量 / 溶媒量が1.5以上（空隙率が33.3%以上）

振とう方向	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 縦	186	28.8	5.33	18.5
2. 横	210	28.9	4.58	15.8

注) 「土壤汚染対策法」に規定する測定方法では、
振とう方向に関する規定はない

溶媒抽出に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

溶媒抽出	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
7-μ原子吸光法				
1 実施する	65	28.2	4.87	17.3
2 実施しない	112	29.6	3.47	11.7
ICP発光分光分析法				
1 実施する	41	28.0	4.59	16.4
2 実施しない	73	26.5	5.77	21.7

注1) 偏り(平均値の差): 7-μ原子吸光法の1と2
精度の違い : 7-μ原子吸光法の1と2

注2) 検定は同じ方法間で行っている。

空試験と試料の指示値の比に関する 解析

外れ値等を棄却後の解析

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 0.1未満	219	28.5	4.73	16.6
2. 0.1以上0.3未満	29	29.0	6.23	21.5
3. 0.3以上 1 未満	5	31.1	1.18	3.8
4. 1 以上	2	27.9	-	-

注) 偏り (平均値の差): 1と3

精度の違い : 1と2、1と3、2と3

定量方法に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

定量方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
フーラム原子吸光法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	168 2 0	29.0 35.1 -	3.87 - -	13.3 - -
電気加熱原子吸光法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	31 23 0	30.5 32.9 -	5.50 6.40 -	18.1 19.5 -
ICP発光分光分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	58 16 33	27.0 30.3 25.2	5.41 4.23 4.93	20.0 14.0 19.5
ICP質量分析法 1. 絶対検量線 2. 標準添加 3. 内標準	5 1 42	28.6 36.0 29.9	3.18 - 2.25	11.1 - 7.5

注1) 偏り(平均値の差): ICP発光分光分析法の1と2、2と3
ICP質量分析法の1と3
精度の違い : ICP質量分析法の1と3

注2) 検定については、同じ分析方法中の定量方法間で行っている。

代表的な分析実施上の留意点等

「汚染の防止」

- ・使用する器具等は酸による洗浄
- ・作業途中の汚染がないように注意
- ・試験溶液作成時の振とう用の容器を1 mol/l塩酸で洗浄

「試験溶液の調製(溶出操作)」

- ・振とう時間、振とう速度、塩酸の量などを順守
- ・1 mol/lのHCl濃度が正確になるように注意

「前処理」

- ・突沸防止のための温度管理に留意
- ・濃縮するとシリカが析出し、その洗浄に留意

代表的な分析実施上の留意点等

「測定」

- ・フレイム原子吸光法
共存物が多く存在すると予想されたので、溶媒抽出を実施
- ・電気加熱原子吸光法
試験溶液を希釈して測定
- ・ICP発光分光分析法
妨害物質の影響を考慮して波長を選択
妨害物質の影響を考慮して溶媒抽出を実施
試料中にイットリウムを含むため、他の内標準元素を使用
試料中にイットリウムを含むため、内標準法を行わない
試料中にイットリウムを含むため、標準添加法を適用
- ・ICP質量分析法
試験溶液を希釈して測定