

平成22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
(重金属類の分析)

平成23年7月12日 東京

平成23年7月21日 大阪

試料

- ・基本精度管理調査
3回の併行測定

- ・分析対象項目
土壌含有量:鉛(Pb)
銅(Cu)
ふっ素(F)
カルシウム(Ca)

- ・共通試料1
土壌試料(汚染土壌)

試料

- 汚染土壌の処理施設において土壌を採取
- 試料の調製
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を集める
混合・均質化
- 250mLのポリエチレン製の瓶に約80 g 入れる
- 参加機関へは瓶を各 1 個送付

分析方法(推奨方法)

鉛(Pb)、ふっ素(F)

「土壌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壌含有調査に係る測定方法」(H15環告19)に定める方法

銅(Cu)、カルシウム(Ca)

鉛(Pb)、ふっ素(F)と同様に、「土壌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壌含有調査に係る測定方法」により検液を作成

JIS K 0102に定める方法により分析
(銅及びカルシウムは「土壌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壌含有調査に係る測定方法」に規定されていない)

分析方法(推奨方法)

(検液の作成)

1. 試料液の調製及び溶出操作

試料液	試料 6 g以上をはかり採り、試料(単位 g)と溶媒(純水に塩酸を加え、塩酸が 1 mol/Lとなるようにしたもの: 単位 mL)とを重量体積比 3 %の割合で混合する。
溶出	調製した試料液を室温(おおむね 25)常圧(おおむね 1 気圧)で振とう機(あらかじめ振とう回数を毎分約 200 回に、振とう幅を 4 cm以上 5 cm以下に調整したもの)を用いて、2 時間連続振とうする。振とう容器は、ポリエチレン製容器又は測定の対象とする物質が吸着もしくは溶出しない容器であって、溶媒の 1.5 倍以上の容積を持つものを用いる。

2. る過

振とうにより得られた試料液を 10 ~ 30 分程度静置後、孔径 0.45 μ m のメンブランフィルター(MF)でろ過

3. る液から検定に必要な量を正確に計り取る(検液)

分析方法(推奨方法)

(検液の作成)

検液(塩酸 1 mol/Lの溶出液)の作成

試料の適量 「a」 g

↓ ← 1 mol/L塩酸 「 $a \times 100/3$ 」 mL

連続振とう 2時間、200rpm

↓

(遠心分離)

↓

(ろ過) 0.45 μ m

メンブレンフィルター (MF)

↓

ろ液 (塩酸 1 mol/Lの溶出液)

検
液
の
作
成

試料6 g 以上

容器と溶媒の容量比1.5以上

試料(土壌)と溶媒の比0.03

振とう後の放置時間10 ~ 30分

MF(孔径0.45 μ m)を使用

分析方法 (検液の作成)

検液 (1mol/L塩酸による溶出液) の作成の参加機関代表例 () 内は規定の方法

(試料駅の調製)

容器の種類	ポリエチレン瓶			
溶媒 (1mol/L塩酸)	自家調製			
試料量	溶媒の量	容器の容量	容器と溶媒の容量の比	試料 (g) と溶媒 (mL) の比
6 g	200mL	500mL	2.5	0.03
9 g	300mL	500mL	1.7	0.03
12 g	400mL	1000mL	2.5	0.03
15 g	500mL	1000mL	2.0	0.03
(6g以上)		(1.5以上)		(0.03)

(溶出操作)

容器の置き方 / 振とう方法	「縦置き / 横振り」又は「横置き / 横振り」
振とう後の放置時間	30分 <u>10 ~ 30分</u>

(ろ過)

方法 (ろ過と遠心分離)	「ろ過」又は「ろ過と遠心分離」
ろ過 : ろ紙の種類 : 材質	メンブランフィルター <u>(メンブランフィルター)</u>
ろ紙の種類 : メーカー	A 社
型式	A045A047A <u>(孔径 0.45 μ m)</u>
ろ過の方法	吸引ろ過

分析方法(推奨方法)

(検液の分析)

分析方法	鉛	銅	ふっ素	加減
キレート滴定法				○1
吸光度法		○1	○	
フレイム原子吸光法	○	○1		○1
電気加熱原子吸光法	○	○1		
ICP発光分光分析法	○	○1		○1
ICP質量分析法	○	○1		
イオンクロマトグラフ法			○	○1

(注) ○ : 土壌汚染対策法に規定する方法(土壌含有量)

○及び○1 : JIS K 0102 に規定する方法

回答数等

外れ値等により棄却した回答数

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %
		n≠3	ND等	Grubbs	室内変動	計	
鉛	409	0	0	11	6	17	4.2(4.2)
銅	399	0	0	10	4	14	3.5(3.5)
ふっ素	277	0	13	3	2	18	7.0(1.8)
カルシウム	339	0	0	20	5	25	7.4(7.4)

(注)棄却率= (棄却数÷回答数) × 100。

()内は統計的外れ値(Grubbs検定及び室内変動による外れ値)の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値

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	162	289	7.4	226
銅	75.1	142	8.2	109
ふっ素	11.2	75.6	20.1	43.3
カルシウム	19500	29200	5.3	24400

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）

〔室間精度等〕

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)
				S.D. (mg/kg)	CV %			
鉛	前	409	221	35.3	16.0	0.24	298	228
	後	392	226	16.7	7.4	165	267	228
銅	前	399	107	16.9	15.8	0.112	192	109
	後	385	109	8.90	8.2	78.5	140	109
ふっ素	前	264	44.1	10.9	24.8	12.1	131	44.4
	後	259	43.3	8.61	19.9	12.1	70.2	44.2
加シム	前	339	24100	3910	16.3	25.5	64800	24300
	後	314	24400	1240	5.1	19800	28800	24400

（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。

室内精度等

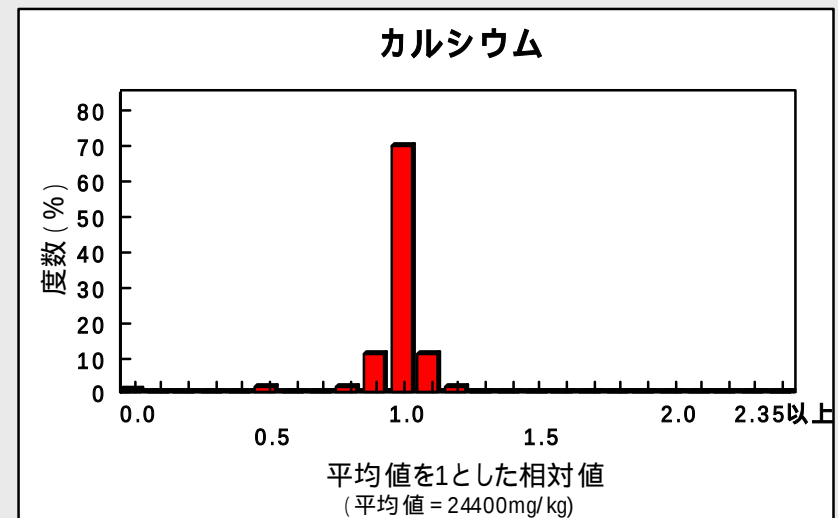
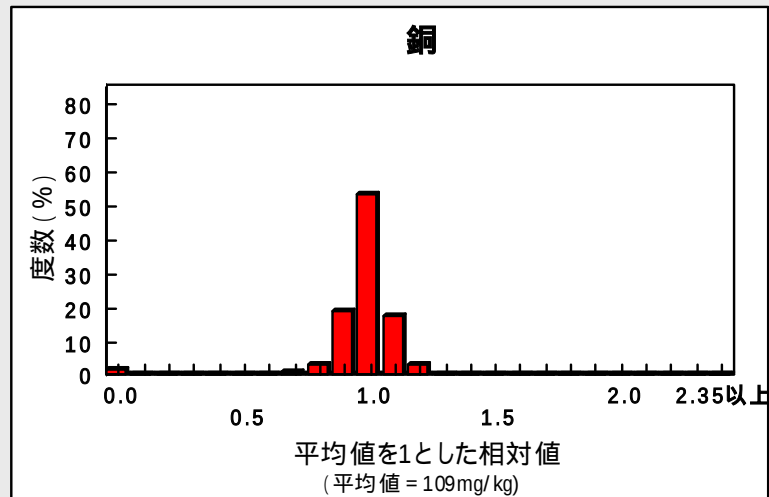
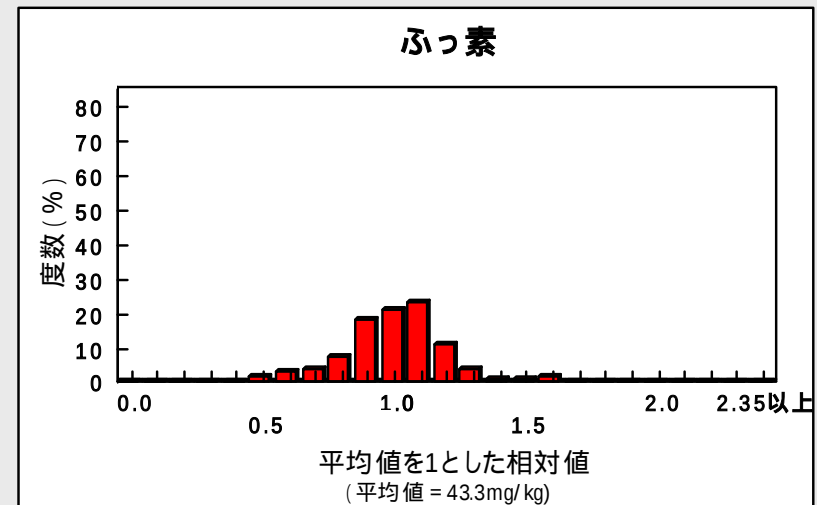
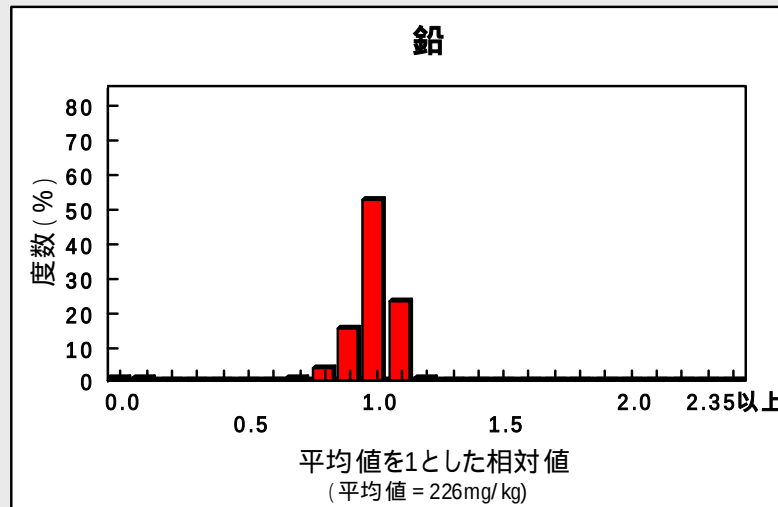
(室内精度)

分析項目	棄却	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度 *		室内併行測定精度 CV %		
				S.D. (mg/kg)	CV %	最小値	最大値	中央値
鉛	後	3	392	5.45	2.4	0	6.9	1.0
銅	後	3	385	2.97	2.7	0	7.3	1.3
ふっ素	後	3	259	2.60	6.0	0	16.2	2.5
加ふ	後	3	314	543	2.3	0	5.1	0.8

(注1) 「棄却前」には統計的外れ値を含むが、「n≠3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

(注2) *:分散分析の結果を示している。

ヒストグラム



**鉛及び銅
(Pb & Cu)
の結果**

分析方法別回答数 (P b)

分析方法	回答数	棄られた回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. 原子吸光法	144	0	0	3	1	0	4
2. 電気熱原子吸光法	14	0	0	2	0	0	2
3. ICP発光分光分析法	192	0	0	5	0	4	9
4. ICP質量分析法	59	0	0	0	0	2	2
5. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	409	0	0	10	1	6	17

分析方法別回答数 (Cu)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n ≠ 3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. フーリエ原子吸光法	141	0	0	5	0	0	5
2. 電気加熱原子吸光法	7	0	0	0	0	0	0
3. ICP発光分光分析法	202	0	0	3	2	3	8
4. ICP質量分析法	49	0	0	0	0	1	1
5. ジェルゾル法バミド酸 吸光度法	0	-	-	-	-	-	-
6. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	399	0	0	8	2	4	14

外れ値の原因 (Pb & Cu)

計算間違いが多い

測定・検量線作成時の希釈倍率の間違い
溶出液の濃度をそのまま報告した例

鉛と銅、両方とも外れ値になった例は
すべて計算間違い

その他

溶出液の作成ミス
大きな室内精度で棄却された例は
ほとんど不明
不明

など

大きい室内精度による棄却例

	Pb	Cu	Pb/Cu		
A	238	119	2.00	A~F	分析・定量方法は各機関で異なるが、各機関内ではPbとCuは同じ方法（溶媒抽出は全て無し）
	207	98.9	2.09		
	210	105	2.00		
B	221	107	2.07	A~D	Pb・Cuとも大きな室内精度 3回の測定のうち、1回が他2回と大きく異なる
	248	119	2.08		
	214	101	2.12		
C	246	150	1.64		
	247	110	2.25	A・B	Pb/Cu比は各回ともほぼ同じ
	211	104	2.03	C・D	Pb/Cu比は回ごとに異なる
D	211	102	2.07		
	181	115	1.57		
	193	97.2	1.99		
E	175	120	1.46	E・F	Pbのみ大きな室内精度 （Eは硫酸使用）
	195	116	1.68		
	205	116	1.77		
F	220	103	2.14		Cuは精度良く測定されており、 Pbのみばらつく
	257	101	2.54		
	237	108	2.19		

要因別の解析(例:P b)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析全般

・室内測定精度(CV %)

C V (%)	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 2未満	311	226	16.6	7.3
2. 2以上 5未満	78	224	16.1	7.2
3. 5以上10未満	3	213	41.2	19.3
4. 10以上	0	-	-	-

注) 偏り(平均値の差)は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる(両側危険率5%)。

精度: 1と3、2と3

要因別の解析 (P b)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

○ 検液 (1mol/L塩酸による溶出液) の作成

分析結果に影響のあった要因はみられなかった。

ただし、不適な操作 (下記参照) が若干はみられたが、結果への影響はわからなかった (ないと考えられた)。

(Pb での例)

・試料が 6g 以上となっていない (3 例)

試料1 g	溶媒 33mL
4.5	150
5.9698	200

・容器と溶媒の容量比が 1.5 以上となっていない (43 例)

代表例 比 1.0	(溶媒 500mL	容器 500mL)
1.25	(200mL	250mL)
1.43	(700	1000)

要因別の解析 (Pb)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

○ 検液 (1mol/L塩酸による溶出液) の作成

(Pbでの例)

・試料(土壌)と溶媒(1mol/LのHCl)の比が0.03となっていない (16例)

比0.001 (試料6g 溶媒6000mL)

0.006 (6g 1000mL)

0.0075 (15 2000)

・振とう後の放置時間が0.17 ~ 0.5時間(10 ~ 30分)となっていない
(10分未満 81例、30超える52例)

0分、1時間、1.5時間、2時間が多い

・ろ過でメンブランフィルター(孔径0.45 μ m)を使用していない
(少なくとも、セルロースのろ紙1例、GFP2例あり)

要因別の解析 (P b)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

○ 検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

・ 分析方法

・ 溶媒抽出の実施 (P b のみ影響)

(I C P 発光分光分析法)

・ 定量方法 (P b のみ影響)

(I C P 発光分光分析法)

分析方法に関する解析 (P b)

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. フレア原子吸光法	140	232	15.3	6.6
2. 電気加熱原子吸光法	12	222	25.2	11.4
3. ICP発光分光分析法	183	220	16.6	7.6
4. ICP質量分析法	57	231	9.18	4.0
5. その他	0	-	-	-

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

平均値 : 1と2、1と3、2と4、3と4

精度 : 1と2、1と4、2と3、2と4、3と4

分析方法に関する解析 (Cu)

分析方法	回答 数	平均値 (mg/kg)	室内精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. フルム原子吸光法	136	110	8.66	7.9
2. 電気加熱原子吸光法	7	101	11.9	11.8
3. ICP発光分光分析法	194	109	8.46	7.8
4. ICP質量分析法	48	106	10.0	9.4
5. ジェルゾルゲル法 酸吸光光度法	0	-	-	-
6. その他	0	-	-	-

注) 精度の違いは認められませんが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に認められる (両側危険率5%)。

平均値: 1と2、1と4、2と3

溶媒抽出に関する解析 (Pb:上、Cu:下)

溶媒抽出等の方法 *	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 溶媒抽出	57	231	12.1	5.2
2. イオン交換樹脂カラムによる分離	0	-	-	-
3. その他 (除鉄操作)	1	226	-	-
4. 実施しない	334	225	17.2	7.7

注1) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる
(両側危険率5%)。

平均値: 1と4

精度: 1と4

注2) *: 不明の場合には、「実施しない」に区分している。

溶媒抽出等の方法 *	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 溶媒抽出	43	109	8.78	8.1
2. イオン交換樹脂カラムによる分離	0	-	-	-
3. その他 (除鉄操作)	1	102	-	-
4. 実施しない	341	109	8.93	8.2

注1) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない
(両側危険率5%)。

注2) *: 不明の場合には、「実施しない」に区分している。

溶媒抽出に関する解析 (P b)

溶 媒 抽 出 *	回 答 数	平 均 値 (mg / kg)	室 間 精 度	
			S . D . (mg / kg)	C V %
フ レ ム 原 子 吸 光 法				
1 実 施 す る	36	232	13.8	5.9
2 実 施 し な い	104	232	15.8	6.8
電 気 加 熱 原 子 吸 光 法				
1 実 施 す る	1	224	-	-
2 実 施 し な い	11	221	26.4	11.9
ICP 発 光 分 光 分 析 法				
1 実 施 す る	19	230	8.89	3.9
2 実 施 し な い	164	218	16.9	7.7
ICP 質 量 分 析 法				
1 実 施 す る	1	234	-	-
2 実 施 し な い	56	231	9.25	4.0

注 1) 偏 り (平 均 値 の 差) 及 び 精 度 の 違 い は 以 下 の 水 準 間 に 認 め ら れ る
(両 側 危 険 率 5 %) 。

平 均 値 : ICP 発 光 分 光 分 析 法 1 と 2

精 度 : ICP 発 光 分 光 分 析 法 1 と 2

注 2) 検 定 は 同 じ 方 法 間 で 行 っ て い る 。

注 3) * : 不 明 の 場 合 に は 、 「 実 施 し な い 」 に 区 分 し て い る 。

定量方法に関する解析 (P b)

定量方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
フーリエ原子吸光法				
1. 絶対検量線	134	232	14.5	6.2
2. 標準添加	5	229	32.8	14.4
3. 内標準	0	-	-	-
電気加熱原子吸光法				
1. 絶対検量線	9	214	21.8	10.2
2. 標準添加	3	245	23.0	9.4
3. 内標準	0	-	-	-
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	86	217	18.3	8.4
2. 標準添加	16	231	10.4	4.5
3. 内標準	79	221	14.0	6.3
ICP質量分析法				
1. 絶対検量線	3	226	15.3	6.8
2. 標準添加	1	245	-	-
3. 内標準	53	231	8.7	3.8

注1) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる
(両側危険率5%)。

平均値: ICP発光分光分析法1と2、ICP発光分光分析法2と3

精度: フーリエ原子吸光法1と2、ICP発光分光分析法1と2、ICP発光分光分析法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。

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(Pb)

区分	試料	回答 数	平均値	室間精度		備考 (濃度の単位、方法)
				S.D.	CV %	
14年度	土壌	405	116	16.6	14.4	mg/kg、底質調査方法
15年度	土壌	396	28.8	4.94	17.1	mg/kg、土壌汚染対策法
16年度	廃棄物 (焼却残渣)	429	164	32.6	19.9	mg/kg、底質調査方法
17年度	模擬水質	395	0.00981	0.00127	13.0	mg/L (調製濃度0.0096mg/L)
20年度	廃棄物(ばい じん)溶出液	406	12.3	1.24	10.0	mg/L
21年度	廃棄物 (ばいじん)	374	10.4	1.49	14.3	mg/L、溶出試験
22年度	土壌	392	226	16.7	7.4	mg/kg、土壌汚染対策法

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(Cu)

区分	試料	回答 数	平均値 (調製濃度)	室内精度		備考 (濃度の単位 方法)
				S.D.	CV %	
8年度	廃棄物 (ばいじん)	311	2.13	1.21	56.7	mg/L、1mol/L硝酸溶出
		321	0.0821	0.0436	53.1	mg/L、溶土試験
21年度	廃棄物 (ばいじん)	313	0.0506	0.0188	37.1	mg/L、溶土試験
22年度	土壌	385	109 (3.27)	8.90	8.2	mg/kg、土壌汚染対策法に 準拠()は検出濃度mg/L

分析実施上の留意点等 (Pb & Cu)

参加機関の主なコメント等

○ 検液 (1mol/L塩酸による溶出液) の作成

- ・溶出操作からろ過における過程を迅速に行うように心がける。
- ・ろ過終了まではなるべく時間を置かないよう留意する。

振とう後、ろ過開始までの放置時間はほとんどの機関が1時間未満
(推奨方法は、10～30分)

明確にはならなかったが、1時間以上の場合に、やや大きな値になる傾向があるため、要注意。振とう後は、(溶液が落ち着いたら)できるだけ速やかにろ過することが望ましい。

Pbの例

1時間未満	226mg/kg	(375機関)
1～2時間	230mg/kg	(8機関)
2時間以上	234mg/kg	(6機関)

分析実施上の留意点等 (Pb & Cu)

参加機関の主なコメント等

○ 検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

「汚染」

- ・汚染の防止に注意する。
- ・器具を酸洗浄 (希硝酸等) する。
 - ・試験室 (実験室) の環境に注意
 - ・新品・長期間使用していなかった器具 → 必ず洗浄して使用
 - ・前回、こういった試料に、こういった方法で使ったか確認し
今回、こういった試料を、こういった方法で行うかを考える
 - ・今回のような酸での溶出の場合
試料と同様の溶出操作を酸のみを用いて行い**ブランクを確認**
 - ・使用後は、**速やかに洗浄**して保管
 - ・浸け置きする場合、**浸け置きする溶液の汚染**にも注意
 - ・容器の、特に**口の部分**に注意 (洗い残しが多い)

分析実施上の留意点等 (Pb & Cu)

参加機関の主なコメント等

○ 検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

「前処理」

- ・ 分解時の突沸及び乾固に留意する。

塩濃度が高い試料での注意事項

- ・ 分解温度に留意し、突沸を防ぐ
- ・ 濃縮による塩の析出に注意 → 析出した場合は、酸で確実に溶解
(析出した塩に、目的成分が吸着・含有されないか注意)
- ・ 乾固させない
- ・ 有機物の分解にこだわりすぎない(ICP、原子吸光を用いる場合)

濃縮の必要性に注意！

単純な濃縮はマトリックスの影響が大きくなる

↓ (測定溶液中濃度が低いため、どうしても濃縮が必要)

溶媒抽出等の、マトリックスからの分離操作を伴う濃縮を行う

分析実施上の留意点等 (Pb & Cu)

参加機関の主なコメント等

○ 検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

「測定」

- ・マトリックスの影響に注意する。
標準添加法とする、溶媒抽出する、
- ・予備試験で検液濃度の概算を求めてから、検量線の濃度範囲を設定する。

試料の状態をよく把握することが重要

- ・まず試料をみて、想定される妨害成分・マトリックス成分等を検討
土壌の場合の一例
カルシウム、ナトリウム、カリウム等のマトリックス
鉄等の重金属類の存在による妨害の可能性
内標準で使われるイットリウムが含まれる可能性 など
- ・予備分析を行い、目的成分濃度、マトリックスの濃度を大まかに把握
- ・妨害成分の影響、内標準として検討する元素の含有量の把握
- ・溶媒抽出等による、分離・濃縮操作の必要性の検討
- ・必要に応じ、目的成分以外についても測定して、影響を検討

分析実施上の留意点等 (Pb & Cu)

参加機関の主なコメント等

○ 検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

「測定」

- ・マトリックスの影響に注意する。
標準添加法とする、溶媒抽出する、
- ・予備試験で検液濃度の概算を求めてから、検量線の濃度範囲を設定する。

マトリックスマッチングの検討

調整可能か否かの見極め

酸濃度の調整 → 調整可能

- ・どの方法を用いる場合でも、最低限、酸濃度の調整は行う
- ・特に、過塩素酸、硫酸を使用した場合は注意が必要

カルシウム等の共存成分 → 個々に異なり調整が難しい

- ・影響が大きい場合は、分離を検討
- ・主な成分について大まかな量が把握できる場合は、検量線作製用溶液に添加

分析実施上の留意点等 (Pb & Cu)

参加機関の主なコメント等

○ 検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

「内標準法」(ICP発光分光分析法等)

- ・内標準元素及び波長の選定に留意する。
- ・検液中にイットリウムが含まれていたため、その影響がないようにインジウムを内標準元素とする。)

今回の土壌試料中に、8.5mg/kgのイットリウムが含まれていたとの報告有り



イットリウムが全て検液中に含まれているとすると **0.255mg/L** に相当
希釈せずに測定すると、測定溶液中には **25.5µg/100ml**

JIS K0102 の内標準元素添加量は、100ml あたり、50µg/ml 溶液を 10mlで、
測定溶液中の内標準元素の量は **500µg/100ml**

希釈倍率が小さい場合、負の誤差を与える可能性が大きい

分析実施上の留意点等 (Pb & Cu)

内標準元素の違いによる結果の比較

鉛	機関数	平均値 mg/kg	室間精度 %	銅	機関数	平均値 mg/kg	室間精度 %
ICP-AES				ICP-AES			
Y	53	219	6.6	Y	62	108	7.8
(抽出有)	4	233	2.9	(抽出有)	5	109	6.0
(抽出無)	49	218	6.6	(抽出無)	57	108	7.9
Yb	12	222	6.0	Yb	7	111	2.6
In	8	230	4.4	In	12	109	7.4
ICP-MS				ICP-MS			
Tl	37	231	3.7	In	12	110	7.4
Bi	7	238	2.5	Ga	10	106	9.4
In	4	227	6.3	Ge	6	105	6.9
Y	2	236 , 236		Rh	6	111	6.2
				Y	6	104	10.8

ICP-AESによるPb測定値について(1)

FAASやICP-MSでは、230強の測定値が得られている。

ICP-AESでは溶媒抽出法では同程度の値であるの対して、溶媒抽出をしない『普通』の方法では、220弱の値が得られている。これは、検定によっても有意な差とされているが、何に起因するのだろうか？

分析実施上のコメントにもあったとおり、今回の試料はCaを始めとして塩類濃度が高い。そのため、種々の対処をされているが、それが有効に働いているのであろうか？

ICP-AESによるPb測定値について(2)

○ 内標準

試料中に元来含有される元素を内標準に使う際の注意

Y: 500のつもりが525存在 → 測定値を5%低く評価

230 → 220は、ほぼ対応。原因はこれか？

ICP-AESではCuも測定。内標準の効果はCuの測定にも同様に効くはず → チェック! ほぼ110程度で**5%のズレはない**。
原因ではない可能性が高い。

内標準で評価できる影響とは？

プラズマ到達試料量変動(ICP-AES, ICP-MS, AAS)

ネブライザー効率(試料導入量)

感度変動

質量依存感度変動(ICP-MS)

複数核種

質量分離・検出器の変動

ICP-AESによるPb測定値について(3)

○他の干渉

- ・分光干渉： 重要だが今回は省く
- ・イオン化干渉(ICP-AES, FAAS)
 - ICPは電子密度があまり高くないプラズマ
 - ・フレイムに比べれば高い
 - 原子のイオン化温度は高い
 - ・分析線として1価陽イオンの発光線が有用
 - ・フレイム発光法では、殆ど中性原子線が使われる
 - プラズマに試料を導入した時に電子が大量に発生すると、プラズマ中電子密度が上昇し、中性原子と1価陽イオンの平衡がずれて、1価陽イオンの量が減少
 - ICP-AESで、アルカリ金属やアルカリ土類金属などのイオン化しやすい元素を多量に含む試料を導入すると、1価陽イオンの発光線の強度は減少 ➡ 感度減少 ➡ 濃度減少

ICP-AESによるPb測定値について(4)

○ 高塩類濃度溶液のICP-AES(ICP-MS)測定

・イオン化干渉対策

イオン化干渉はプラズマ中で起こる現象で複雑であり、種々の操作条件による変動影響が大きいため補正が難しい

プラズマ中の電子密度に影響を与えない試料導入が望ましい

➤ 希釈

✓ 微量元素に対しては感度上の問題が生ずる

➤ 溶媒抽出等による高濃度元素(アルカリ、アルカリ土類等)の除去

✓ Pbに限らず多くの元素でイオン化干渉がある(統一精度管理事業では一昨年度のCdなど)

✓ 微量元素の濃縮もできるので感度的に有利

✓ ICPの多元素同時測定という利点はある程度失われる

➤ 内標準は有効か

✓ 内標準による補正は容易ではない

測定対象元素と同様なイオン化干渉を受ける元素である必要

✓ 複数の内標準を使い、イオン化干渉の程度を評価

イオン化干渉を受ける程度が異なる複数の内標準元素から推定

➤ 標準添加は有効か

✓ 同一元素の同一発光線:同じイオン化干渉を受けるので効果有り

✓ 測定対象元素全てに対し標準添加する必要がある

ふっ素
(F)
の結果

分析方法別回答数(F)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					
		n ≠ 3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. ラマン-アザリ エプレン吸光光度法	234	0	8	0	2	2	12
2. 休カマルダ法	17	0	5	0	1	0	6
3. その他 オートアナライザー及びCFC法	21	0	0	0	0	0	0
4. 休電極法	3	0	0	0	0	0	0
5. アルファ吸光光度計	2	0	0	0	0	0	0
合計	277	0	13	0	3	2	18

注) 「オートアナライザー及びCFC法」とわかるものを「3」に分類しているが、「1」にもオートアナライザー及びCFC法を含む可能性がある。

外れ値の原因(F)

ND等が多い

土壌試料中のF濃度は、土壌汚染対策法の含有量基準値(4000mg/kg)に比較すると2桁低い濃度(平均値43.3mg/kg)ではあったが、吸光光度法やイオンクロマトグラフ法の感度を考えると、定量可能である。

各機関では基準値を考慮した定量下限値・報告下限値を用意しているものと考えられ、それに達しない場合は、検出・定量できていても値を報告しない、という取り決めを持つ機関があるようである。

そのような機関は、たとえ定量できていてもNDと回答しているため、NDとして棄却された回答数が多かったものと考えられる。

実際に、ND等として棄却された13回答のうち、少なくとも6回答はこのようなものであった。

要因別の解析(F)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析全般

・室内測定精度(CV %)

CV (%)	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 2未満	94	44.1	7.42	16.8
2. 2以上 5未満	108	44.5	7.47	16.8
3. 5以上10未満	44	41.0	10.8	26.3
4. 10以上	13	35.3	12.1	34.3

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

平均値: 1と4、2と3、2と4

精度: 1と3、1と4、2と3、2と4

要因別の解析(F)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

- 検液 (1mol/L塩酸による溶出液) の作成

分析結果に影響のあった要因はみられなかった。

ただし、不適な操作が若干はみられたが、結果への影響はわからなかった(ないと考えられた)。

不適な内容については、Pb & Cuと同じ。

要因別の解析(F)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○ 検定の方法(検液中の鉛及び銅の分析方法)

・ 分析方法

分析方法	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. ランタニウム-アザリノン吸光光度法	222	43.3	8.19	18.9
2. 水素化ナトリウム法	11	37.8	10.0	26.5
3. その他 オートアナライザ-及びCFC法	21	48.2	6.15	12.8
4. 水素電極法	3	25.5	17.6	68.8
5. アルファノン吸光光度計	2	49.3	-	-

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

平均値: 1と2、1と3、1と4、2と3、3と4

精度: 1と4、3と4

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(F)

区分	試料	回答 数	平均値	室間精度		調製 濃度	備考
				S.D.	CV %		
9年度	模擬水質	190	0.198	0.0153	7.7	0.20	単位mg/L
10年度	模擬水質	337	0.115	0.0339	29.4	0.12	単位mg/L キ酸を含む
19年度	模擬非ガス 吸収液	270	1.68	0.166	9.8	1.8	単位mg/L
22年度	土壌含有量	259	43.3 (1.3)	8.61	19.9	-	単位mg/kg (検夜濃度mg/L)

分析実施上の留意点等(F)

参加機関の主なコメント

- 検液 (1mol/L塩酸による溶出液) の作成

- ・Pb&Cuと同様

分析実施上の留意点等(F)

参加機関の主なコメント等
(多くの機関からのコメント)

○ 検定の方法(検液中のふっ素の分析方法)

「汚染」

- ・汚染の防止に注意する。
- ・器具からの汚染に注意する。

「前処理(濃縮)」

- ・濃縮時に突沸しないように注意する。

「前処理(蒸留)」

- ・検液が酸性のため中和して蒸留する。
- ・受器(留出液pH)がアルカリ性に保たれるように留意する。
(蒸留中に適宜、中和する)
- ・蒸留温度を 145 ± 5 保持に注意する。
- ・留出速度に留意する。
- ・硫酸銀又は硝酸銀を添加して蒸留する。

分析実施上の留意点等(F)

参加機関の主なコメント等
(多くの機関からのコメント)

○ 検定の方法(検液中のふっ素の分析方法)

「測定」

・測定の際の中和作業に留意する。(吸光光度法)

カルシウム (Ca) の結果

分析方法別回答数 (Ca)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n ≠ 3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. トレッド滴定法	6	0	0	0	0	0	0
2. フロム原子吸光法	128	0	0	10	1	2	13
3. ICP発光分光分析法	177	0	0	5	4	2	11
4. 休力マトグラフ法	24	0	0	0	0	1	1
5. その他ICP質量分析法	3	0	0	0	0	0	0
6. しゅう酸アセリ 法 (滴定法)	1	0	0	0	0	0	0
合計	339	0	0	15	5	5	25

外れ値の原因 (Ca)

○ フレーム原子吸光法

- ・高値: 1件 原因不明(1)
- ・低値: 10件
 - 干渉抑制剤 (ランタン) を添加していない(6) 土壤中濃度に換算していない(1)
 - 希釈倍率の間違い(1) 桁数を3桁間違える(1) ホロカソードランプの不備(1)
- ・室内精度が大きい: 2件
 - 希釈倍率が高すぎ(1) 汚染の影響(1)

○ ICP発光分光分析法

- ・高値: 4件
 - 検量線の直線範囲を越え (2点検量線) で定量する(1)
 - 希釈操作に不適切な器具を用いる(2)
 - 検量線の中程度で測定を行っていない(1)
- ・低値: 5件
 - 汚染が考えられる(1) 土壤中濃度に換算していない(1)
 - 溶出に使用した塩酸濃度が低い(1) 希釈倍率の間違い(1)
 - 原因不明(1)
- ・室内精度が大きい: 2件
 - 適切な発光ピーク位置で測定されていない可能性(1)
 - ろ過時の粒子混入又は容器の汚染と思われる(1)

要因別の解析 (Ca)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

○ 分析全般

・室内測定精度 (CV %)

C V (%)	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 2未満	249	24400	1120	4.6
2. 2以上 5未満	64	24500	1650	6.7
3. 5以上10未満	1	24300	-	-
4. 10以上	0	-	-	-

注) 偏り (平均値の差) は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる (両側危険率 5 %)。

精度 : 1と2

要因別の解析 (Ca)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

- 検液 (1mol/L塩酸による溶出液) の作成

分析結果に影響のあった要因はみられなかった。

ただし、不適な操作が若干はみられたが、結果への影響はわからなかった(ないと考えられた)。

不適な内容については、Pb & Cuと同じ。

要因別の解析 (Ca)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

○ 検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

・ 分析方法

分析方法	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. EDT滴定法	6	23800	2230	9.3
2. フルム原子吸光法	115	24400	1540	6.3
3. ICP発光分光分析法	166	24400	1000	4.1
4. インドクタラ法	23	24600	927	3.8
5. その他 ICP質量分析法	3	24300	624	2.6
6. しゅう酸アンモニウム法	1	23200	-	-

注) 偏り (平均値の差) は水準間にみられないが、精度の違い

は以下の水準間に認められる (両側危険率5%)。

精度 : 1と3、1と4、2と3、2と4

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(Ca)

区分	試料	棄却	回答数	平均値	室間精度		備考 (平均値、S.D.の単位、方法)
					S.D.	CV %	
20年度	ばいじん 溶出液	前	336	5620	658	11.7	mg/L、水による溶出液の試料
		後	322	5620	240	4.4	
21年度	ばいじん	前	334	6740	1120	16.6	mg/L、溶出試験(水による溶出)
		後	324	6780	441	6.5	
22年度	土壌	前	339	24100	3910	16.3	mg/kg、土壌汚染対策法に準拠 (1mol/L塩酸溶出による含有量)
		後	314	24400	1240	5.1	

分析実施上の留意点等 (Ca)

参加機関の主なコメント

- 検液 (1mol/L塩酸による溶出液) の作成

- ・Pb&Cuと同様

分析実施上の留意点等 (Ca)

参加機関の主なコメント等
(多くの機関からのコメント)

○ 検定の方法 (検液中のカルシウムの分析方法)

「汚染」

- ・器具を酸洗浄する。
- ・器具からの汚染に注意する。

「試料の希釈」

- ・希釈倍率が高い(高濃度)ため試料の希釈の正確性に留意する。

分析実施上の留意点等 (Ca)

参加機関の主なコメント等
(多くの機関からのコメント)

○ 検定の方法 (検液中のカルシウムの分析方法)

「測定 (フレイム原子吸光法)」

- ・ 干渉抑制剤のランタン () を添加する。
- ・ 測定時、標準液の酸濃度を合わせる。
- ・ 予備試験を行い、試料の指示値がおおよそ真中になるように検量線を作成する。

「測定 (ICP 発光分光分析法)」

- ・ 検液中にイットリウムが含まれていたため、十分希釈 (1000 倍希釈) して分析する。