

平成24年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

土壌(農用地土壌)試料
(重金属類の分析)

平成25年7月12日 東京
平成25年7月23日 福岡
平成25年7月29日 大阪

調査対象

- ・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:カドミウム(Cd)
銅(Cu)
砒素(As)
- ・共通試料1
土壌試料(農用地土壌)

試料

農用地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125g入れる

参加機関へは瓶を各1個送付

分析方法(推奨方法)

- ・「農用地土壌に係る測定方法」
「農用地土壌汚染防止法に規定されている農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る検定の方法」

- ・ただし、
「試料液の調製」
「農用地土壌に係る測定方法」のとおり
「検定の方法」
「農用地土壌に係る測定方法」又は「JIS K 0102(工場排水試験方法)」

(例えば、銅及び砒素では、「農用地土壌に係る測定方法」における「検定の方法」は原子吸光法となっているが、「JIS K 0102」に規定する方法では原子吸光法の他にICP発光分光分析法、ICP質量分析法、吸光光度法の適用も可能である)。

分析方法 (推奨方法)

(試料液の調製)

(1) カドミウム (Cd) 及び銅 (Cu)

試料10.0gを容量100mLの広口瓶に入れ、0.1mol/L塩酸50.0mLを加えて、これを恒温水平振り混ぜ機で約30 に保つて約1時間振り混ぜた後、乾燥ろ紙 (5種B)でろ過する。

(2) 砒素 (As)

試料10.0gを容量100mLの広口瓶に入れ、1mol/L塩酸50.0mLを加えて、これを恒温水平振り混ぜ機(あらかじめ振とう回数を1分間につき約100回に、振とう幅を約10cmに調整したもの)で約30 に保つて30分間振り混ぜた後、直ちに乾燥ろ紙 (5種B)でろ過する。

分析方法 (推奨方法)

(試料液の調製)

試料の適量 10.0 g

0.1 mol/L塩酸50mL (Cd, Cu) 1 mol/L塩酸50mL (As)

連続振とう 1時間 (Cd, Cu) 30分間 (As)

(ろ過) ろ紙 (5B)

(メンブランフィルター (孔径0.45 μm) も一部の分析方法で可能)

ろ液 0.1 mol/L塩酸溶出液 (Cd, Cu) 1mol/L塩酸溶出液 (As)

分析方法 (推奨方法)

(検定の方法)

分析方法	カドミウム	銅	砒素
フレイム原子吸光法			
水素化物発生原子吸光法			
電気加熱原子吸光法	1	1	
ICP発光分光分析法		1	
水素化物発生ICP発光分光分析法			1
ICP質量分析法		1	1
吸光光度法		1	1

(注) : 「農用地土壌に係る測定方法」、JIS K 0102 に規定する方法

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(土壌試料)

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %
		n 3	ND等	Grubbs	室内変動	計	
カドミウム	378	2	0	12	1	15	4.0(3.4)
銅	375	2	0	15	1	18	4.8(4.3)
砒素	308	0	1	4	1	6	1.9(1.6)

(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)
カドミウム	0.695	2.14	13.5	1.42
銅	2.00	22.1	22.1	12.0
砒素	0	1.77	31.3	0.817

空間精度等

(空間精度等)

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)
				S.D. (mg/kg)	CV %			
カドミウム	前	376	1.48	0.878	59.5	0.209	15.9	1.47
	後	363	1.42	0.192	13.5	0.698	1.96	1.47
銅	前	373	13.1	9.01	68.7	0.487	122	11.8
	後	357	12.0	2.66	22.1	5.03	21.8	11.7
砒素	前	307	1.00	2.43	242	0.0267	41.8	0.827
	後	302	0.817	0.255	31.2	0.0267	1.74	0.826

室内精度等

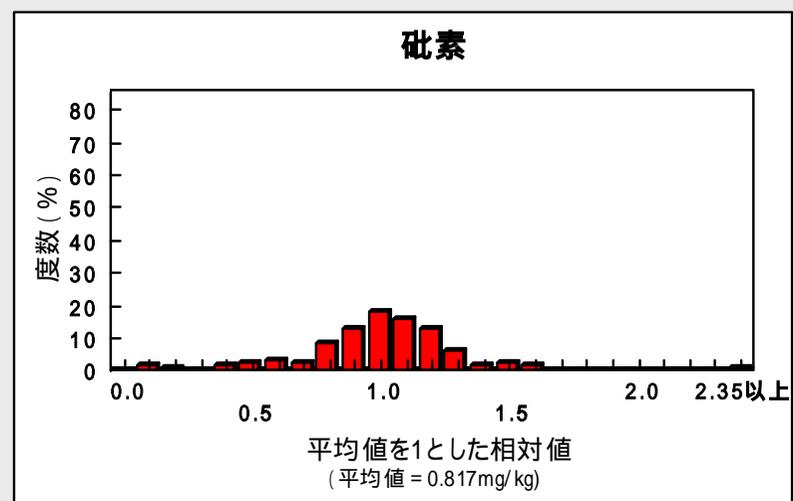
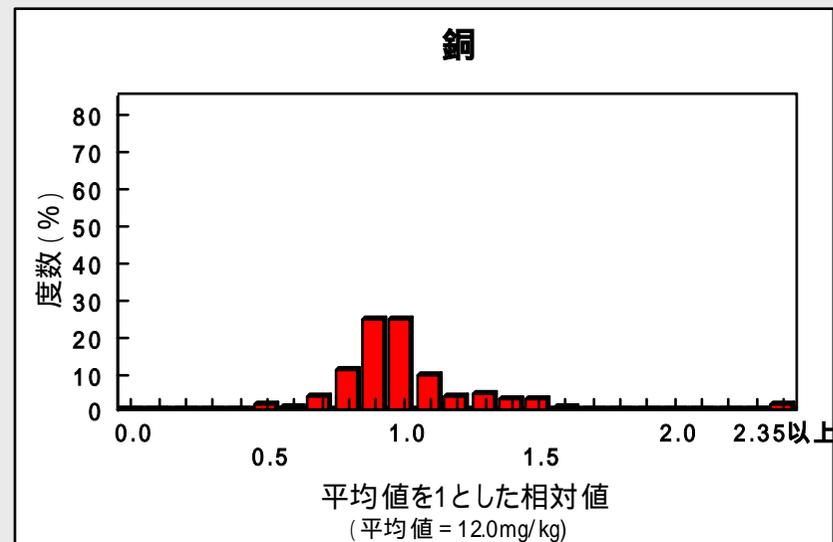
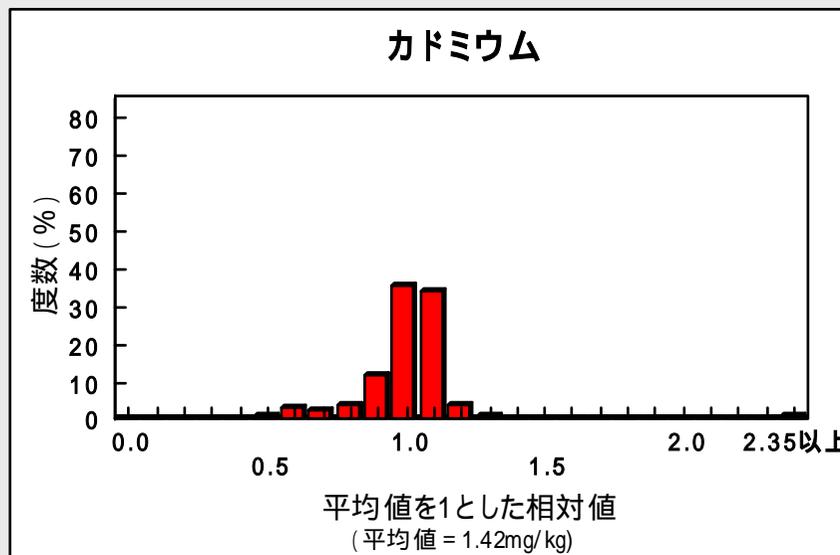
(室内精度)

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
カドミウム	後	3	363	0.0369	2.6	0	12.5	1.0
銅	後	3	357	7.45	7.5	0	17.8	1.4
砒素	後	3	302	0.0208	2.5	0	19.0	1.7

(注1) 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「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



**カドミウム及び銅
(Cd & Cu)
の結果**

分析方法別回答数 (Cd)

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. フルム原子吸光法	125	0	0	0	1	2	0	3
2. 電気加熱原子吸光法	9	0	0	0	1	2	1	4
3. ICP発光分光分析法	165	2	0	0	3	0	0	5
4. ICP質量分析法	79	0	0	0	2	1	0	3
5. その他	0	-	-	-	-	-	-	-
合計	378	2	0	0	7	5	1	15

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. フルム原子吸光法	136	0	0	1	3	0	4
2. 電気加熱原子吸光法	5	0	0	0	1	0	1
3. ICP発光分光分析法	167	2	0	1	6	1	10
4. ICP質量分析法	67	0	0	1	2	0	3
5. ジェルゲルゲル酸吸光光度法	0	-	-	-	-	-	-
6. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	375	2	0	3	12	1	18

外れ値の原因 (Cd & Cu)

分析方法

- ・フレイム原子吸光法
不明が多い(原因が明らかでない)
- ・電気加熱原子吸光法
マトリックスの影響と想定(標準添加法で測定していない)
Cd: 9回答中標準添加1(絶対検量線8)
Cu: 5回答すべてが絶対検量線
- ・ICP発光分光分析法
マトリックスの影響?(Cdで低値となっている)
- ・ICP質量分析法
不明が多い

その他

- 試料液の調製ミス(塩酸濃度を1mol/Lと間違える)
- 計算間違い(希釈倍率の間違い、標準液濃度の間違い、
土壌濃度に換算していない等)
- CdとCuを取り違えて報告
など

要因別の解析 (Cd & Cu)

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%)

例 : Cd

CV (%)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 2未満	276	1.44	0.145	10.1
2. 2以上 5未満	75	1.36	0.284	20.8
3. 5以上10未満	9	1.32	0.332	25.2
4. 10以上	3	1.21	0.143	11.8

(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 (危険率5%)。

平均値 : 1と2

精度 : 1と2、1と3

要因別の解析 (Cd & Cu)

外れ値等を棄却後の解析

試料液の調製 (0.1mol/L塩酸による溶出液)

分析結果に影響はみられなかった

容器の材質 (ポリエチレン、ポリプロピレン、ガラス)、

0.1mol/L塩酸の調製方法 (市販品、希釈して調製)

振とうまでの時間

ろ過までの時間

ろ過の方法 (自然ろ過、吸引ろ過)

ろ過後の液の保管 (保管時間、保管方法)

など

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

次ページへ

要因別の解析 (Cd & Cu)

外れ値等を棄却後の解析

試料液の調製 (0.1mol/L塩酸による溶出液)

不適な操作例

・試料10g(溶媒50mL)となっていない例

試料20 g	溶媒 100mL
--------	----------

30	150
----	-----

50	250
----	-----

5	25
---	----

・振とう時間1時間となっていない例

3時間

・ろ過材がろ紙(5B)又はメンブランフィルター(孔径0.45 μ m)
(ICP/AES、ICP/MSで可能)となっていない例

GFP

ろ紙(5C)

(上記のような基本的な条件は守る必要がある)

要因別の解析 (Cd & Cu)

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

・分析方法

分析方法に関する解析 (Cd & Cu)

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 (Cd)

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	122	1.49	0.147	9.9
2. 電気加熱原子吸光法	5	1.37	0.100	7.3
3. ICP発光分光分析法	160	1.36	0.214	15.7
4. ICP質量分析法	76	1.43	0.176	12.3
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 (危険率5%)。

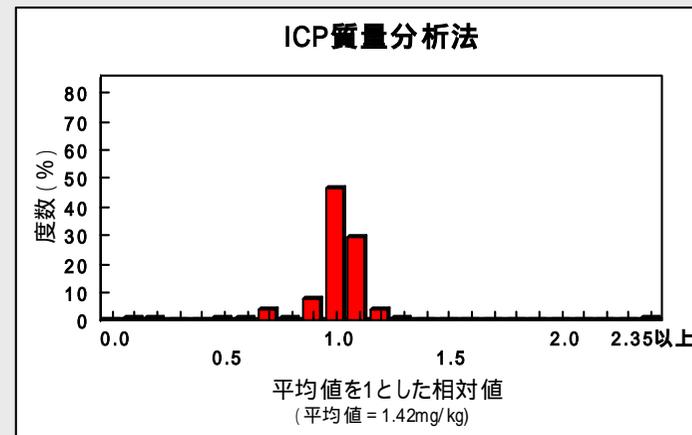
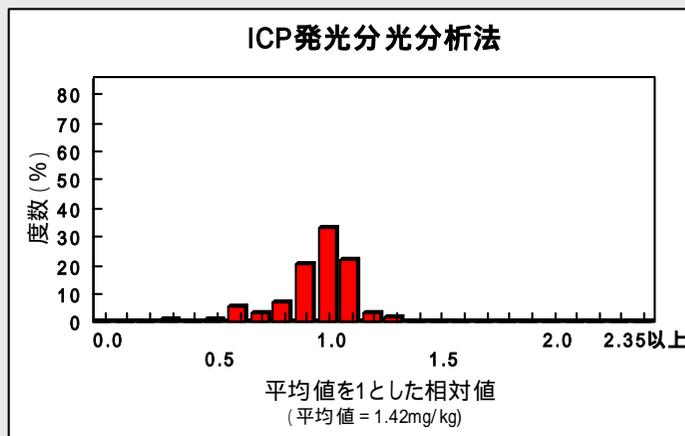
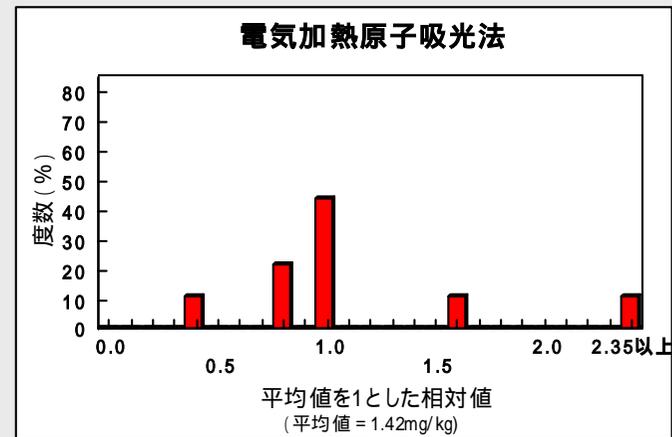
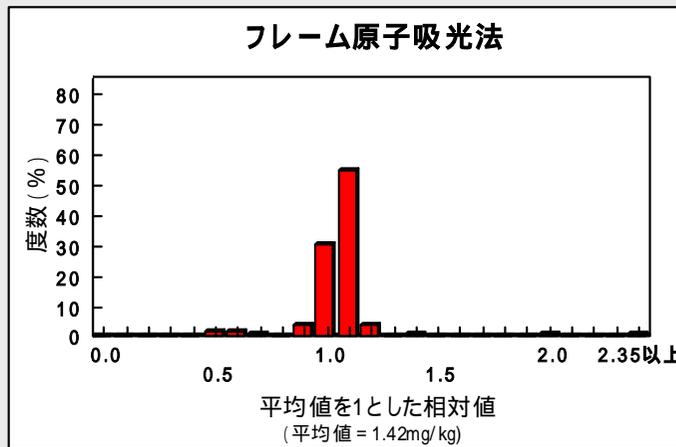
平均値 : 1と3

精度 : 1と3

分析方法に関する解析 (Cd & Cu)

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 (Cd) 分析結果全体のヒストグラム



分析方法に関する解析 (Cd & Cu)

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 (Cd)

溶媒抽出 *	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
フレイム原子吸光法				
1 実施する	14	1.56	0.144	9.2
2 実施しない	107	1.48	0.145	9.8
電気加熱原子吸光法				
1 実施する	0	-	-	-
2 実施しない	5	1.37	0.100	7.3
ICP発光分光分析法				
1 実施する	12	1.42	0.301	21.2
2 実施しない	144	1.36	0.208	15.3
ICP質量分析法				
1 実施する	1	1.32	-	-
2 実施しない	74	1.44	0.168	11.7

(注1) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値: フレイム原子吸光法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。

分析方法に関する解析 (Cd & Cu)

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 (Cu)

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	132	12.1	2.26	18.7
2. 電気加熱原子吸光法	4	16.0	4.58	28.6
3. ICP発光分光分析法	157	12.0	2.68	22.3
4. ICP質量分析法	64	11.7	3.09	26.3
5. ジェルゲルチカハミド酸吸光光度法	0	-	-	-
6. その他	0	-	-	-

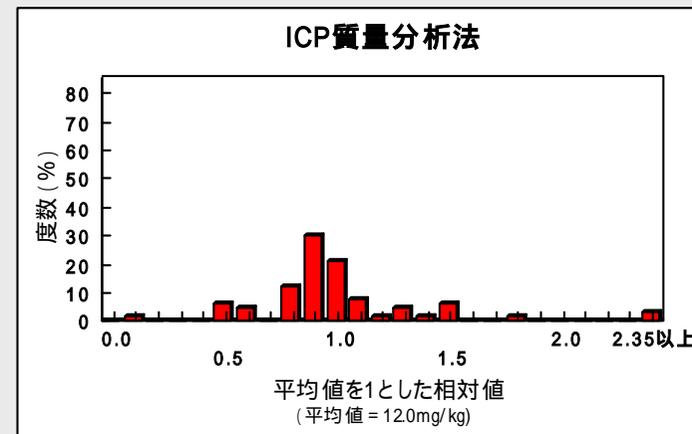
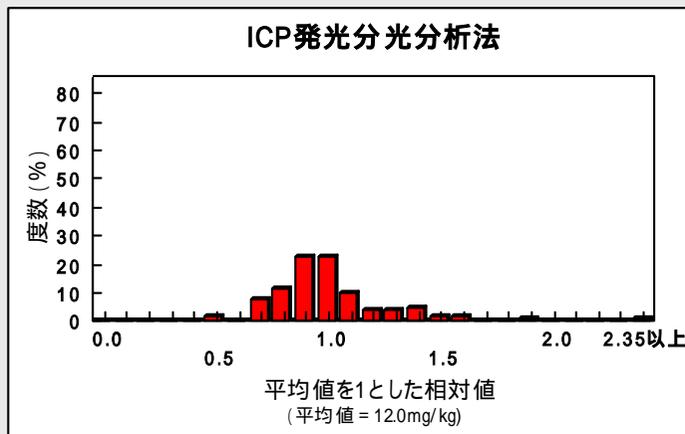
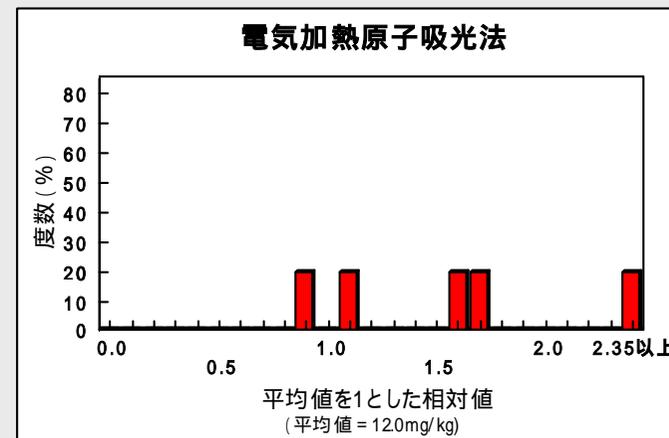
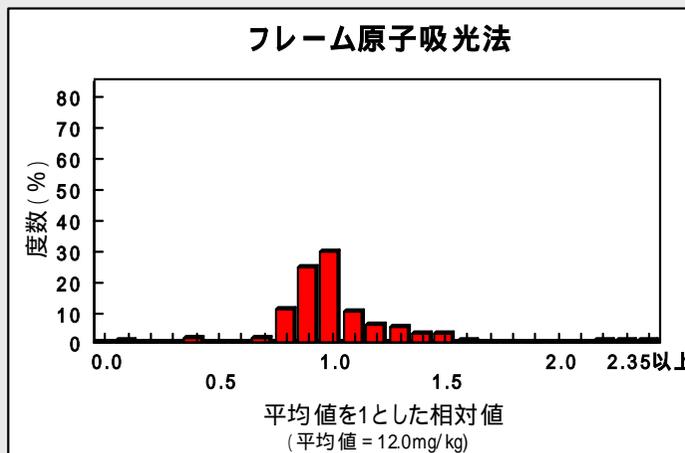
(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる (危険率5%)。

平均値 : 1と2、2と3、2と4

精度 : 1と4

分析方法に関する解析 (Cd & Cu)

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 (Cu)



分析方法に関する解析 (Cd & Cu)

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 (Cu)

定量方法	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. 絶対検量線	130	12.2	2.26	18.6
電気加熱原子吸光法				
1. 絶対検量線	4	16.0	4.58	28.6
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	71	11.7	2.62	22.5
2. 標準添加	6	10.9	2.82	25.8
3. 内標準	78	12.4	2.72	21.9
ICP質量分析法				
1. 絶対検量線	3	9.73	2.22	22.8
3. 内標準	60	11.8	3.13	26.5

回答数が2以下の方法は省略している

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(Cd)

年 度	試料	回答 数	平均値	室間精度		備考 (濃度の単位、方法)
				S.D.	CV %	
8	ばいじん	366	3.58	1.13	31.6	mg/L、溶出(1 mol/L硝酸)
14	土壌	284	0.183	0.0629	34.4	mg/kg、底質調査方法
16	廃棄物 (下水汚泥)	414	5.00	0.619	12.4	mg/kg、底質調査方法
20	ばいじん溶出液	396	0.0364	0.00673	18.5	mg/L 水による溶出液試料
24	土壌	363	1.42 (0.284)	0.192	13.5	mg/kg、農用地土壌 溶出(0.1 mol/L塩酸) ()は試料液濃度mg/L

(注)24年度は、0.1 mol/L塩酸溶出による含有量であり、土壌中の濃度(mg/kg)である。24年度を試料液(溶出液)中の濃度に換算すると、 $1.42 \times 10 \div 50 = 0.284$ mg/Lとなる。

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(Cu)

分析方法	H22			H24		
	汚染土壌 (1mol/L塩酸溶出)			農用地土壌 (0.1mol/L塩酸溶出)		
	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%
フレイム原子吸光法	136	110	7.9	132	12.1	18.7
電気加熱原子吸光法	7	101	11.8	4	16.0	28.6
ICP発光分光分析法	194	109	7.8	157	12.0	22.3
ICP質量分析法	48	106	9.4	64	11.7	26.3
ジエチルアミノ酸 吸光度法	0	-	-	0	-	-

分析実施上の留意点等 (Cd & Cu)

参加機関の主なコメント等

試料液の調製 (0.1mol/L塩酸による溶出液)

- ・振とう回数、振とう幅が明示されていない
- ・振とう幅が10 cmに調整できない * :Asにおいて約10cmとなっている
- ・約30 での振とうは難しい
約30 での振とうに疑問がある
- ・振とうからろ過までの時間に留意する(なるべく時間を置かないよう留意する)

分析実施上の留意点等 (Cd & Cu)

参加機関の主なコメント等 検定の方法

- ・器具等からの汚染を減らす
前処理での汚染に注意する
- ・検量線の濃度範囲と試料の濃度の関係に留意する
- ・マトリックスの影響に留意する
特に、ICP発光分光分析法で多い(希釈する、干渉に留意する、など)
- ・内標準に留意する(ICP発光分光分析法、ICP質量分析法)
例: Yb、Y、Bi、Coが試料中に含まれていた
Inを使用する
内標準を使用しない(ICP発光分光分析法)
- ・コリジョン・リアクションセルは有効である(ICP質量分析法)

砒素
(As)
の結果

分析方法別回答数 (As)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					
		n 3	ND等	Grubbs		室内精度	計
				小さな値	大きな値	大きな値	
1.水素化物発生原子吸光法	174	0	0	0	4	0	4
2.水素化物発生ICP発光分光分析法	65	0	0	0	0	1	1
3.ICP質量分析法	66	0	0	0	0	0	0
4.ジエチルチオカルバミド酸銀吸光光度法	2	0	1	0	0	0	1
5.その他 ICP発光分光分析法	1	0	0	0	0	0	0
合計	308	0	1	0	4	1	6

分析方法(推奨方法)例(As)

(検定の方法)

(試料液の調製)は前記

水素化物発生法の例：JIS K 0102の方法

前処理

試料液の適量 ビーカー

硫酸(1+1)1mL

硝酸2mL

過マンガン酸カリウム溶液(3g/L) 溶液が着色するまで

加熱 硫酸の白煙を発生するまで

水10mL

塩酸(1+1)3mL

予備還元

よう化カリウム溶液(200g/L)2mL

放置 30分間

(試験溶液)

測定

テラトモほう酸ナトリウム溶液(10g/L)、塩酸(1mol/L)

(連続式)

(定量ポンプで連続的に発生)

発生した水素化砒素

原子吸光法

ICP発光分光分析法

回答の大部分 前処理：硫酸、硝酸、過マンガン酸カリウム、過塩素酸の組み合わせ
予備還元：よう化カリウム、またはよう化カリウムとアスコルビン酸

分析方法(推奨方法)例(As)

(検定の方法)

(試料液の調製)は前記

ICP質量分析法の例：JIS K 0102の方法

前処理

回答の大部分は、「硝酸を使用した処理」又は「前処理しない」であった

前処理に用いた酸等	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
11.硝酸、硫酸	14	0.876	0.330	37.6
17.硝酸	19	1.04	0.335	32.4
20.なし(前処理しない)	30	1.04	0.217	20.9

測定

塩素等を多量に含む

多原子イオン ($\text{Ar}^{40}\text{Cl}^{35}$ $\text{Ca}^{40}\text{Cl}^{35}$ 等) のスペクトル干渉を補正又は低減

・補正する方法

Cl^{35} と Cl^{37} との同位体比が一定であること利用した補正式等 ×

・低減する方法

二重収束(高分解能)質量分析の使用 ×

コリジョン・リアクションセルの使用

水素化物発生による導入 ×

× : 回答なかった(実施なし)

: ほとんどが実施していた(後記参照)

外れ値の原因 (As)

- ・計算間違い

エクセルでの単純な計算間違い
土壌濃度に換算していない
など

他では、

- ・原因不明が多い

標準液濃度の確認などが必要であると考えられる
(大きく外れた結果が多いことから)

など

要因別の解析 (As)

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	168	0.869	0.223	25.6
2. 2以上 5未満	102	0.777	0.257	33.0
3. 5以上10未満	26	0.716	0.285	39.9
4. 10以上	6	0.490	0.455	92.9

(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 (危険率5%)。

平均値 : 1と2、1と3、1と4、2と4

精度 : 1と4

要因別の解析 (As)

外れ値等を棄却後の解析

試料液の調製 (1mol/L塩酸による溶出液)

分析結果に影響はみられなかった

「Cd & Cu」と同様 (「Cd & Cu」の項を参照)

不適な操作例はみられたが、分析結果への影響はみられなかった

不適な操作例は「Cd & Cu」の項を参照

要因別の解析 (As)

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

- ・ 分析方法
- ・ 予備還元 (水素化物発生法)
- ・ コリジョン・リアクションセルの実施 (ICP質量分析法)

分析方法に関する解析 (As)

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 (As)

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 水素化物発生原子吸光法	170	0.774	0.208	26.9
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	64	0.726	0.220	30.3
3. ICP質量分析法	66	1.00	0.281	28.0
4. ジェルゼリチン酸銀吸光光度法	1	0.839	-	-
5. その他 ICP発光分光分析法	1	1.74	-	-

(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 (危険率5%)。

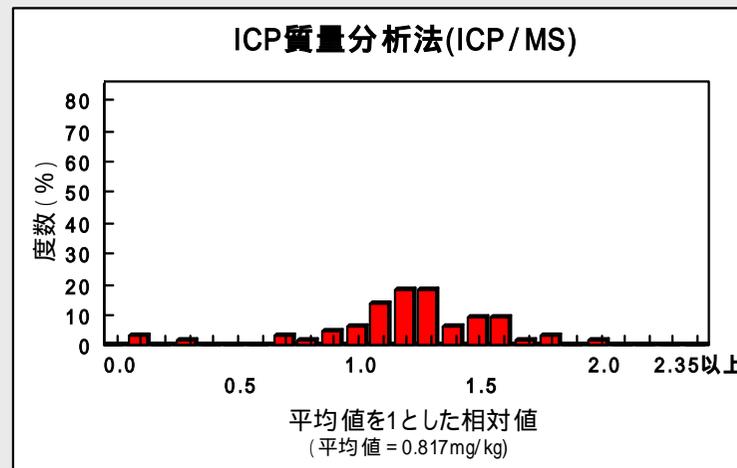
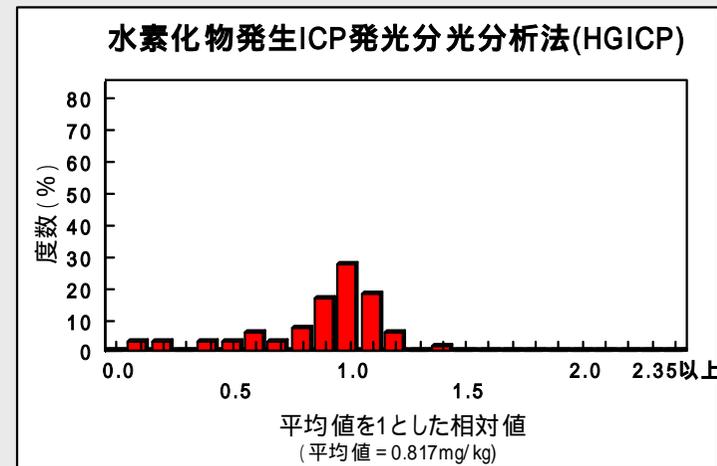
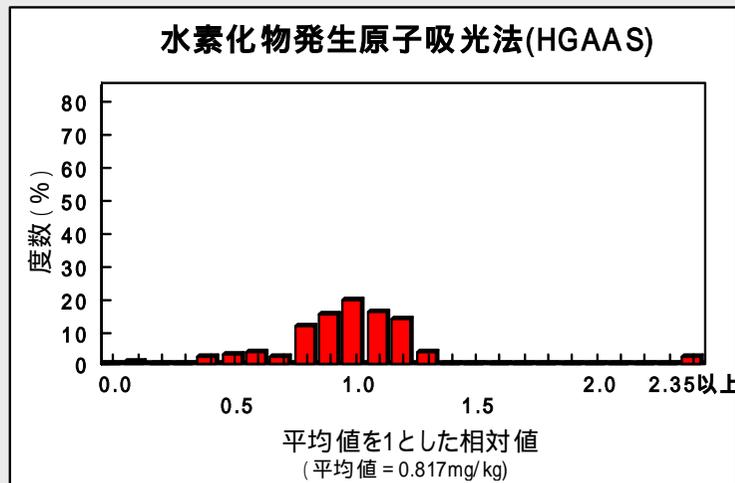
平均値 : 1と3、2と3

精度 : 1と3

分析方法に関する解析(As)

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(As) 分析結果全体のヒストグラム



分析方法に関する解析 (As)

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 (As) 水素化物発生法

予備還元等に用いた試薬	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
1. よう化カリウム	150	0.779	0.203	26.0
2. よう化カリウム、アスコルビン酸	14	0.791	0.195	24.7
3. よう化カリウム、塩化すず ()	1	0.825	-	-
4. なし (不明を含む)	5	0.543	0.330	60.8
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. よう化カリウム	62	0.734	0.217	29.6
2. よう化カリウム、アスコルビン酸	2	0.469	-	-
3. よう化カリウム、塩化すず ()	0	-	-	-
4. なし (不明を含む)	0	-	-	-

(注1) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に認められる (危険率5%)。

平均値：水素化物発生原子吸光法1と4

(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。

分析方法に関する解析(As)

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(As) ICP質量分析法

スペクトル干渉の低減又は補正等	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
質量分析計				
1.四重極	65	1.01	0.283	28.2
2.二重収束	0	-	-	-
コリジョン・リアクションセル				
1.行わない	3	0.888	0.767	86.4
2.行う	62	1.01	0.253	25.1
水素化物発生				
1.行わない	65	1.01	0.283	28.2
2.行う	0	-	-	-
補正式による補正				
1.行わない	63	1.02	0.272	26.8
2.行う	0	-	-	-

(注1) 偏り(平均値の差)の違いは認められないが、精度の違いは以下の水準間に認められる(危険率5%)。

精度: コリジョン・リアクションセル1と2

(注2) 検定については、同じスペクトル干渉の低減又は補正等の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(As)

年 度	試料	砒素濃度 (平均値)	室間精度 CV	備考 (前処理法等)
16	下水汚泥の焼却残さ	16.0 mg/kg	32.8%	底質調査方法
18	土壌	4.27 mg/kg	26.2%	底質調査方法
20	廃棄物(ばいじん)溶出液	0.0392 mg/L	13.3%	水による溶出液
24	土壌	0.817 mg/kg	31.2%	農用地土壌

分析実施上の留意点等 (As)

参加機関の主なコメント等

試料液の調製 (1mol/L塩酸による溶出液)

「Cd & Cu」と同様

(「Cd & Cu」の項を参照)

分析実施上の留意点等 (As)

参加機関の主なコメント等 検定の方法

水素化物発生法

- ・硫酸の白煙を十分に発生させ、硝酸の除去に留意する
- ・予備還元時間を長くする
- ・酸濃度を合わせる

ICP質量分析法

- ・内標準に留意する
例: Y、Bi、Ga、Scが試料中に含まれていた
Inを使用する
Rhを使用する
- ・多原子イオン(ArCl)の干渉に留意する

今後の課題等 (As)

水素化物発生法(水素化物発生原子吸光法HGAAS及び水素化物発生ICP発光分光分析法HGICP)とICP質量分析法(ICPMS)で大きく異なる平均値が得られ、この結果室間精度は31%と大きくなった。

どちらかの分析方法による回答(あるいは両方かもしれない)に偏りがあると考えられる。

水素化物発生法では分析値が低値側に偏る要因が、ICP質量分析法には高値側・低値側両方に偏りうる要因があり、どちらの回答が偏っているのか明確にすることはできなかった。

どちらの分析方法も適切に行われれば、精確な結果が得られると考えられる。

今後の課題等 (As)

HGAASとICPMSの偏り要因

- HGAAS(HGICP)
 - 前処理(硫酸分解)に採取する溶出液の量(Asとして0.1 ~ 1 μg): 多すぎると↓ (採取量は<5mL)
 - 予備還元(反応時間、還元剤組成、還元剤濃度): 不足すると↓
- ICPMS
 - スペクトル干渉(ArCl、CaCl、希土類の2価イオン: すべて↑)
 - 非スペクトル干渉(共存元素↓、炭素↑)

今後の課題等 (As)

ICPMSに見られた問題点

前処理 回答の大部分は、「硝酸を使用した処理」又は「前処理しない」であった

前処理に用いた酸等	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S. D. (mg/kg)	CV %
11. 硝酸、硫酸	14	0.876	0.330	37.6
17. 硝酸	19	1.04	0.335	32.4
20. なし (前処理しない)	30	1.04	0.217	20.9

測定

塩素等を多量に含む

多原子イオン ($Ar^{40}Cl^{36}$ $Ca^{40}Cl^{36}$ 等) のスペクトル干渉を補正又は低減

・ 補正する方法

Cl^{36} と Cl^{37} との同位体比が一定であること利用した補正式等 ×

・ 低減する方法

二重収束 (高分解能) 質量分析の使用 ×

コリジョン・リアクションセルの使用 ○

水素化物発生による導入 ×

× : 回答なかった (実施なし)

○ : ほとんどが実施していた (後記参照)

この結果は溶出液 (1M HCl) を硫酸白煙まで前処理して塩素を飛ばすと低い値となり、飛ばさないと高い値になっていることから、塩素によるスペクトル干渉がうまくコントロールできていないことを示す結果。コリジョン・リアクションガスの流量最適化、CaClの干渉見積もりと差引が必要。(cf 溶出液中Ca濃度: 1300 ppm)

今後の課題等 (As)

今後の検討(例)

- ・今年度の土壌試料による検討

水素化物発生法(HGAAS)とICP質量分析法(ICPMS)による慎重な分析を通して、この試料中の正確なAsの値を求めることで、どちらの分析方法が偏った回答をもたらしたか、調べる。

→ この結果は次ページ以降

- ・今後の砒素に関する調査(追跡調査)による検討

土壌試料(又は類似したマトリックスを持つ試料)が調査対象の場合、砒素を対象項目として調査する。

土壌試料で再度調査(追跡調査)することが望ましいが、本調査では各種の試料・項目を対象としており、直ちに土壌試料中のAsとしての対応は難しいと考えられる。

→ H25では底質試料中のAsを調査する予定

今年度の土壌試料による検討 (As)

- HGAAS

- 現JIS K 0102(2010)準拠

- 1M塩酸、KI、反応時間30分

- 新JIS K 0102(2013; 予定)準拠

- 2M塩酸、KI+アスコルビン酸、反応時間60分

- ICPMS

- リアクションセル(H_2 5mL/min)

- 標準添加法

- スペクトル干渉補正 ($CaCl$, $^{150}Nd^{2+}$, $^{150}Sm^{2+}$)

参考情報: 溶出液の共存元素濃度 (約)

Al 3900 ppm; Ca 1300 ppm; Fe 1100 ppm

Nd 2 ppm; Sm 0.04 ppm

今年度の土壌試料による検討 (As)

追加検討の結果 (mg/kg)

	現JIS HGAAS	新JIS HGAAS	ICPMS
追加検討	新JISよりも低 値となる (0.707 ± 0.076)	H24調査結果より も高値となる (0.897 ± 0.023)	H24調査結果よりも低値と なる (0.939 ± 0.018)
H24調査結果	0.774 ± 0.208		1.00 ± 0.281
備考 (課題等)	追加検討においても、HG法はICPMSより低い値となっている。 新JISで多くの回答が得られる調査が望まれる (H24での新JISに類 似する回答「KI + アスコルビン酸による予備還元」は少なかった)。		