

平成25年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

水質試料1及び底質試料 (重金属類の分析)

平成26年7月10日 東京
平成26年7月22日 福岡
平成26年7月30日 大阪

水質試料1

重金属類

カドミウム(Cd)

鉛(Pb)

砒素(As)

亜鉛(Zn)

底質試料

重金属類

砒素(As)

目次

I. 水質試料1(重金属類)

概要

II. 水質試料1

カドミウム、鉛及び亜鉛(Cd,Pb & Zn)の結果

III. 底質試料(重金属類:砒素)

概要

IV. 水質試料1、底質試料

砒素(As)の結果

I . 水質試料1 (重金屬類)

概要

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
カドミウム(Cd)
鉛(Pb)
亜鉛(Zn)
砒素(As)
- ・共通試料1
模擬水質試料1

試料

○模擬水質試料(共通試料)

- ・Cd標準液(Cd1000)、Pb標準液(Pb1000)、
As標準液(As1000)、Zn標準液(Zn1000)、
海水成分(NaCl、MgCl₂等)
硝酸
を超純水に溶かして調製
- ・500 mLポリエチレン瓶に約500 mLを入れたもの
- ・参加機関へは瓶を各2個送付

○分析試料

共通試料を水で10倍希釈して調製

濃度等は次ページ

試料

分析試料中の濃度（調製濃度）

項目等	試料中の濃度	備考
カドミウム	0.0025 mg/L	環境基準値 程度の濃度
鉛	0.0088 mg/L	
砒素	0.0075 mg/L	
亜鉛	0.015 mg/L	
塩化ナトリウム (NaCl)	2.35 g/L	海水の1/10 程度の濃度
塩化マグネシウム (MgCl ₂)	0.50 g/L	
硫酸ナトリウム (Na ₂ SO ₄)	0.39 g/L	
塩化カルシウム (CaCl ₂)	0.11 g/L	
塩化カリウム (KCl)	0.07 g/L	
炭酸水素ナトリウム (NaHCO ₃)	0.02 g/L	

分析方法(推奨方法)

「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号)に定める方法

分析方法	カドミウム	鉛	砒素	亜鉛
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	○	○		○
ICP発光分光分析法	○	○		○
水素化物発生ICP発光分光分析法			○	
ICP質量分析法	○	○	○	○

(注)○：水質環境基準告示の方法

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	%
カリウム	399	0	1	22	3(1)	26	6.5(6.3)
鉛	392	0	2	18	9(1)	29	7.4(6.9)
砒素	384	0	0	20	4(2)	24	6.3(6.3)
亜鉛	376	0	0	20	5(1)	25	6.6(6.6)

(注1) 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。

(注2) 室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

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/L)	上限値 (mg/L)	上限値 (%)	外れ値等棄却 後の平均値 (mg/L)
カドミウム	0.00117	0.00356	13.4	0.00237
鉛	0.00425	0.0130	13.5	0.00866
砒素	0.00410	0.0111	12.3	0.00762
亜鉛	0.00598	0.0244	16.1	0.0151

室間精度等

(室間精度等)

分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	設定値 (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %				
ナミド	前	398	0.0150	0.174	1160	0.000171	2.51	0.00240	0.0025
	後	373	0.00237	0.000310	13.1	0.00117	0.00349	0.00239	
鉛	前	390	0.0359	0.448	1250	0.000579	8.80	0.00872	0.0088
	後	363	0.00866	0.00109	12.6	0.00439	0.0126	0.00871	
砒素	前	384	0.0288	0.393	1360	0.00133	7.70	0.00767	0.0075
	後	360	0.00761	0.000925	12.1	0.00419	0.0103	0.00766	
亜鉛	前	376	0.0294	0.223	759	0.00091	4.32	0.0150	0.015
	後	351	0.0151	0.00237	15.7	0.00823	0.0238	0.0149	

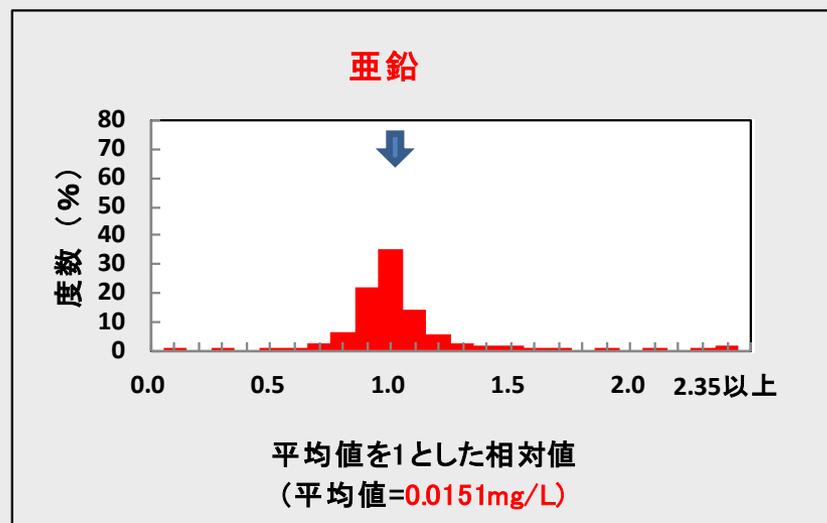
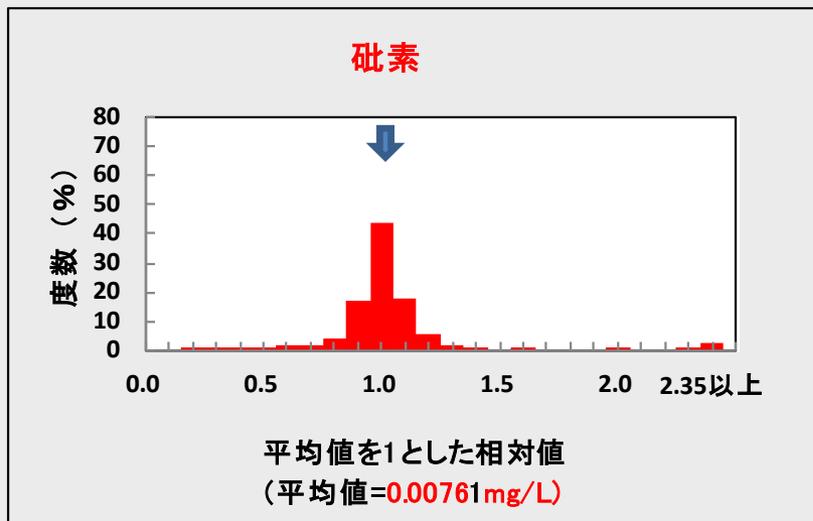
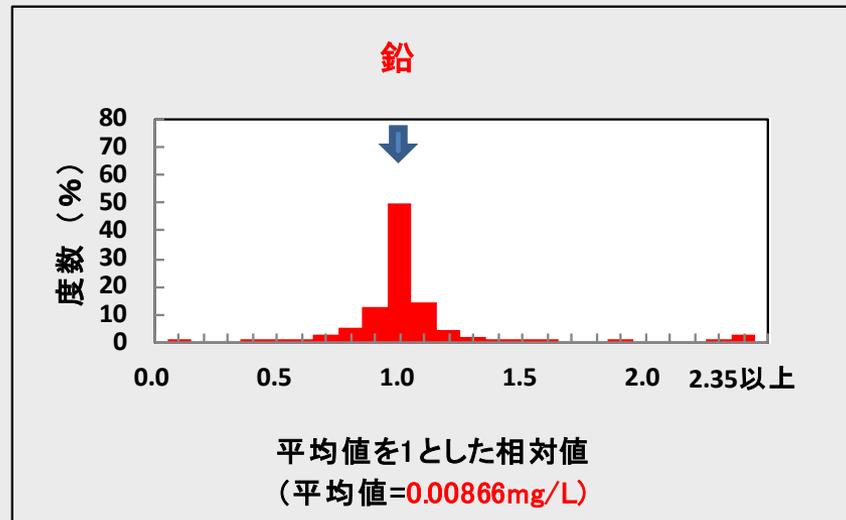
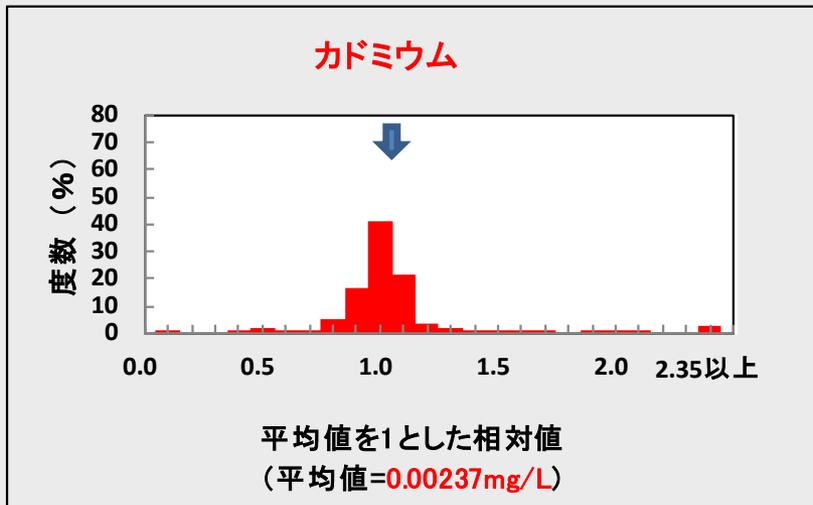
室内精度等

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/L)	CV %	最小値	最大値	中央値
カドミウム	後	3	373	0.0000880	3.7	0	12.8	1.4
鉛	後	3	363	0.000420	4.9	0	11.8	1.5
砒素	後	3	360	0.000286	3.8	0	11.4	1.3
亜鉛	後	3	351	0.000920	6.1	0	15.6	1.9

(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



↓ 設定値(調製濃度)

Ⅱ. 水質試料1

カドミウム、鉛及び亜鉛
(Cd,Pb & Zn)
の結果

分析方法(推奨方法)例 (Cd,Pb & Zn)

試料の適量



準備操作

(前処理)

- | | |
|---------------|-----------------|
| 1. 塩酸酸性で煮沸 | 2. 硝酸酸性で煮沸 |
| 3. 塩酸による分解 | 4. 硝酸による分解 |
| 5. 塩酸と硝酸による分解 | 6. 硝酸と過塩素酸による分解 |
| 7. 硝酸と硫酸による分解 | 8. 前処理を行わない |



(溶媒抽出等)

1. 溶媒抽出
2. イオン交換樹脂カラムによる分離
3. キレート樹脂 (ミノ二酢酸キレート樹脂等)
を用いた固相抽出による分離
4. 行わない



定容とする(試験溶液)



定量

(試験溶液を直接測定、試験溶液を希釈して測定)

(絶対検量線法、標準添加法、内標準法)

(原子吸光法(フレイム、電気加熱)、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法)

概略フロー(詳細は項目により異なる)

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. 電気加熱原子吸光法	59	0	0	1	6	3	10
2. ICP発光分光分析法	128	0	1	3	7	0(1)	11
3. ICP質量分析法	209	0	0	2	3	0	5
4. その他 フーラム原子吸光法	3	0	0	0	0	0	0
合計	399	0	1	6	16	3	26

(注)室内変動の()内は、Grubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

分析方法別回答数(Pb)

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度	
				小さな値	大きな値	大きな値	
1. フルム原子吸光法	19	0	0	0	0	1	1
2. 電気加熱原子吸光法	56	0	1	0	4	4	9
3. ICP発光分光分析法	113	0	1	1	6	2(1)	10
4. ICP質量分析法	204	0	0	2	5	2	9
5. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	392	0	2	3	15	9	29

(注)室内変動の()内は、Grubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

分析方法別回答数(Zn)

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	48	0	0	0	3	0	3
2. 電気加熱原子吸光法	3	0	0	2	0	0	2
3. ICP発光分光分析法	153	0	0	1	12	3(1)	16
4. ICP質量分析法	172	0	0	1	1	2	4
5. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	376	0	0	4	16	5	25

(注)室内変動の()内は、Grubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値の原因(Cd,Pb & Zn)

- ・マトリックスの影響と想定される外れ値が多い
マトリックスの分離せず、絶対検量線法(又はバックグラウンド補正しない)
原子吸光法、ICP発光分光分析法に多い
カドミウムでは影響があり、鉛、亜鉛の順に影響小さい
- ・その他
計算間違い、記載間違い等
亜鉛では、汚染と想定される外れ値も多い

要因別の解析 (Cd, Pb & Zn)

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*)

○ 室内測定精度 (CV%) 省略

○ 分析方法 次ページ以降に例示

- ・ 分析方法
- ・ 溶媒抽出等 (マトリックスの分離)
- ・ 定量方法

分析方法に関する解析 (Cd, Pb & Zn)

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)

○Cd ICP質量分析法の室間精度良い

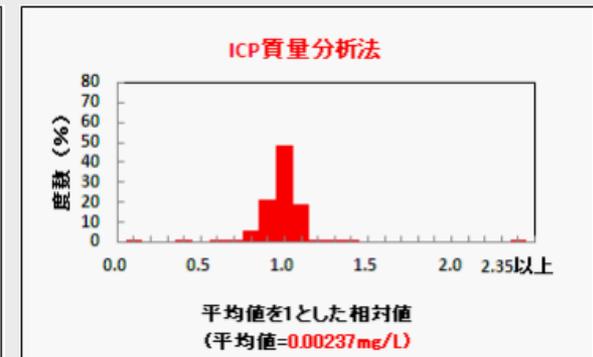
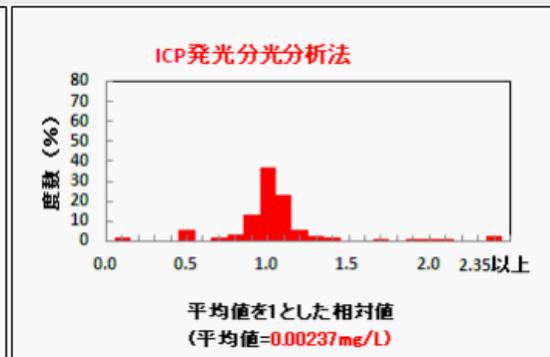
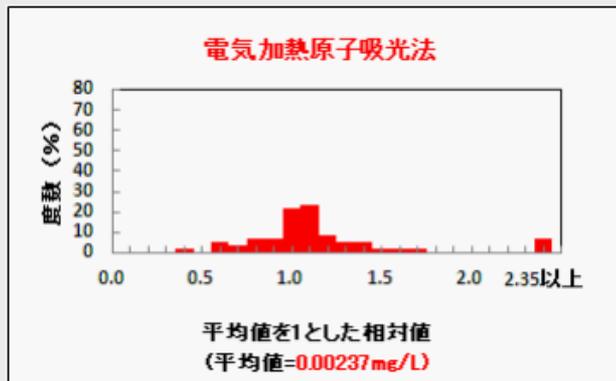
分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 電気加熱原子吸光法	49	0.00247	0.000441	17.8
2. ICP発光分光分析法	117	0.00236	0.000377	16.0
3. ICP質量分析法	204	0.00234	0.000212	9.1
4. その他 フーム原子吸光法	3	0.00249	0.0000815	3.3

(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 (危険率5%) 。

平均値 : 1と3

精度 : 1と3、2と3

ヒストグラムは外れ値を含む

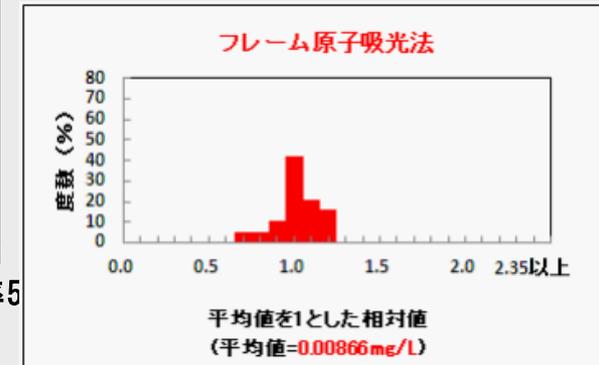


分析方法に関する解析 (Cd, Pb & Zn)

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)

○Pb

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	18	0.00892	0.00109	12.2
2. 電気加熱原子吸光法	47	0.00905	0.00160	17.7
3. ICP発光分光分析法	103	0.00843	0.00132	15.6
4. ICP質量分析法	195	0.00866	0.000720	8.3
5. その他	0	-	-	-

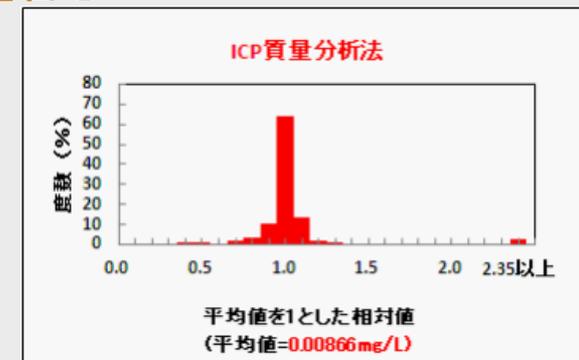
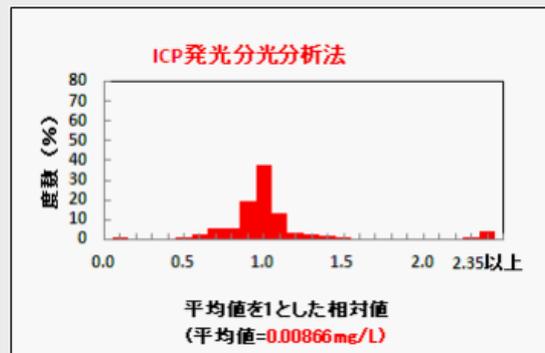
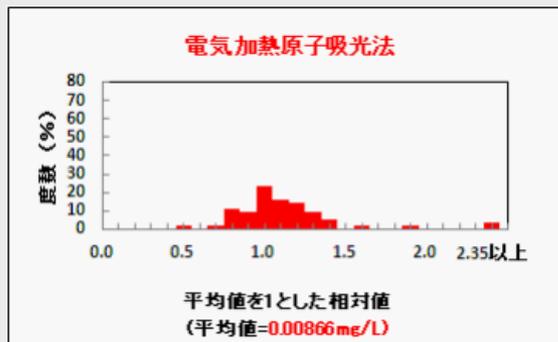


(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる (危険率5%)

平均値 : 2と3

精度 : 1と4、2と4、3と4

ヒストグラムは外れ値を含む



分析方法に関する解析 (Cd, Pb & Zn)

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)

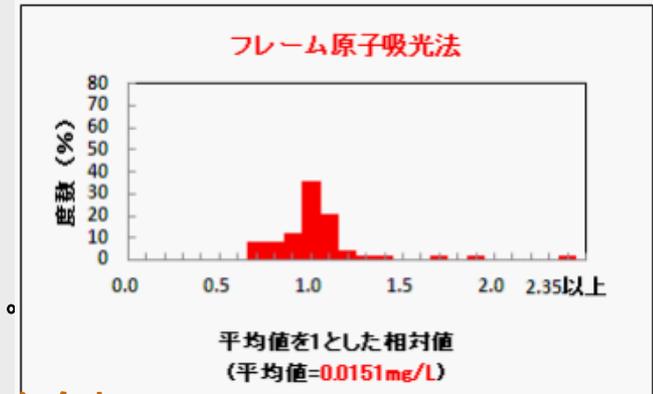
○Zn

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	45	0.0149	0.00230	15.4
2. 電気加熱原子吸光法	1	0.00930	-	-
3. ICP発光分光分析法	137	0.0158	0.00259	16.4
4. ICP質量分析法	168	0.0146	0.00201	13.8
5. その他	0	-	-	-

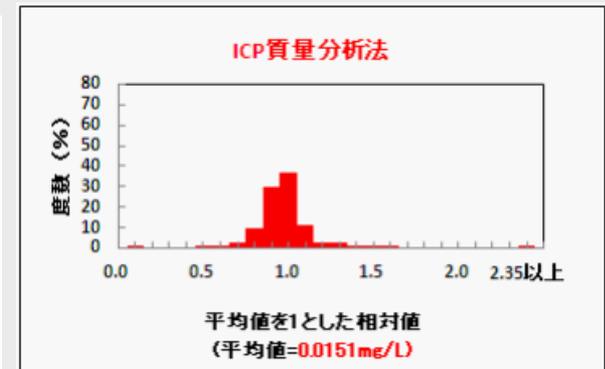
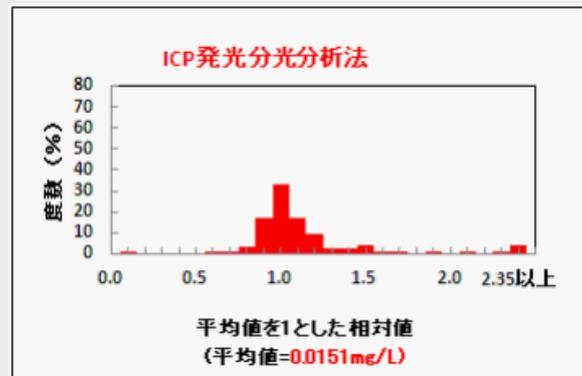
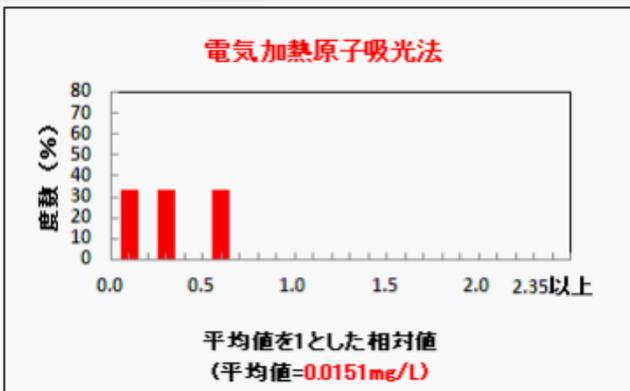
(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる (危険率5%)。

平均値 : 3と4

精度 : 3と4



ヒストグラムは外れ値を含む



分析方法に関する解析 (Cd, Pb & Zn)

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)

○Cdの例 マトリックスの分離を実施しないと低値(調製濃度は0.0025mg/L)

溶媒抽出等の方法 *	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
電気加熱原子吸光法				
1. 溶媒抽出	9	0.00253	0.000450	17.8
3. キレート樹脂による固相抽出	7	0.00257	0.000364	14.2
5. 実施しない	33	0.00243	0.000460	18.9
ICP発光分光分析法				
1. 溶媒抽出	36	0.00243	0.000282	11.6
3. キレート樹脂による固相抽出	27	0.00242	0.000300	12.4
5. 実施しない	54	0.00229	0.000453	19.8
ICP質量分析法				
1. 溶媒抽出	5	0.00247	0.000108	4.4
3. キレート樹脂による固相抽出	18	0.00239	0.000197	8.2
5. 実施しない	181	0.00233	0.000215	9.2

(注1) 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 (危険率5%)。

精度 : ICP発光分光分析法1と5

(注2) 検定は同じ方法間で行っている。

分析方法に関する解析 (Cd, Pb & Zn)

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)

○Cdの例 絶対検量線法は低値(調製濃度は0.0025mg/L)

定量方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
電気加熱原子吸光法				
1. 絶対検量線	21	0.00227	0.000428	18.8
2. 標準添加	28	0.00262	0.000396	15.1
3. 内標準	0	—	—	—
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	46	0.00234	0.000410	17.5
2. 標準添加	10	0.00253	0.000565	22.3
3. 内標準	61	0.00235	0.000310	13.2
ICP質量分析法				
1. 絶対検量線	4	0.00236	0.000381	16.2
2. 標準添加	8	0.00256	0.000211	8.3
3. 内標準	191	0.00233	0.000205	8.8

(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 (危険率5%)。

平均値 : 電気加熱原子吸光法1と2

精度 : ICP発光分光分析法2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(Cd,Pb & Zn)

区分	試料	項目	回答数	平均値 mg/L	室間精度		(調製 濃度) mg/L
					S. D. mg/L	CV%	
H17	模擬水質 NaCl 15mg/L	Cd	408	0.00271	0.000365	13.8	0.0028
		Pb	395	0.00981	0.00127	13.0	0.0096
		Zn	360	0.0265	0.00336	12.7	0.026
		As	353	0.00328	0.000630	19.6	0.0034
H25	模擬水質 海水の1/10 (NaCl 2.35g/L その他)	Cd	373	0.00237	0.000310	13.1	0.0025
		Pb	363	0.00866	0.00109	12.6	0.0088
		Zn	351	0.0151	0.00237	15.7	0.015
		As	360	0.00761	0.000925	12.1	0.0075

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(Cd,Pb & Zn)

○Cdの例

分析方法	H25			H17		
	回答数	平均値 mg/L	室間精度 CV %	回答数	平均値 mg/L	室間精度 CV %
1. 電気加熱原子吸光法	49	0.00247	17.8	111	0.00282	18.3
2. ICP発光分光分析法	117	0.00236	16.0	142	0.00262	12.4
3. ICP質量分析法	204	0.00234	9.1	126	0.00271	6.8
4. その他 フーム原子吸光法	3	0.00249	3.3	29	0.00268	12.4
備考(調製濃度)	0.025 mg/L			0.0028 mg/L		
備考(フーム原子吸光法)	水質環境基準の告示法でない 平成23年10月:基準値の見直し (0.01mg/Lから0.003mg/L)			水質環境基準の告示法		

分析実施上の留意点等 (Cd, Pb & Zn)

参加機関の主なコメント等

- ・汚染に注意する
作業環境、器具、前処理等で注意する
特に、亜鉛に注意する
- ・マトリックスの影響(塩濃度が濃いこと)に注意する
標準添加、マトリックスマッチング、内標準、希釈等に留意する
- ・検量線の作成に注意する
検量線用と試料の酸濃度、検量線の濃度範囲に留意する

Ⅲ. 底質試料 (重金屬類:砒素)

概要

調査対象

- ・高等精度管理調査
1～5回の測定(併行測定)
- ・分析対象項目
砒素(As)
- ・共通試料3
底質試料

試料

○海域で底質を採取

○試料の調製

50°C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

○100mLのポリエチレン製の瓶に約50g入れる

○参加機関へは瓶を各1個送付

分析方法（推奨方法）

底質試料であるが、「農用地土壌に係る測定方法」によって砒素を測定する。

農用地土壌試料中の砒素は平成24年度に調査した項目であり、その調査結果を踏まえ、マトリックスの類似する底質試料を用いて追跡調査として実施する。

【追跡調査の概要】

試料	項目	追跡調査の概要
底質試料	砒素	平成24年度の結果（農用地土壌試料での結果）は、水素化物発生法（水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生ICP発光分光分析法）とICP質量分析法の平均値が異なっていたが、その原因等は明らかでなかった。今年度は、マトリックスの類似する試料（又はマトリックスの多い試料）である底質試料で調査を行う。

分析方法(推奨方法)

(試料液の調製)

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°C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。

試料の適量 10.0 g
↓ ← 1 mol/L塩酸50mL (As)
連続振とう 30分間
↓
(ろ過) ろ紙(5B)
↓
ろ液 1mol/L塩酸溶出液

分析方法(推奨方法)

(検定の方法)

分析方法	砒素
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	○1
ICP質量分析法	○1
ジエチルジチオカルバミト酸銀吸光光度法	○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、棄却限界値と平均値

回答数

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
砒素	218	0	11	11	5.0 (5.0)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

() 内は統計的外れ値 (Grubbsの検定による外れ値) の棄却率を示す。

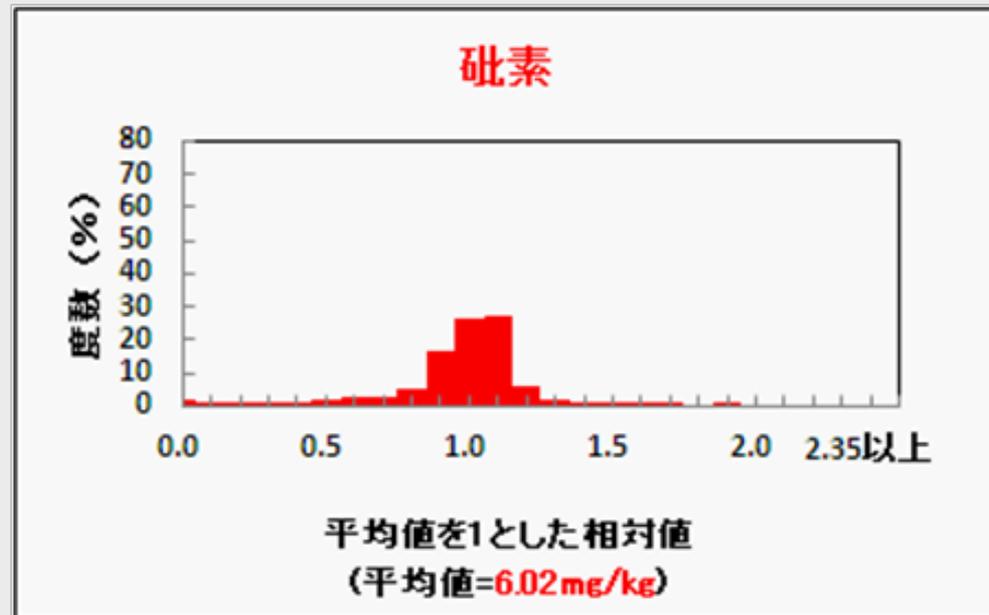
棄却限界値

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (mg/kg)	上限値 (mg/kg)	外れ値等棄却 後の平均値 (mg/kg)
砒素	2.24	9.80	6.02

空間精度等、ヒストグラム

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 %			
砒素	前	218	5.84	1.55	26.6	0.0180	11.3	6.11
	後	207	6.02	1.05	17.4	2.70	9.69	6.13

(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。



IV. 水質試料1、底質試料

砒素
(As)
の結果

分析方法別回答数(As)

(水質試料)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. 水素化物発生原子吸光法	164	0	0	2	9	3(1)	14
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	72	0	0	2	2	1	5
3. ICP質量分析法	148	0	0	2	3	0(1)	5
4. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	384	0	0	6	14	4	24

(注)室内変動の()内は、Grubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

(底質試料)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 水素化物発生原子吸光法	122	0	4	0	4
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	48	0	3	2	5
3. ICP質量分析法	45	0	2	0	2
4. ジェルソチアルハミド酸銀吸光光度法	1	0	0	0	0
5. その他 ICP発光分光分析法	2	0	0	0	0
合計	218	0	9	2	11

分析方法(推奨方法)例(As)

水素化物発生法の例：JIS K 0102の方法

底質試料は試料液の調製後の操作

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

予備還元

↓ ← 塩酸 3mL

(旧JIS) 塩酸(1+1) 3mL

↓ ← よう化カリウム溶液(200g/L) 2mL

↓ ← アスコルビン酸溶液(100g/L) 0.4mL

(旧JIS) 添加なし

放置 60分間

(旧JIS) 30分間

(試験溶液)

測定

↓ ← テラトリホウ酸ナトリウム溶液(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：旧JISと新JISが混在(旧JISの方が多かった)

分析方法(推奨方法)例(As)

ICP質量分析法の例：JIS K 0102の方法

底質試料は試料液の調製後の操作

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」

(水質試料)

前処理に用いた酸等	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
19. 硝酸	108	0.00790	0.000886	11.2
22. なし (前処理しない)	28	0.00763	0.000779	10.2

(底質試料)

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 %
21. 硝酸	24	6.30	0.978	15.5
23. なし (前処理しない)	18	5.91	1.22	20.6

分析方法(推奨方法)例(As)

ICP質量分析法の例 : JIS K 0102の方法

測定 (水質、底質とも類似している)

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 **回答は小数**

・ 低減する方法

二重収束 (高分解能) 質量分析の使用

回答なし

コリジョン・リアクションセルの使用

大部分の回答(底質ではすべて実施)

水素化物発生による導入 **回答なし**

外れ値の原因(As)

(水質試料)

- ・計算間違いが多い
- ・原因不明も多い

ただし、水素化物発生法で、小さい値として外れ値となった結果では予備還元をしなかったことが原因と想定される回答がみられた

(底質試料)

- ・水素化物発生法
 - 前処理又は予備還元を行っていない
 - 不適切な予備還元である(臭化カリウムを使用等)
- ・ICP質量分析法
 - 内標準元素の使用ミス?

底質試料については次ページを参照

外れ値の原因(As)

(底質試料)

分析方法	回答数	外れ値(Grubbs)		小さな値(水素化物発生法、他)の原因と回答数
		小さな値	大きな値	
1.水素化物発生原子吸光法	122	4	0	前処理なし(1)、予備還元なし(2) 不適切な予備還元(1)
2.水素化物発生ICP発光分光分析法	48	3	2	前処理なし(2)、不適切な予備還元(1)
3.ICP質量分析法	45	2	0	(内標準元素の使用ミス)
4.その他の方法	3	0	0	-
計	218	9	2	-

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)

○室内測定精度(CV%) 省略

○分析方法

・分析方法(水質試料では影響がみられたが、
底質試料では影響みられなかった) 次ページ以降に例示

・水素化物発生法
前処理 以降に例示

・ICP質量分析法
スペクトル干渉の低減又は補正方法
影響みられなかったが、参考(水質試料)として以降に例示

(参考)底質試料の試料液の調製方法(1mol/L塩酸による溶出)

農用地土壌汚染防止法の方法と異なった操作(例えば、試料量、溶媒量、振とう方法等)を行った例が見みられたが、分析結果についてとの関係は農用地土壌汚染防止法の方法との違いが見られなかった。

しかし、試料液の調製では、試料量10.0 g、溶媒量50.0 mL等のように規定されており、これらの基本的な条件は守る必要がある。

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)

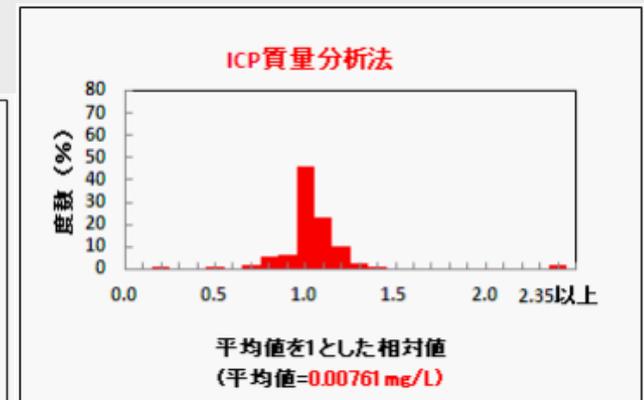
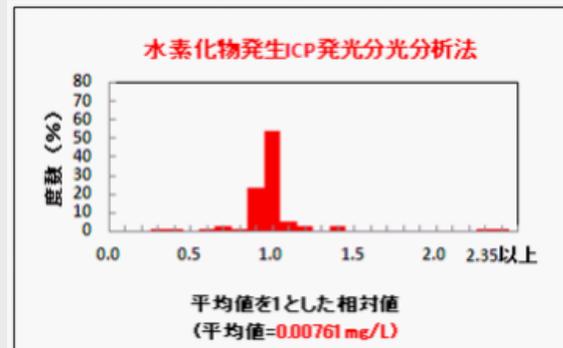
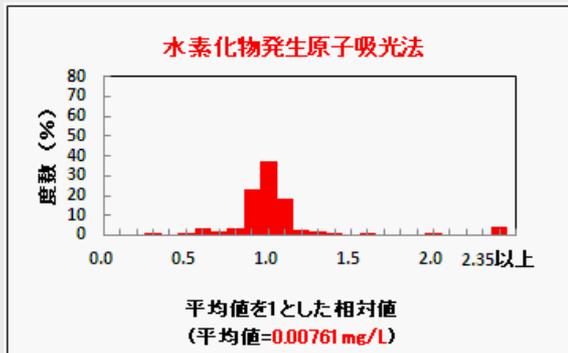
水質試料

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 水素化物発生原子吸光法	150	0.00744	0.000984	13.2
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	67	0.00746	0.000792	10.6
3. ICP質量分析法	143	0.00787	0.000864	11.0
4. その他	0	-	-	-

(注) 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: 1と3、2と3

ヒストグラムは外れ値を含む



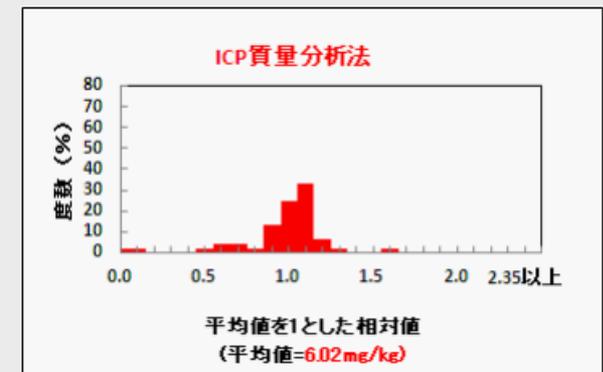
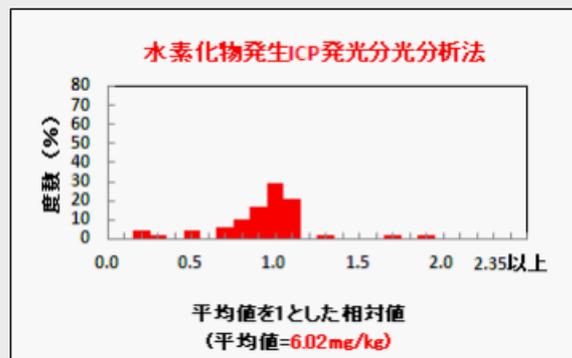
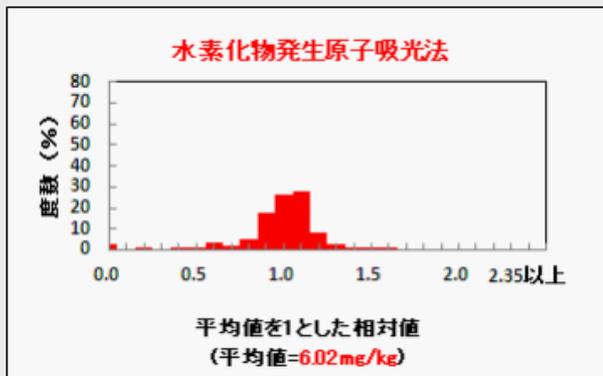
分析方法に関する解析(As)

外れ値等を棄却後の解析

底質試料

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	118	6.11	1.04	17.1
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	43	5.69	0.955	16.8
3. ICP質量分析法	43	6.08	1.14	18.7
4. シェルソチカルハミト酸銀吸光光度法	1	6.19	-	-
5. その他 ICP発光分光分析法	2	6.25	-	-

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



ヒストグラムは外れ値を含む

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)

H24農用地土壌試料

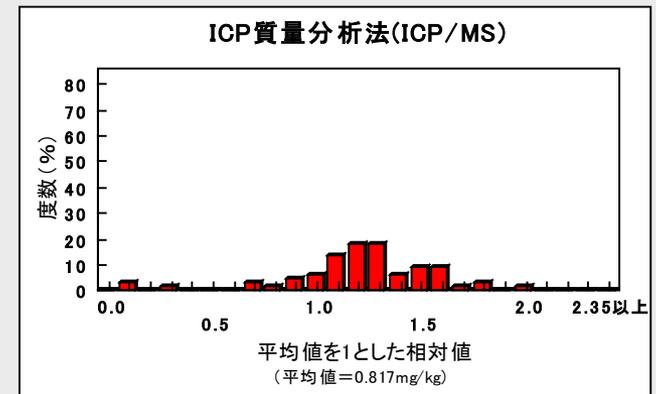
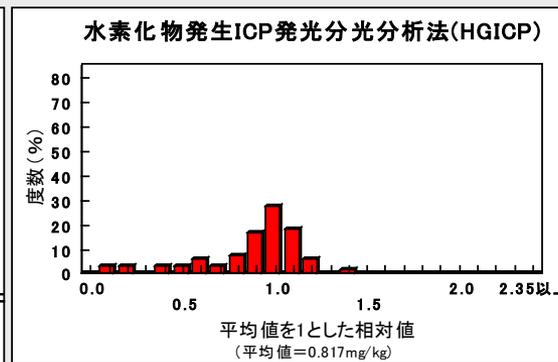
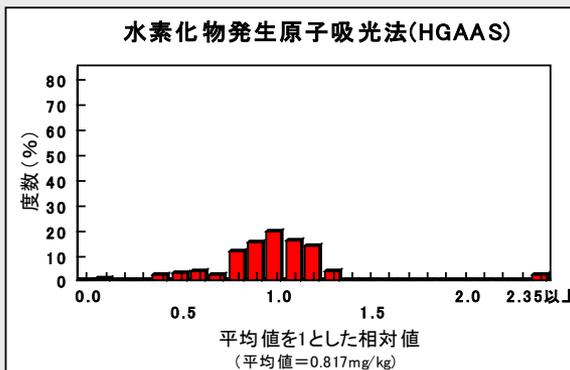
分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S. D. (mg/kg)	CV %
1. 水素化物発生原子吸光法	170	0.774	0.208	26.9
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	64	0.726	0.220	30.3
3. ICP質量分析法	66	1.00	0.281	28.0
4. シェルソチカルハミト酸銀吸光光度法	1	0.839	—	—
5. その他 ICP発光分光分析法	1	1.74	—	—

(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

ヒストグラムは外れ値を含む



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)

試料中の砒素濃度、塩化物イオン濃度とその比

試料	砒素(As) (mg/L)	塩化物イオン(Cl) (g/L)	AsとClの比 (mg-As/g-Cl)	備考
H25水質	0.0075	1.9	0.0039 (1.0とする)	試料中の濃度とその比
H25底質	1.2	35 (1 mol/L塩酸)	0.0343 (8.7)	溶出液中の濃度とその比
H24土壌	0.16	35 (1 mol/L塩酸)	0.0046 (1.2)	溶出液中の濃度とその比

(注) H25水質及びH24農用地土壌はICP質量分析法と水素化物発生法に違いがあった。

H25底質ではなかった。

AsとClの比については、H25水質及びH24農用地土壌の値は、H25底質の1/10である。

水素化物発生法 前処理 (As)

水質試料では前処理を行わないと低値の傾向である。
底質試料ではその傾向は見られなかったが、前処理を行っていない回答が多く、その実施は必要である。なお、行っていないと、小さい値の外れ値となる
(次の「**外れ値の原因**」を参照)

(水質試料)

分析方法 前処理の実施	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
1. 行う	139	0.00747	0.000995	13.3
2. 行わない	9	0.00708	0.000785	11.1
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. 行う	65	0.00748	0.000788	10.5
2. 行わない	2	0.00667	-	-

(底質試料)

分析方法 前処理の実施	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. 行う	79	6.06	1.00	16.6
2. 行わない	39	6.20	1.12	18.1
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. 行う	34	5.72	1.02	17.9
2. 行わない	9	5.60	0.02	12.0

水素化物発生法 前処理 (As)

前掲

外れ値の原因 (As)

(底質試料)

分析方法	回答数	外れ値(Grubbs)		小さな値(水素化物発生法、他)の原因と回答数
		小さな値	大きな値	
1.水素化物発生原子吸光法	122	4	0	前処理なし(1)、予備還元なし(2) 不適切な予備還元(1)
2.水素化物発生ICP発光分光分析法	48	3	2	前処理なし(2)、不適切な予備還元(1)
3.ICP質量分析法	45	2	0	(内標準元素の使用ミス)
4.その他の方法	3	0	0	-
計	218	9	2	-

前処理を行わない

予備還元を行わない又は不適切な予備還元である

→ 小さい値の外れ値の原因となる

ICP質量分析法 (As)

(参考)

水質試料

スペクトル干渉の低減 又は補正等	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
質量分析計				
1. 四重極	141	0.00785	0.000859	10.9
2. 二重収束	0	-	-	-
3. その他	0	-	-	-
コリジョン・リアクションセル				
1. 行わない	6	0.00749	0.00118	15.7
2. 行う	136	0.00788	0.000851	10.8
水素化物発生				
1. 行わない	136	0.00786	0.000870	11.1
2. 行う	0	-	-	-
補正式による補正				
1. 行わない	130	0.00791	0.000876	11.1
2. 行う	9	0.00719	0.000602	8.4

(注1) 精度の違いは認められないが、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：補正式による補正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。

ICP質量分析法 (As)

(参考)

外れ値等を棄却後の解析

水質試料

コリジョン・リアクション/ガス	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 行わない	6	0.00749	0.00118	15.7
2. 行う 2.1 ヘリウム ←下表参照	113	0.00788	0.000729	9.2
2.2 水素	11	0.00789	0.00142	17.9
2.3 メタン	4	0.00775	0.00203	26.2
2.6 ヘリウムと水素の混合ガス等	9	0.00781	0.000965	12.4

(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 : 2.1と2.2、2.1と2.3

コリジョン・リアクション/ガス /ヘリウムの流量 (mL/分)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
2. 行う				
2.1 ヘリウム 2.1.1 2未満	2	0.00800	-	-
2.1.2 2~4	7	0.00855	0.000570	6.7
2.1.3 4~6	79	0.00778	0.000591	7.6
2.1.4 6以上	6	0.00838	0.000484	5.5
2.1.5 不明	19	0.00788	0.00115	14.6

(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 (危険率5%)。

精度 : 2.1.2と2.1.3

平均値 : 2.1.3と2.1.5

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(As)

H 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
17	模擬水質	0.00328mg/L	19.6%	NaCl 15mg/L共存
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
25	模擬水質	0.00761mg/L	12.1%	人工海水の1/10 (NaCl 2.35g/L他共存)
	底質(海域)	6.02 mg/kg	17.4%	H24追跡調査(農用地土壌での分析)

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(As)

水質試料における比較

分析方法	H25			H17		
	回答数	平均値 mg/L	室間精度 CV %	回答数	平均値 mg/L	室間精度 CV %
1. 水素化物発生原子吸光法	150	0.00744	13.2	253	0.00331	19.8
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	67	0.00746	10.6	95	0.00318	18.6
3. ICP質量分析法	143	0.00787	11.0	10	0.00334	5.6
4. その他 電気加熱原子吸光法	0	-	-	2	0.00324	-
備考(調製濃度)	0.0075 mg/L			0.0034 mg/L		
備考(水質環境基準告示の方法でない)	電気加熱原子吸光法			ICP質量分析法 電気加熱原子吸光法		

分析実施上の留意点等(As)

参加機関の主なコメント

●分析実施上の留意点等

○水素化物発生法

- ・(前処理)硫酸の白煙を十分に発生させ、硝酸の除去に留意する
過マンガン酸カリウム溶液の添加(色の保持)に留意する
- ・(予備還元)時間を長くする(60分にする等)
- ・(測定)酸濃度を合わせる

○ICP質量分析法

- ・(測定)内標準に留意する
高マトリックスのため希釈する
多原子イオン(ArCl等)の干渉に留意する

●分析結果に影響した(想定された)点

留意点等と同様。

水素化物発生法では前処理、予備還元に関することが多く、
ICP質量分析法では測定に関することが多い

(参考)H24農用地土壌試料 ICPMSによる追加検討(As)

- ICPMSによる定量への影響
 - 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↑)
- ICPMSの追加検討条件
 - リアクションセル(H₂ 5mL/min)
 - 標準添加法
 - スペクトル干渉補正 (CaCl, ¹⁵⁰Nd²⁺, ¹⁵⁰Sm²⁺)

追加検討結果	0.939 ± 0.018 mg/kg
H24調査結果	1.00 ± 0.281 mg/kg

(参考)ICPMSによるNd及びSmの影響(As) H24農用地土壌試料、H25底質試料

- 調査部会一検討員による検討結果
(ICPMSによる測定結果)

試料	溶出液中の濃度 (mg/L)			試料中のAs濃度 (mg/kg)	
	砒素 As	ネオジム Nd	サマリウム Sm	補正なし	補正あり
H25底質	1.3	1.3	0.30	6.51	6.37
H24土壌	0.18	1.8	0.45	1.097	0.893

ArClやCaClについては、コリジョンセルを使用している