

スライド 1

(所要時間: 約12分)

**令和元年度環境測定分析
統一精度管理調査
底質試料**

総水銀(詳細項目)

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

1

ここでは令和元年度・環境測定分析・統一精度管理調査結果のうち、底質試料、総水銀の分析について説明します。

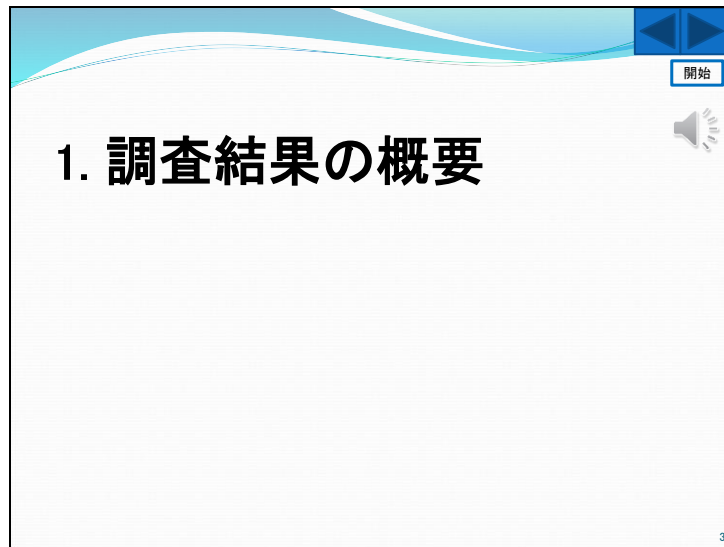


目次

● 1. 調査結果の概要	3
● 2. 分析方法	8
● 3. 外れ値の原因	12
● 4. 要因別の解析	14
● 5. 過去の結果との比較	23
● 6. まとめ・主な留意点	25

2

スライド 3



調査結果の概要について説明します。

1.1 調査対象

開始

- ・共通試料3：底質試料(本編3頁)
分析対象項目が測定可能な海底質を採取し、約50℃において乾燥後、夾雑物を除去した。その後、106μmのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化した。
- ・高等精度管理調査：測定回数1～5回(本編9頁)
- ・分析対象項目(本編3頁)
総水銀

1.2 試料(本編8頁)

成分名	設定濃度 (mg/kg)	暫定除去基準値 (ppm)
総水銀	含まれる濃度	25(河川及び湖沼)、C*(海域)

*：Cは次式により算出 $C = 0.18 \cdot (\Delta H / J) \cdot (1 / S)$ (ppm)
 ΔH = 平均潮差(m) J = 溶出率 S = 安全率

4

- ・共通資料3は海底質を乾燥、混合・均質化したものとなりました。
- ・共通資料3の調査は、高等精度管理調査としています。基本精度管理調査とは異なり、測定回数は1～5回です。
- ・分析対象項目は、総水銀を対象としました。設定濃度は、含まれる濃度としました。

1.3 回答数等(本編15、88頁)

開始

分析項目	回答数	棄却数			棄却率	
		ND	Grubbs	平均値の0.113 倍以下	計	%
総水銀	192	0	12	0	12	6.25

1.4 棄却限界と平均値(本編15頁)

分析項目	Grubbsの検定		外れ値等棄却後の 平均値(mg/kg)
	下限値(mg/kg)	上限値(mg/kg)	
総水銀	0.330	0.696	0.513

1.5 室間精度等(本編18、88頁)

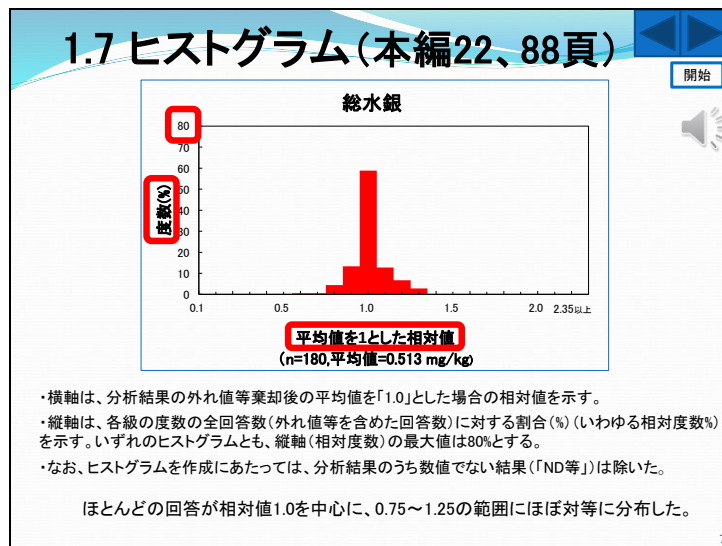
分析項目	棄却*	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				SD(mg/kg)	CV%			
総水銀	前	192	0.624	1.40	224	0.0614	19.5	0.506
	後	180	0.513	0.0512	9.99	0.332	0.689	0.506

- ・回答数は192で、外れ値などで棄却した回答数は12回答で、棄却率6.25%でした。
- ・棄却した回答の内訳は、Grubbsの方法による外れ値のみで、小さい値が8回答で、大きい値が4回答でした。
- ・外れ値等棄却後の回答については、分析の平均値は0.513 mg/kg、室間精度は9.99%でした。

1.6 分析法別回答数(本編26、91頁)

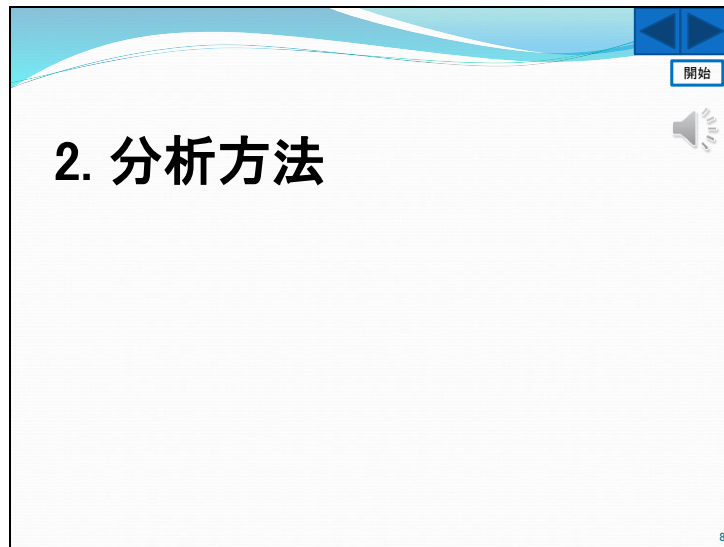
分析方法(前処理)	回答数	ND等	Grubbus		平均値の0.113倍以下	計
			小さい値	大きい値		
1.硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解	120	0	4	3	0	7
2.硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解	53	0	3	1	0	4
3.硝酸・塩化ナトリウム分解	0	0	0	0	0	0
4.硝酸・過塩素酸・硫酸分解	8	0	0	0	0	0
5.その他(1~4以外の前処理)	4	0	0	0	0	0
6.その他(1~5の湿式前処理を行わずに加熱気化原子吸光分析)	7	0	1	0	0	1

・分析方法の前処理法については、最も多い回答数は硫酸-硝酸-過マンガン酸カリウム分解(回答数率63%)で、次に硝酸-過マンガン酸カリウム還流分解(23%)で、この二つで回答数率は、90%とほとんどを占めました。



- ・横軸は、分析結果の外れ値等棄却後の平均値を「1.0」とした場合の相対値を示しています。
- ・縦軸は、各級の度数の全回答数(外れ値等を含めた回答数)に対する割合(いわゆる相対度数)を示します。いずれのヒストグラムとも、縦軸で示す相対度数の最大値は、80%とします。
- ・分析値のヒストグラムでは、ほとんどの回答が、相対値1.0を中心に、0.75～1.25の範囲にほぼ対等に分布しました。

スライド 8



つづいて、分析方法について説明します。

2.1 水銀分析マニュアルの分析フローチャート
(水銀分析マニュアル(10~16頁))

試料0.5 g(湿重量)以下

↓ ← 蒸留水1 mL、硝酸・過塩素酸(1+1)2 mL、硫酸5 mLを加え200-230°Cで30分間加熱分解

50 mLに定容

↓

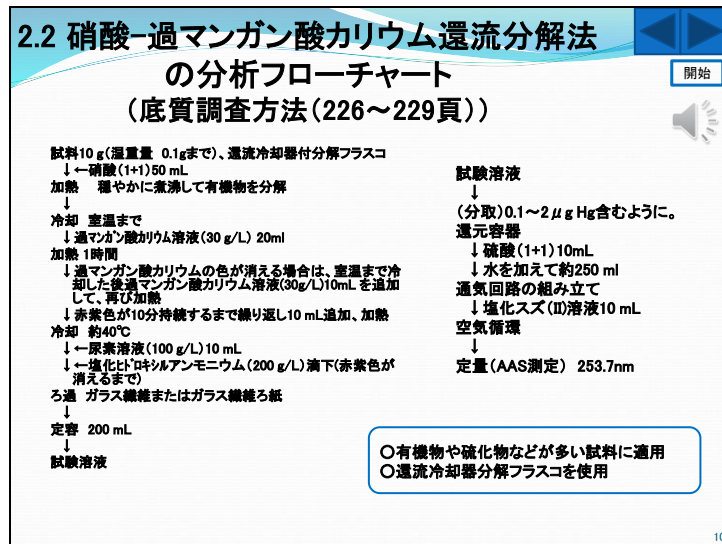
一定量(通常5 mL)

↓ +10%SnCl₂ 1ml

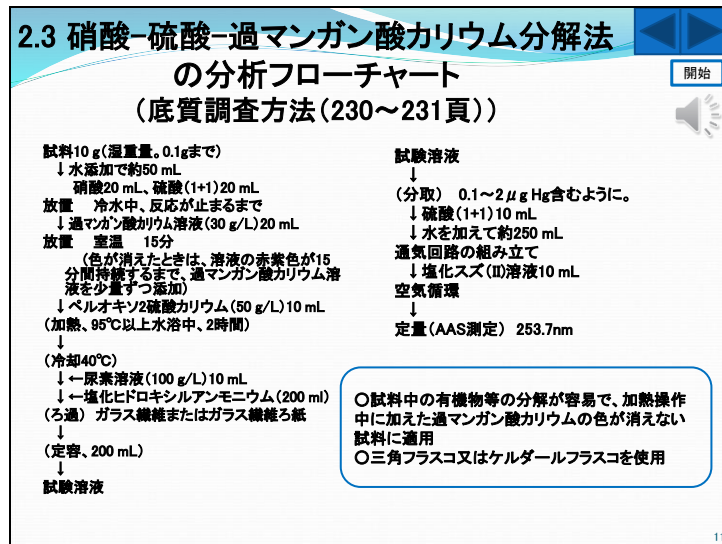
定量(AAS)

9

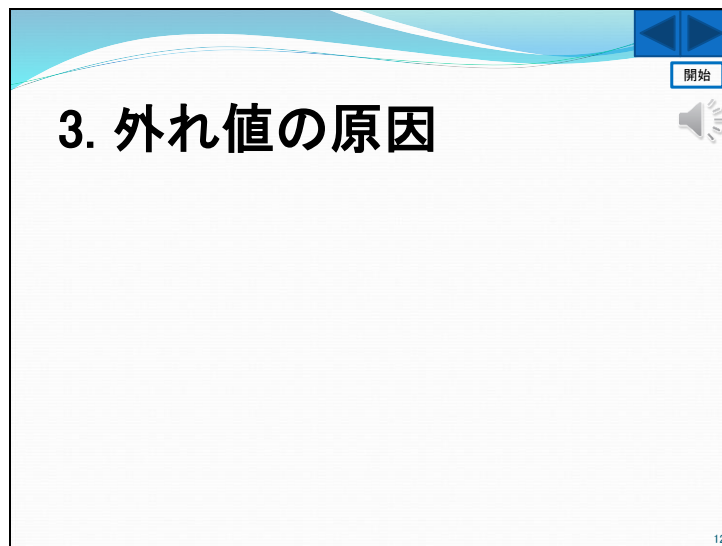
・水銀分析マニュアルの方法は、試料を硝酸・過塩素酸・硫酸で分解後、還元気化原子吸光法により測定します。



・硝酸-過マンガン酸カリウム還流分解法は、有機物や硫化物などが多い試料に適用します。還流冷却器付分解フラスコを用います



・硝酸-硫酸-過マンガン酸カリウム分解法は、試料中の有機物等の分解が容易で、加熱操作中に加えた、過マンガン酸カリウムの色が消えない試料に適用します。三角フラスコ又はケルダールフラスコを用います。



続いて、外れ値の原因について説明します。

3. 外れ値の主な原因(本編88～90頁)

開始

○主な棄却の原因には、濃度計算の誤りがあった。

- ・計算において特に留意すべき数値は、前処理後の試験溶液量(定容量)、水銀測定時の試料溶液の分取量と測定試料量、試料含水率と思われる。
- ・含水率については乾燥重量率と取り違えた回答もあった。
- ・水銀測定では水銀重量単位で定量することもあるが、濃度換算する計算も注意する必要がある。
- ・原子吸光の測定指示値の有効数字桁が2桁しかなく精度が悪くなったと思われる回答もあった。

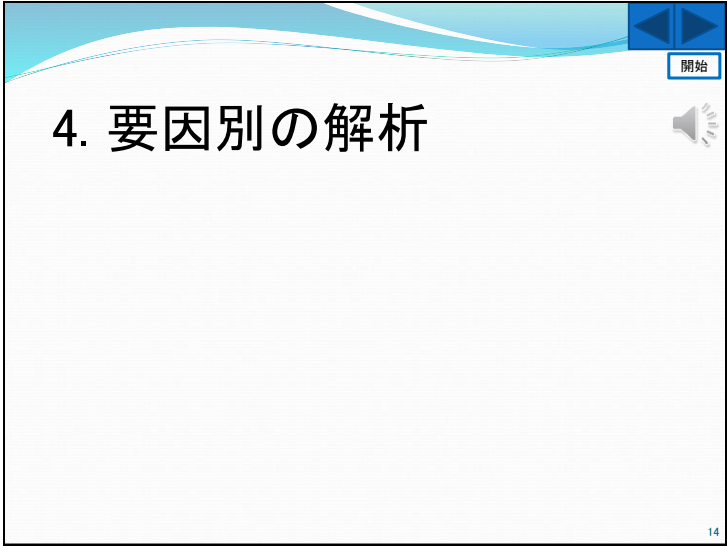
○小さい値で棄却された中では、分析方法検出下限値が高いため、定量性が不十分と考えられた回答もあった。

○水銀標準液の長期間保管も報告されているが、低濃度での保管は損失の可能性もあるため、水銀濃度の保存性を確認しておくと考えられる。

○加熱熱気化原子吸光法を選択した場合、試料条件および分析条件によっては高感度分析が可能となることもある。この場合は試料量が非常に少なくなるため、分析データの試料代表性を確認する必要があると思われる。

13

- ・おもな棄却の原因には、濃度計算の誤りがありました。
- ・計算において、特に留意すべき数値は、前処理後の試験溶液量(定容量)、水銀測定時の試料溶液の分取量と、測定試料量、試料含水率と思われます。
- ・水銀測定では、水銀重量単位で定量することもあります、濃度換算する計算も注意する必要があります。
- ・原子吸光の測定指示値の有効数字桁が、2桁しかなく、精度が悪くなったと思われる回答もありました。
- ・小さい値で棄却された中では、分析方法検出下限値が高いため、定量性が不十分と考えられた回答もありました。
- ・水銀標準液の、長期間保管も報告されていますが、低濃度での保管は損失の可能性もあるため、水銀濃度の保存性を確認しておくと考えられます。
- ・加熱気化原子吸光法を選択した場合、試料条件および分析条件によっては、高感度分析が可能となることもあります。この場合は試料量が非常に少なくなるため、分析データの試料代表性を確認する必要があると思われます。



4. 要因別の解析

開始

14

This is a presentation slide with a blue header bar. The main content is the title '4. 要因別の解析' (4. Analysis by Factor). In the top right corner, there is a '開始' (Start) button and a speaker icon. The slide number '14' is in the bottom right corner.

次に、要因別の解析について説明します。

4.1 要因別の解析-1

開始

○分析日数(本編91頁・資料編341頁)

分析日数(日)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.1未満	11	0.529	0.0709	13.4
2.1以上2未満	84	0.513	0.0627	12.2
3.2以上4未満	59	0.511	0.0334	6.55
4.4以上7未満	15	0.504	0.0328	6.51
5.7以上	10	0.518	0.0311	5.99

分析日数が2日未満では、2日以上の水準よりも室間精度CVが大きくなる傾向であった。

15

・分析日数では、2日未満は2日以上の水準よりも室間精度が大きくなる傾向が見られました。

4.2 要因別の解析-2

○前処理方法(本編91頁・資料編342頁)

前処理方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.硫酸-硝酸-過マンガン酸カリウム分解	113	0.512	0.0501	9.77
2.硝酸-過マンガン酸カリウム還流分解	49	0.524	0.0489	9.33
3.硝酸・塩化ナトリウム分解	0	—	—	—
4.硝酸・過塩素酸・硫酸分解	8	0.461	0.0723	15.7
5.その他(1~4以外の前処理)	4	0.494	0.0231	4.68
6.その他(1~5の前処理を行わずに加熱気化原子吸光分析)	6	0.518	0.0392	7.56

・前処理は、ほとんど(約90%)が硫酸-硝酸-過マンガン酸カリウム分解、硝酸-過マンガン酸カリウム還流分解法だった。
 ・前処理では、水準間に偏りや室間精度CVの違いは見られなかった。
 ・硝酸・過塩素酸・硫酸分解や、水準1~4以外の前処理、および加熱気化原子吸光分析(水準6.)は、室間精度CVにおいて他の水準との違いがあるものの、回答数が少なく、明確な傾向は見られなかった。

- ・前処理は、ほとんど(約90%)が硫酸-硝酸-過マンガン酸カリウム分解、硝酸-過マンガン酸カリウム還流分解法でした。
- ・前処理では、水準間に偏りや室間精度の違いは見られませんでした。
- ・硝酸・過塩素酸・硫酸分解や、水準1~4以外の前処理、および加熱気化原子吸光分析(水準6.)は、室間精度において、他の水準との違いがあるものの、回答数が少なく、明確な傾向は見られませんでした。

4.3 要因別の解析-3

○硝酸の添加量(前処理)(本編91頁・資料編343頁)

前処理-試薬の添加-硝酸添加量(mol)	回答数	平均値(mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.0.1未満	29	0.513	0.0668	13.0
2.0.1以上0.2未満	17	0.508	0.0323	6.36
3.0.2以上0.3未満	60	0.508	0.0483	9.49
4.0.3以上0.4未満	40	0.520	0.0436	8.38
5.0.4以上	7	0.564	0.0594	10.5

・回答数が少ないが0.4 mol以上の平均値がやや大きい。硝酸-過マンガン酸カリウム還流分解法の一部の回答の分析値が高値で平均値を上昇。
 ・硝酸の添加量が0.1 mol未満の場合、室間精度がやや大きい。そのほとんどが硝酸-硫酸-過マンガン酸カリウム分解法を選択。
 ・ただし、分解反応に影響する可能性がある底質試料量当たりの硝酸添加量の比率と分析値の関係は明確な傾向はみられなかった。

- ・硝酸の添加量が0.4 mol以上の場合の平均値がやや大きくなり、硝酸-過マンガン酸カリウム還流分解法の一部の回答の分析値が、高値で平均値を上昇させていました。
- ・硝酸の添加量が0.1 mol未満の場合、室間精度がやや大きく、そのほとんどが、硝酸-硫酸-過マンガン酸カリウム分解法を選択していました。
- ・分解反応に影響する可能性がある、底質試料量当たりの硝酸添加量の比率と分析値の関係に、明確な傾向は見られませんでした。

4.4 要因別の解析-4				
○硫酸、過マンガン酸カリウム、ペルオキシ二硫酸カリウムの添加量(前処理) (本編91頁・資料編344～347頁)				
試薬の添加-硫酸添加量 (mol)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.0.1未満	44	0.511	0.0589	11.5
2.0.1以上0.2未満	58	0.507	0.0449	8.85
3.0.2以上0.3未満	3	0.508	0.0191	3.77
4.0.3以上	10	0.524	0.0627	12.0
試薬の添加-過マンガン酸カリウム 溶液添加量 (g)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.0.3未満	32	0.514	0.0590	11.5
2.0.3以上0.6未満	20	0.526	0.0447	8.50
3.0.6以上0.9未満	65	0.517	0.0537	10.4
4.0.9以上	41	0.509	0.0397	7.80
試薬の添加-ペルオキシ二硫酸カリ ウム溶液添加量 (g)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.0.1未満	12	0.503	0.0394	7.84
2.0.1以上0.2未満	11	0.543	0.0745	13.7
3.0.2以上0.5未満	10	0.530	0.0427	8.05
4.0.5以上1未満	62	0.507	0.0482	9.51
5.1以上	3	0.501	0.0220	4.39

硫酸、過マンガン酸カリウムおよびペルオキシ二硫酸カリウムの添加量については、偏り(平均値の差)及び精度の大きな違いは水準間に見られなかった。

- ・硫酸、過マンガン酸カリウムおよびペルオキシ二硫酸カリウムの添加量については、偏り(平均値の差)及び精度の大きな違いは、水準間に見られませんでした。

4.5 要因別の解析-5				
○塩化スズ(Ⅱ)(10%)添加量、硫酸(1+1)添加量(測定) (本編91～92頁、資料編350～351頁)				
測定-試薬の添加-塩化スズ (Ⅱ)(10%)添加量(mL)	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.0.3未満	40	0.515	0.0535	10.4
2.0.3以上0.5未満	52	0.513	0.0418	8.14
3.0.5以上1未満	39	0.508	0.0449	8.84
4.1以上	39	0.514	0.0686	13.3

測定-試薬の添加-硫酸(1+1) 添加量(mL)	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.0.5未満	53	0.524	0.0618	11.8
2.0.5以上1未満	80	0.505	0.0395	7.81
3.1以上5未満	16	0.492	0.0590	12.0
4.5以上	16	0.537	0.0597	11.1

塩化スズ添加量において、室間精度CVは添加量0.3以上1 mL未満が小さかった。
また、硫酸添加量では、室間精度CVは0.5以上1 mL未満が小さくなった。
これらの水銀の気化反応条件に関わる添加試薬量が過不足なく適量であれば、室間精度は小さくなると思われる。

- ・塩化スズ添加量において、室間精度は添加量0.3以上1 mL未満が小さくなりました。
- ・硫酸添加量において、室間精度は0.5以上1 mL未満が小さくなりました。
- ・これらの水銀の気化反応条件に関わる添加試薬量が過不足なく適量であれば、室間精度は小さくなると思われます。

4.6 要因別の解析-6

○試料指示値/検量線最高濃度指示値(本編92頁・354頁)

試料指示値/検量線最高濃度指示値	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.0.3未満	25	0.511	0.0562	11.0
2.0.3以上0.5未満	46	0.507	0.0468	9.23
3.0.5以上1未満	99	0.520	0.0516	9.92
4.1以上	4	0.482	0.0649	13.5

○空試験の指示値/試料指示値(本編92頁・354頁)

空試験の指示値/試料指示値	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.0.0001未満	36	0.503	0.0436	8.67
2.0.0001以上0.002未満	38	0.521	0.0486	9.33
3.0.002以上0.01未満	27	0.506	0.0340	6.73
4.0.01以上0.02未満	44	0.504	0.0520	10.3
5.0.02以上	31	0.536	0.0676	12.6

・試料指示値/検量線最高濃度指示値は、大きな偏り及び精度の違いは水準間に見られなかったが、0.3未満で室間精度CVがやや大きく、1以上では平均値がやや小さくなり、定量性が低くなる傾向にある。

・また、空試験の指示値/試料指示値は、0.02以上では平均値や室間精度CVが大きくなった。空試験値の高さが問題となる場合には、雰囲気や器具・試薬に起因する水銀の汚染を制御する必要がある。

- ・試料指示値/検量線最高濃度指示値は、大きな偏り及び精度の違いは水準間に見られませんでした。0.3未満で室間精度CVがやや大きく、1以上では平均値がやや小さくなり、定量性が低くなる傾向がありました。
- ・また、空試験の指示値/試料指示値は、0.02以上では平均値や室間精度が大きくなりました。空試験値の高さが問題となる場合には、雰囲気や器具・試薬に起因する水銀の汚染を制御する必要があります。

4.7 要因別の解析-7

○装置検出下限値および分析法検出下限値(本編92頁・資料編356～357頁)

開始

装置検出下限値 (mg/kg)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. 0.0001未満	31	0.503	0.0391	7.78
2. 0.0001以上0.0005未満	27	0.533	0.0607	11.4
3. 0.0005以上0.002未満	24	0.529	0.0512	9.68
4. 0.002以上0.01未満	34	0.520	0.0554	10.7
5. 0.01以上	35	0.502	0.0410	8.16

分析法検出下限値 (mg/kg)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1. 0.0005未満	26	0.512	0.0396	7.73
2. 0.0005以上0.003未満	31	0.525	0.0521	9.92
3. 0.003以上0.01未満	19	0.528	0.0670	12.7
4. 0.01以上0.02未満	32	0.518	0.0483	9.31
5. 0.02以上	40	0.512	0.0490	9.58

・装置検出下限値、分析法検出下限値ともに、偏り及び室間精度の明確な違いは水準間に見られなかった。試料中の水銀濃度が分析法検出下限値および装置検出下限値と比較して高く、下限値およびその算出方法による影響が小さかったと思われる。

21

・装置検出下限値、分析法検出下限値ともに、偏り及び室間精度の明確な違いは水準間に見られませんでした。試料中の水銀濃度が分析法検出下限値および装置検出下限値と比較して高く、下限値および、その算出方法による影響が小さかったと思われる。

4.8 要因別の解析-8

○装置検出下限値の算出方法及び分析法検出下限値の算出方法
(本編92頁、資料編356～357頁)

[開始](#)

装置検出下限値の算出方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.底質調査方法に記載されている方法	47	0.528	0.0581	11.0
2.JIS K 0121(原子吸光分析通則)附属書に記載されている方法	18	0.514	0.0491	9.56
3.3σ法で計算	71	0.509	0.0496	9.73
4.その他	16	0.511	0.0313	6.12

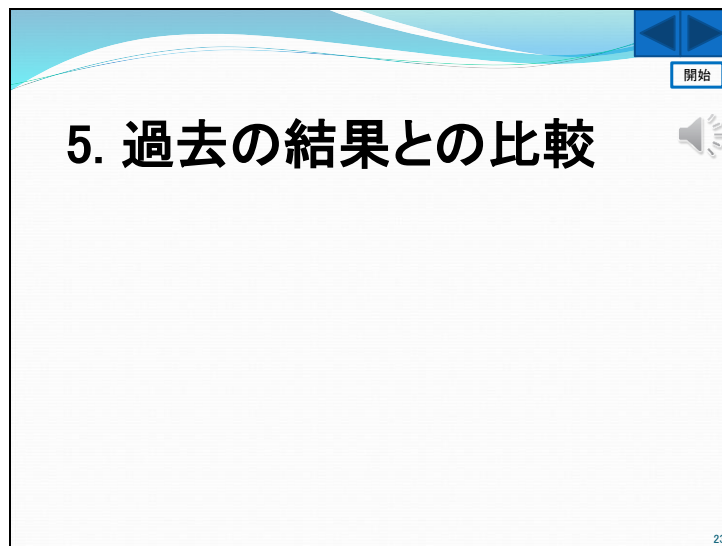
分析法検出下限値の算出方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV%
1.底質調査方法に記載されている方法	41	0.525	0.0584	11.1
2.JIS K 0102 66に記載されている数値から換算	26	0.524	0.0518	9.88
3.JIS K 0121(原子吸光分析通則)附属書に記載されている方法	12	0.525	0.0523	10.0
4.3σ法で計算	51	0.505	0.0448	8.87
5.その他	17	0.520	0.0361	6.95

・装置検出下限値の算出方法及び分析法検出下限値の算出方法においても、偏り及び室間精度の明確な違いは水準間に見られなかった。

・下限値の算出方法は、3σで計算したものが最多だった。

22

- ・装置検出下限値の算出方法及び、分析法検出下限値の算出方法においても、偏り及び室間精度の明確な違いは水準間に見られませんでした。
- ・下限値の算出方法は、3σで計算したものが最多でした。



次に、過去の結果との比較について、説明します。

5.過去の結果との比較(本編92～93頁)

開始

実施年度	試料	主な水銀源	棄却	回答数	平均値(注)	室間精度		棄却率 (%)
						SD(注)	CV%	
H12	模擬水質(硫酸酸性水溶液)	無機水銀イオン	前	393	0.00225	0.013	577.1	4.1
			後	377	0.000682	0.000107	15.8	
H14	土壌(火山灰土壌)	不明	前	328	0.618	5.9	954.8	6.4
			後	307	0.0483	0.0102	21.1	
H18	土壌(火山灰土壌)	不明	前	359	0.101	0.501	494	3.3
			後	347	0.0583	0.0118	20.2	
H30	底質試料	不明	前	72	0.489	0.182	37.2	9.0
			後	65	0.489	0.056	11.5	
	模擬排水	無機水銀イオン(0.001)及びアルキル水銀(0.0001)	前	356	0.0147	0.125	853	6.4
			後	333	0.0011	0.0000959	8.74	
R1	底質試料	不明	前	192	0.624	1.4	224	6.3
			後	180	0.513	0.0512	9.99	

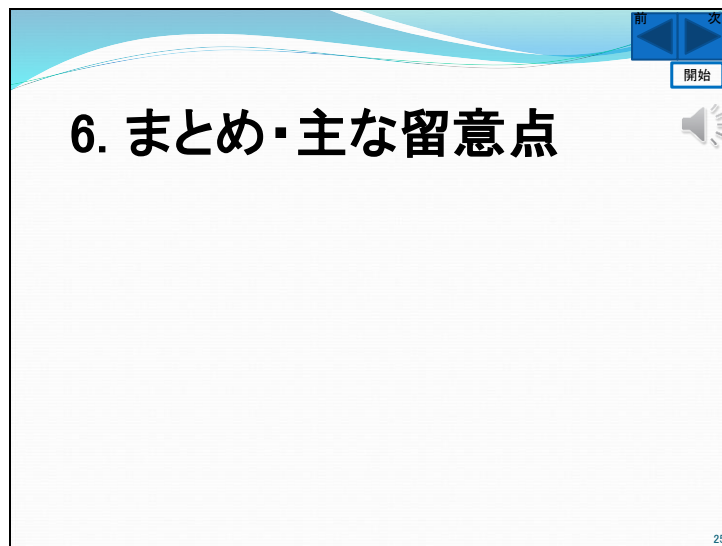
(注)水質試料はmg/L、土壌、底質試料はmg/kg

令和元年度の結果を平成30年度と比較すると、同種類の試料および同程度の濃度条件下において室間精度CVは小さくなり、外れ値による棄却率は低下した。令和元年度は前年度に比べ、やや良好な結果を得た。

また、平成14年度の土壌試料の調査と比較すると室間精度CVは小さくなった。令和元年度試料の水銀濃度が高いことの影響を考慮しても、分析技術の向上が窺えた。

24

- ・令和元年度の結果を平成30年度と比較すると、同種類の試料および同程度の濃度条件でしたが、やや良好な結果になりました（室間精度は小さく、外れ値による棄却率は低下）
- ・また、平成14年度の土壌試料の調査と比較すると、室間精度は小さくなりました。要因としては、令和元年度試料の水銀濃度が高いこと、分析装置・技術の向上の可能性が考えられます。



最後に、全体のまとめと、主な留意点について説明します。

6.まとめ・主な留意点 (本編93頁を加筆・編集)

開始

26

○外れ値の主要因として濃度計算の誤りが多かった。計算において特に留意すべき数値は、前処理後の試験溶液量(定容量)、水銀測定時の試料溶液の分取量と測定試料量、試料含水率と思われる。濃度換算する計算も注意する必要がある。

○水銀の気化反応条件に関わる添加試薬量が過不足なく適量であれば室間精度は小さくなると思われる。

○現在、加熱気化原子吸光法は底質調査方法には含まれておらず、試料の均質性・確実な加熱気化反応に留意する必要があるが、簡便操作で分析できる可能性があり、底質・土壌など環境固体試料への適用を検証することが望まれる。

- ・外れ値の主要因として、濃度計算の誤りが多く、特に留意すべき数値は、前処理後の定容量、水銀測定時の分取量と測定試料量、試料含水率と思われます。濃度換算する計算にも、注意が必要です。
- ・水銀の気化反応条件に関わる添加試薬量が適量であれば、室間精度は小さくなると思われます。
- ・加熱気化原子吸光法は、底質調査方法には含まれていませんが、簡便に分析できる可能性があり、底質・土壌など、環境固体試料への適用を検証することが望まれます。