

令和4年度環境測定分析 統一精度管理調査 土壌試料(含有試験)

- 1.カドミウム
- 2.鉛
- 3.砒素

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。

目次

- 1. 調査結果の概要 3
- 2. 個別の結果について
- 2. 0 検液の調製 11
- 2. 1 カドミウム 16
- 2. 2 鉛 24
- 2. 3 砒素 30
- 3. まとめ 41

1. 調査結果の概要

1.1 調査対象(本編3、7頁)

- ・共通試料2: 土壌試料(本編3頁)

土壌の処理施設において土壌を採取し、30°Cを超えない温度で風乾したもの。その後、100メッシュのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化したものを測定用試料とした。

- ・高等精度管理調査(本編7頁): 3回の室内併行測定

- ・分析対象項目(本編3頁)

- (1) カドミウム
- (2) 鉛
- (3) 砒素

1.2 試料(本編4頁)

区分		分析対象項目等	共通試料濃度 (添加量)	備考
共通試料2	土壌試料	カドミウム 鉛 砒素	含まれている濃度	

1.3 分析方法(本編5頁)

土壌試料(実施要領より抜粋)

環境省告示第19号(抽出操作を含める)に定める方法による。

1.3.1 検液(塩酸1 mol/Lの溶出液)の調製

1.3.2 溶出液中の金属等の分析

(JIS K 0102(カドミウムは55、鉛は54、砒素は61)による)

分析方法	カドミウム	鉛	砒素
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	○	○	
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法			○
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			○
ICP質量分析法	○	○	○

○:環境省告示第19号に定める方法

1.4 回答数等(本編12頁)

分析項目	回答数*1	棄却数*2					棄却率
		n≠3	ND等	Grubbs	室内精度*3	計	%*4
カドミウム	275	1	0	16	12(1)	28	10.2
鉛	272	1	0	13	3(1)	16	5.88
砒素	266	0	0	14	2(1)	15	5.64

*1:回答数には解析対象外としたn≠3を含む

*2:棄却数には解析対象外としたn≠3を含む

*3:()内はGrubbsの検定での棄却数を示す

*4:棄却率=(棄却数÷回答数)×100

1.5 棄却限界値と平均値（本編12頁）

分析項目	Grubbsの検定		室内精度	(参考)
	下限値 (mg/kg)	上限値 (mg/kg)	上限値 CV%	外れ値等棄却後の 平均値(mg/kg)
カドミウム	3.60	5.75	6.12	4.67
鉛	11.4	23.1	9.23	17.3
砒素	4.07	8.79	9.78	6.42

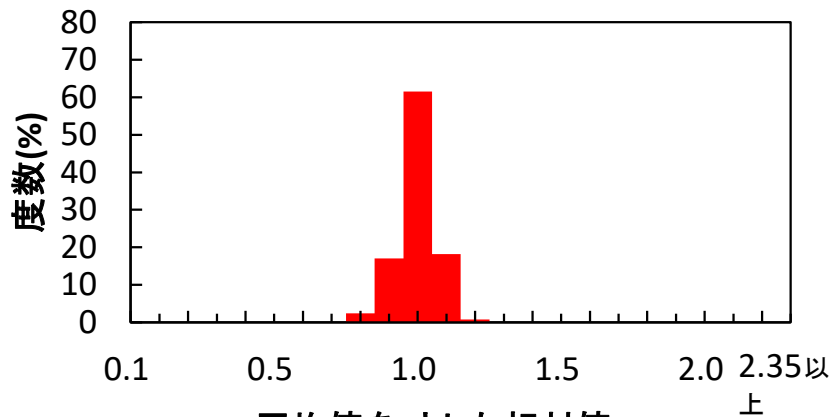
1.6 空間精度等（本編14頁）

分析項目	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)	添加濃度 (mg/kg)	含有量 基準値 (mg/kg)
			SD (mg/kg)	CV%					
カドミウム	247	4.67	0.286	6.12	3.60	5.52	4.70	-	45
鉛	256	17.3	1.60	9.23	11.9	22.6	17.5	-	150
砒素	251	6.42	0.628	9.78	4.15	8.58	6.48	-	150

Grubbsの検定及び統計的外れ値（室内精度）棄却後のもの。測定回数が基本精度管理調査として実施要領に定められた併行測定回数の3回に満たないものは含まない。

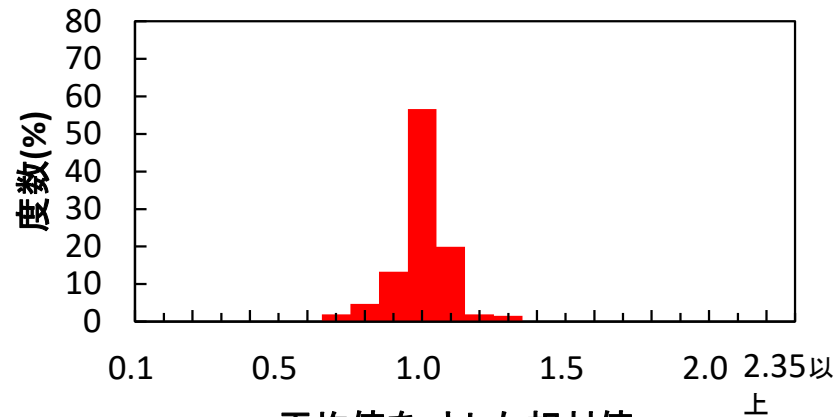
1.7 ヒストグラム(本編15頁)

カドミウム



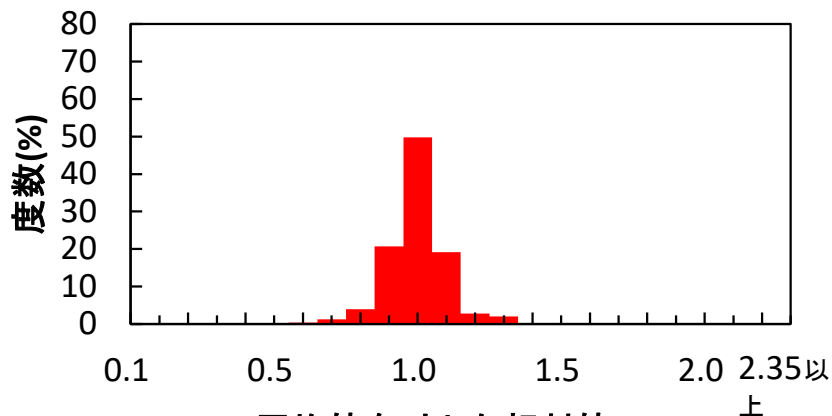
平均値を1とした相対値
(n=247, 平均値=4.67mg/kg)

鉛



平均値を1とした相対値
(n=256, 平均値=17.3(mg/kg))

砒素



平均値を1とした相対値
(n=251, 平均値=6.42mg/kg)

2. 個別の結果について

2.0 検液(塩酸1mol/Lの 溶出液)の調製

2.1 カドミウム

2.2 鉛

2.3 砒素

2.0.1 検液(塩酸1 mol/Lの溶出液)の調製のフロー (環境省告示第19号付表1)

【検液の作成】 (環境省告示第19号付表1)

検液(塩酸1 mol/Lの溶出液)の作成

試料の適量(約 a g)

← 1 mol/L塩酸 ($a \times 100/3$) mL

連続振とう

(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1mol/Lの溶出液)

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

振とう後の静置時間10~30 分程度

2.0.2 要因別の解析1(検液の調製)

○検液の調製(本編78、83、89頁)

・試料液の調製で一番多かった回答

要因	回答	規定
試料	6g以上7g未満	6g以上
溶媒量	200 mL以上300 mL未満	-
溶出容器容量	500 mL以上750 mL未満	-
試料と溶媒の重量容量比	3%	3%
溶媒と容器の容量比	1.5以上3未満	1.5以上

2.0.3 要因別の解析2(検液の調製)

○検液の調製-固体/液体比(鉛)(本編83頁)

鉛において、検液の固体/液体比は、環告19号では3%と指定されているが、それ以外の比で前処理した3回答で、平均値が小さくなった。
検液の固体/液体比を指定どおり3%にすることは重要である。

検液の調製-固体/液体比	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 3%	246	17.3	1.58	9.12
2. その他	3	15.5	1.67	10.8

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。
平均値の差:1と2

2.0.4 要因別の解析3(検液の調製)

○検液の調製-容器/液体-体積比(砒素)(本編89頁)

・室間精度CV:

1.5未満 < 1.5以上3未満 1.5未満 < 10以上

それぞれの水準間で有意差が見られた

その他検液の調整に関する要因について、分析結果に明確な影響は認めず

検液の調製-容器/液体-体積比	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 1.5未満	12	6.57	0.253	3.86
2. 1.5以上3未満	190	6.43	0.636	9.88
3. 3以上5未満	15	6.33	0.562	8.89
4. 5以上10未満	23	6.42	0.444	6.91
5. 10以上	5	6.72	1.00	14.9

(注)偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い:1と2、1と5

2. 個別の結果について

2.0 検液(塩酸1mol/Lの溶出液)の調製

2.1 カドミウム

2.2 鉛

2.3 砒素

2.1.1 カドミウムの分析方法及び分析フロー

- (1) フレーム原子吸光法 (JIS K 0102の55.1)
- (2) 電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102の55.2)
- (3) ICP発光分光分析法 (JIS K 0102の55.3)
- (4) ICP質量分析法 (JIS K 0102の55.4)

検液



前処理(酸分解 (JIS K 0102の5.5)

+ キレート溶媒抽出法 or キレート固相抽出法など)



定量 (試料を直接、または希釈して測定)

○フレーム-AAS::原子吸光を228.8 nmで測定

絶対検量線法

○電気加熱-AAS:原子吸光を228.8 nmで測定

標準添加法

○ICP-AES : 発光を214.4 nm(例)で測定

絶対検量線法、内標準法

○ICP-MS : カドミウムの質量数(111または114)で測定)

絶対検量線法、内標準法

2.1.2 外れ値の原因(カドミウム)(本編75~77頁)

○ N≠3 … 1回答

○ Grubbsで小さい値 … 12回答

- ・計算誤り … 8回答
- ・原因不明 … 4回答

○ Grubbsで大きい値 … 4回答

- ・原因不明 … 4回答

○ 室内精度大きな値 … 11回答

- ・直前に測定した試料の影響 … 2回答

2.1.3 要因別の解析1(カドミウム)(本編78頁)

○分析方法

- ・ICP発光分光分析法はICP質量分析法より平均値が小さく、室間精度CVが大きい
- ・ICP発光分光分析法で平均値が小さい傾向
→過去にも指摘されている。今後の課題である

分析方法等-分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. フレーム原子吸光法	31	4.72	0.284	6.01
2. 電気加熱原子吸光法	3	4.91	0.302	6.14
3. ICP発光分光分析法	68	4.58	0.341	7.44
4. ICP質量分析法	145	4.70	0.248	5.28

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

平均値の差:3と4 精度の違い:3と4

○ICP発光分光分析法

- ・バックグラウンド補正:行わない場合、行う場合よりも平均値が小さくなった
→一般に、バックグラウンド補正は必要であるので、行うべきである

ICP発光分光分析法-バックグラウンド補正	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 行う	60	4.61	0.332	7.20
2. 行わない	7	4.28	0.287	6.71

(注) 精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差:1と2

2.1.4 要因別の解析2(カドミウム)(本編78頁)

○ICP質量分析法

・質量数: 平均値 質量数(m/z)114 > 質量数(m/z)111

質量数(m/z)114への干渉成分 ... $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ と $^{114}\text{Sn}^+$

質量数(m/z)111への干渉成分 ... $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$

→ ^{98}Mo は ^{95}Mo より存在度が高く、スズは土壌中にカドミウムと同程度以上存在する場合が多い。質量数(m/z)114は正の干渉の影響が大きくなった可能性

※カドミウムを分析する場合、共存するモリブデンやスズの濃度を把握し、スペクトル干渉の程度を確認する必要あり

ICP質量分析法-質量数(m/z)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 111	141	4.69	0.244	5.20
2. 114	3	5.00	0.283	5.66

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。
平均値の差: 1と2

2.1.5 要因別の解析3(カドミウム)(本編78頁)

○ICP質量分析法

・内標準物質： 平均値 ロジウム > テルル

→テルルは共存する有機物(炭素)による増感効果があることが知られている

※テルルを内標準とすると、測定対象元素の濃度を過小評価する恐れあり

ICP質量分析法-内標準物質	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. インジウム	111	4.70	0.220	4.69
2. イットリウム	1	4.56	-	-
3. ロジウム	16	4.82	0.264	5.47
4. テルル	4	4.39	0.189	4.30
5. タリウム	7	4.55	0.255	5.60
6. その他	5	4.66	0.525	11.3
7. 使用しない	0	-	-	-

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

平均値の差: 3と4 精度の違い: 1と6

2.1.6 要因別の解析4(カドミウム)(本編78頁)

○定量方法

・定量方法： 平均値 標準添加法 > 絶対検量線法

・ICP発光分光分析法の平均値も、同様に絶対検量線法は低い
→絶対検量線法は共存成分の影響を受けやすい。特にICP発光分光分析法では、共存成分濃度が高いほど、濃度が過小評価

定量方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 絶対検量線法	48	4.62	0.344	7.45
2. 標準添加法	11	4.87	0.332	6.82
3. 内標準法	187	4.67	0.262	5.60

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。
平均値の差:1と2

定量方法-ICP発光分光分析法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 絶対検量線法	14	4.43	0.458	10.3
2. 標準添加法	5	4.84	0.199	4.12
3. 内標準法	49	4.60	0.297	6.45

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。
平均値の差:1と2

2.1.7 過去の結果との比較(カドミウム)(本編78～79頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

・過去の結果との比較

土壌または廃棄物(下水汚泥)中のカドミウムを対象とした調査と比較すると、R04年度は室間精度CVが最も小さく、よい結果が得られた

・分析方法について

H24年度 … ICP発光分光分析法、フレイム原子吸光法の順に多い

R04年度 … ICP質量分析法が過半数に増加

→ICP発光分光分析法が、フレイム原子吸光法及びICP質量分析法より値が小さいのは、H24年度も今回も共通の傾向であった

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD (mg/kg)	CV%
H14	土壌	284	0.183	0.00629	34.4
H16	廃棄物	414	5.00	0.619	12.4
H24	農地用土壌	363	1.42	0.192	13.5
R04	土壌	247	4.67	0.286	6.12

2. 個別の結果について

2.0 検液(塩酸1mol/Lの溶出液)の調製

2.1 カドミウム

2.2 鉛

2.3 砒素

2.2.1 鉛の分析方法及び分析フロー

- (1) フレーム原子吸光法 (JIS K 0102の54.1)
- (2) 電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102の54.2)
- (3) ICP発光分光分析法 (JIS K 0102の54.3)
- (4) ICP質量分析法 (JIS K 0102の54.4)

試料



前処理 (酸分解 + キレート溶媒抽出法 or キレート固相抽出法など)



定量 (試料を直接、または希釈して測定)

○フレーム-AAS::原子吸光を283.3 nmで測定

絶対検量線法

○電気加熱-AAS:原子吸光を283.3 nmで測定

標準添加法

○ICP-AES : 発光を220.351 nm(例)で測定

絶対検量線法、内標準法

○ICP-MS : 鉛の質量数(通常は208)で測定)

絶対検量線法、内標準法

2.2.2 外れ値の原因(鉛)(本編81～83頁)

○ N≠3 … 1回答

○ Grubbsで小さい値 … 8回答
・計算誤り … 8回答

○ Grubbsで大きい値 … 5回答
・原因不明 … 4回答
・コンタミネーション … 1回答

○ 室内精度大きな値 … 2回答
・機器または抽出操作不備 … 2回答

2.2.3 要因別の解析1(鉛)(本編83、84頁)

○分析方法

- ・ICP発光分光分析法はICP質量分析法、フレイム原子吸光法より平均値が小さく、室間精度CVが大きい
- ・ICP発光分光分析法で平均値が小さい傾向
→過去にも指摘されている。今後の課題である

分析方法等-分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. フレイム原子吸光法	30	17.6	1.16	6.61
2. 電気加熱原子吸光法	4	17.0	3.97	23.4
3. ICP発光分光分析法	71	16.3	1.77	10.9
4. ICP質量分析法	151	17.7	1.26	7.11

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
平均値の差: 1と3、3と4 精度の違い: 1と2、2と3、2と4、3と4

○ICP質量分析法

- ・装置メモリー低減対策: 平均値 **行わない** > **行う**
→試料導入流路の酸および超純水等の洗浄は、必要と考えられる

ICP質量分析法-装置メモリー低減対策の実施	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 行う	142	17.6	1.17	6.62
2. 行わない	8	18.9	1.47	7.79

(注) 精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。
平均値の差: 1と2

2.2.4 要因別の解析2(鉛)(本編84頁)

○定量方法

・試料応答値/検量線最高濃度応答値: 平均値

0.5以上1未満 > 0.1以上0.2未満および0.2以上0.5未満

・0.5以上1未満

→ 室間精度CVが小さいため、より信頼できると考えられる

・0.1以上0.2未満および0.2以上0.5未満

→ 検量線の低濃度領域に使用した標準液が汚染されていた場合、
検量線の切片を過大評価し、試料濃度を過小評価するおそれがある

試料応答値/検量線最高濃度応答値	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 0.1未満	34	17.1	1.75	10.3
2. 0.1以上0.2未満	27	16.8	1.80	10.8
3. 0.2以上0.5未満	108	17.0	1.53	9.03
4. 0.5以上1未満	76	17.9	1.25	6.99
5. 1以上	5	18.3	1.21	6.59

(注) 精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 2と4、3と4

2.2.5 過去の結果との比較(鉛)(本編84～85頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

・最近6回の調査の中では鉛濃度が2番目に低い試料
 室間精度CVは最も小さかった。全体的に、過去の結果と比較して良い結果が得られた

○R01年度との共通点

- ・ICP質量分析法が過半数を占め、ICP発光分光分析法が約30%、フレイム原子吸光法が約10%で、電気加熱原子吸光法が最も少ない
- ・平均値は、令和元年度も今回も、ICP発光分光分析法が最も低い

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
H14年度	土壌	405	116	16.6	14.4
H15年度	土壌	396	28.8	4.94	17.1
H16年度	廃棄物	429	164	32.6	19.9
H22年度	土壌	392	221	35.3	16.0
R01年度	土壌	316	9.32	0.868	9.31
R04年度	土壌	256	17.3	1.60	9.23

分析方法	R01外れ値棄却 前回答数	R01外れ値 棄却数	R01外れ値棄却後 平均(mg/kg)	R04外れ値棄却 前回答数	R04外れ値 棄却数	R04外れ値棄却後 平均(mg/kg)
フレイム原子吸光法	40(12%)	1	9.31	31(11%)	1	17.6
電気加熱原子吸光法	19(6%)	1	9.84	7(3%)	3	17.0
ICP発光分光分析法	104(31%)	12	8.92	78(29%)	7	16.3
ICP質量分析法	172(51%)	5	9.49	156(57%)	5	17.7

2. 個別の結果について

2.0 検液(塩酸1mol/Lの溶出液)の調製

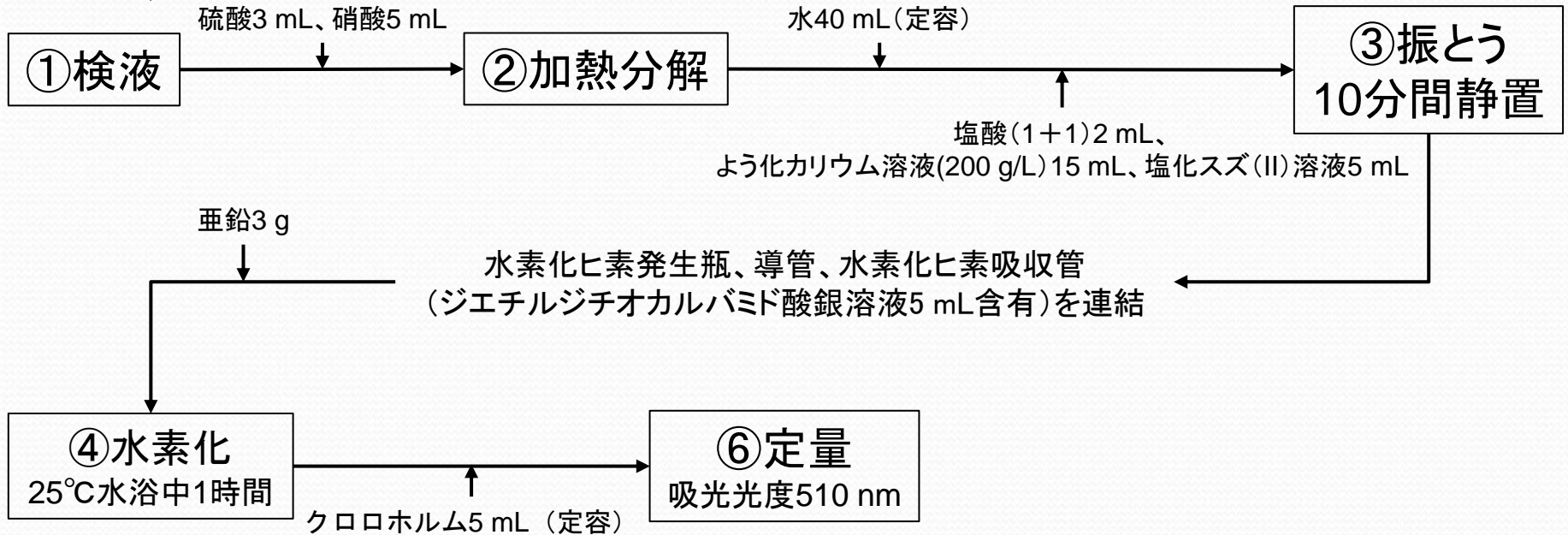
2.1 カドミウム

2.2 鉛

2.3 砒素

2.3.1 砒素の分析フロー1

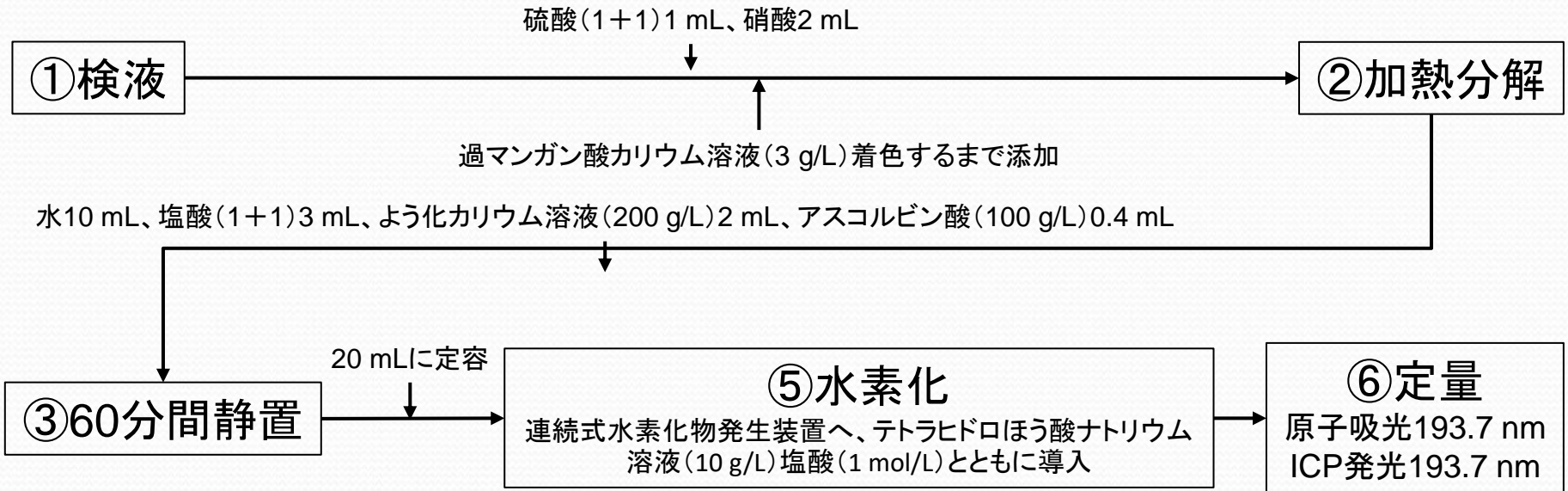
(1) ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法 (JIS K 0102の61.1)



2.3.2 砒素の分析フロー-2

(2) 水素化物発生原子吸光法 (JIS K 0102の61.2)

(3) 水素化物発生ICP発光分光分析法 (JIS K 0102の61.3)



2.3.3 砒素の分析フロー3

(4) ICP質量分析法 (JIS K 0102の61.4)

検液



前処理



定量 (通常は質量数75で測定)

(検液を直接測定、検液を希釈して測定)

(絶対検量線法、内標準法)

2.3.4 外れ値の原因(砒素)(本編86～88頁)

○Grubbsで小さい値 … 9回答

- ・計算誤り … 6回答
- ・内標準の適切な補正なし … 1回答

○Grubbsで大きい値 … 5回答

- ・計算誤り … 3回答
- ・検液の作製が不適切 … 1回答

○室内精度大きな値 … 1回答

- ・リアクションガスに水素を使用

2.3.5 要因別の解析1(砒素)(本編88頁)

○分析方法

・平均値:

ICP質量分析法 > 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

・室間精度CVはいずれも10%程度

・有意差は見られなかった

分析方法等-分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	0	-	-	-
2. 水素化物発生原子吸光法	76	6.32	0.619	9.80
3. 水素化物発生ICP発光分光分析法	38	6.36	0.574	9.03
4. ICP質量分析法	136	6.49	0.641	9.89
5. ICP発光分光分析法(水素化物分離なし)	1	7.22	-	-

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

2.3.6 要因別の解析2(砒素)(本編89頁)

○水素化物発生原子吸光法(バックグラウンド補正)

・空間精度CV: 偏光ゼーマン < 重水素ランプ

その他の要因について、分析結果に明確な影響は認めず

水素化物発生原子吸光法-バックグラウンド補正	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. 行わない	8	6.47	0.303	4.69
2. 重水素ランプ	35	6.15	0.704	11.4
3. 偏光ゼーマン	28	6.35	0.402	6.34
4. SR補正	0	-	-	-
5. その他	1	5.99	-	-

(注)偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い:2と3

2.3.7 要因別の解析3(砒素)(本編89頁)

○ICP質量分析法(コリジョン・リアクションセル-使用ガス)

・平均値: ヘリウム > 水素

・空間精度CV: ヘリウム-水素混合ガス > ヘリウム、水素

それぞれ有意差が見られた

ICP質量分析法-コリジョン・リアクションセル-使用ガス	回答数	平均値 (mg/kg)	空間精度 SD(mg/kg)	空間精度 CV%
1. ヘリウム	118	6.54	0.599	9.15
2. 水素	8	6.00	0.530	8.84
3. ヘリウム・水素混合ガス	8	6.12	1.06	17.4
4. 酸素	1	6.23	-	-

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

平均値の差: 1と2 精度の違い: 1と3

2.3.8 要因別の解析4(砒素)(本編89頁)

○ICP質量分析法(内標準物質)

・空間精度CV: イットリウム > ガリウム、インジウム

イットリウムは他の物質との有意差が見られた

ICP質量分析法-内標準物質	回答数	平均値 (mg/kg)	空間精度 SD(mg/kg)	空間精度 CV%
1. イットリウム	17	6.47	1.09	16.8
2. ガリウム	40	6.37	0.584	9.16
3. インジウム	43	6.56	0.537	8.18
4. ロジウム	19	6.59	0.562	8.53
5. ゲルマニウム	5	6.29	0.470	7.48
6. テルル	4	6.30	0.286	4.54
7. タリウム	4	6.77	0.688	10.2
8. その他	3	6.29	0.682	10.8
9. 使用しない	0	-	-	-

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と2、1と3

2.3.9 要因別の解析5(砒素)(本編90頁)

○定量方法等

・ILOD算出方法、MLOQ算出方法：室間精度CV

3σ法で計算、10σ法で計算した値は、他の水準と比較して大きい値となった

ILOD算出方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. JISK0121(原子吸光分析通則)附属書に記載されている方法	22	6.22	0.430	6.91
2. JISK0116(発光分光分析通則)に記載されている方法	14	6.36	0.261	4.10
3. JISK0133(誘導結合プラズマ質量分析通則)に記載されている方法	33	6.46	0.465	7.20
4. 3σ法で計算	109	6.43	0.749	11.7
5. その他	15	6.23	0.503	8.06

(注)偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い:1と4、2と4、3と4

MLOQ算出方法(JIS K 0133ではLOQ)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD(mg/kg)	室間精度 CV%
1. JISK0121(原子吸光分析通則)附属書に記載されている方法	22	6.26	0.463	7.40
2. JISK0116(発光分光分析通則)に記載されている方法	13	6.38	0.256	4.01
3. JISK0133(誘導結合プラズマ質量分析通則)に記載されている方法	32	6.46	0.474	7.33
4. 10σ法で計算	106	6.43	0.757	11.8
5. その他	17	6.38	0.545	8.54

(注)偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い:2と4、3と4

2.3.10 過去の結果との比較(砒素)(本編90頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

・H16年度(廃棄物)とH18年度(土壌)の室間精度CV

底質調査方法での含有量試験であり、硝酸・硫酸・過塩素酸を用いた加熱分解の前処理操作に起因するばらつきが大きいと考えられ、室間精度CVが30%程度と大きい

→H24年度(農用地土壌)、R01年度(土壌)及びR04年度(土壌)の調査は、いずれも塩酸抽出であり、検液作成に起因するばらつきは比較的小さいと考えられる

・H24年度(農用地土壌)の室間精度CV

濃度が1 mg/kg程度と低いため、ICP質量分析法における多原子イオン干渉(二価イオン干渉)の寄与が大きく、水素化物発生原子吸光法と水素化物発生ICP発光分光分析法で得られた分析値よりも平均値が2割程度大きくなり、室間精度CVが31.2%と非常に大きくなった

・R01年度(土壌)及びR04年度(土壌)の室間精度CV

濃度はそれぞれ4.97 mg/kg, 6.42 mg/kgであり、ICP質量分析法における多原子イオン干渉がほとんど問題とならず、いずれも室間精度CVが10%程度と良好な結果であった

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
				SD(mg/kg)	CV%
H16年度	廃棄物	389	16	5.24	32.8
H18年度	土壌	366	4.27	1.12	26.2
H24年度	農地用土壌	302	0.817	0.255	31.2
R01年度	土壌	319	4.97	0.515	10.3
R04年度	土壌	251	6.42	0.628	9.78

3. まとめ

3.1 まとめ1(本編92頁)

(a) 調査結果の概説

・カドミウム	…	275回答	棄却率:10.2%
・鉛	…	272回答	棄却率:5.88%
・砒素	…	266回答	棄却率:5.64%

棄却率はカドミウムが若干高いが、全体的に良好な結果であった

3.2 まとめ2(本編92頁)

(b) 検液の作成について

・共通試料1と共通試料2には大きな差異なし。検液の作成過程が分析結果に大きな影響を与えていないことが示唆された

→共通試料2は、100メッシュのふるいを通過した採取土壌を混合・均質化して調製されたものであること、抽出力の大きい1 mol/L塩酸を用いて分析対象成分を抽出したため、差異が小さかったと考えられる

項目	室間精度CV%		室内精度CV%	
	共通試料1	共通試料2	共通試料1	共通試料2
カドミウム	7.21	6.12	1.88	2.44
鉛	8.89	9.23	2.54	2.50
砒素	8.15	9.78	2.01	2.28

3.3 まとめ3(本編92、93頁)

(c)カドミウム及び鉛

- ・フレイム原子吸光法 (FAAS)
- ・電気加熱原子吸光法 (ETAAS)
- ・ICP発光分光分析法 (ICP-AES)
- ・ICP質量分析法 (ICP-MS)

カドミウム及び鉛は、ICP発光分光分析法の平均値が他の分析方法のものと比較して小さい値であり、特に鉛で顕著

カドミウム… ICP発光分光分析法 < ICP質量分析法

鉛… ICP発光分光分析法 < フレイム原子吸光法、ICP質量分析法

これらの水準間で有意な差

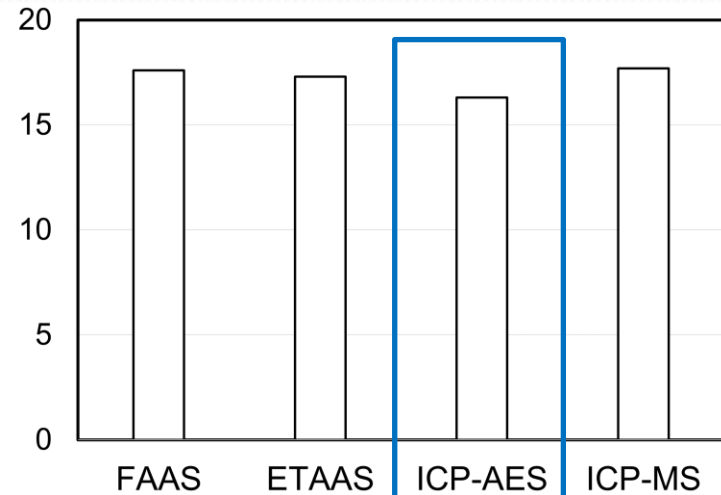
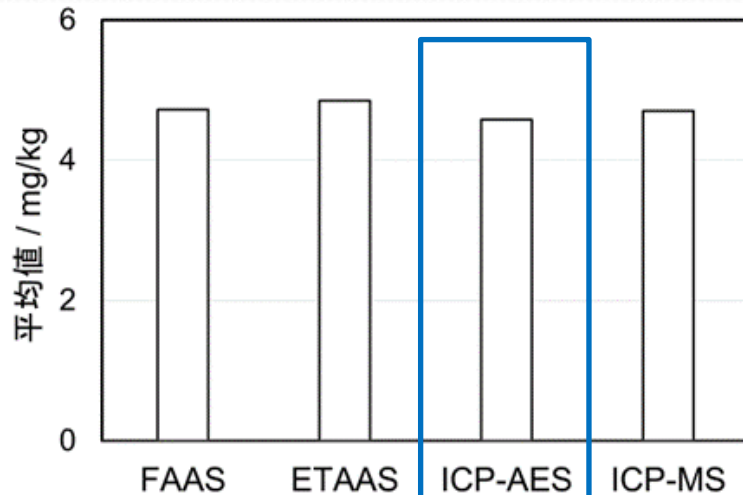


図2-2-2-4(1) 分析方法によるカドミウムと鉛の平均値の違い
(左図:カドミウム 右図:鉛)

3.4 まとめ4(本編92、93頁)

(c)カドミウム及び鉛

○ICP発光分光分析法(ICP-AES)

・共存成分による発光強度の減感が考えられる

→鉛の測定で用いる220.351 nmのイオン線は、他元素(波長)より共存成分による信号強度の減感効果が大きく、絶対検量線法や内標準法では測定値が小さい値となる傾向

・共通試料2は、土壌の1 mol/L塩酸抽出液

→酸濃度や夾雑成分の濃度が比較的高い

→特に鉛はICP発光分光分析法では感度が悪いため希釈率を比較的抑えて測定されることが多く、過去の調査でも平均値は他の分析方法と比較して小さい

※ICP発光分光分析法により夾雑成分濃度が高い試料の分析を精確に行うためには、標準添加法の適用、溶媒抽出による夾雑成分の分離・除去が有効

3.5 まとめ5(本編93頁)

(d) 砒素

◎砒素の分析法は水素化物発生法を利用する分析法とそれ以外に大別

○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

→酸分解処理と、測定装置に水素化物を導入するための予備還元操作の違いや有無による差異はみられなかった

○ICP質量分析法

大きな課題はスペクトル干渉。土壌1 mol/L塩酸抽出液中の砒素の測定(質量数(m/z) 75)においては、

$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 及び $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ の多原子イオン干渉

ネオジウム $^{150}\text{Nd}^{2+}$ 及びサマリウム $^{150}\text{Sm}^{2+}$ の二価イオン干渉

が問題

3.6 まとめ6(本編93頁)

(d) 砒素

○コリジョン・リアクションセルにおいてヘリウムガスを使用した場合

- ・多原子イオン干渉はほとんど問題とならないレベルまで低減可。
- ・二価イオン干渉の除去は原理的に不可能
- ・本年度の共通試料は、砒素の濃度に対しネオジウムとサマリウムの濃度が高くないため二価イオン干渉の寄与が小さく、ヘリウムを用いた場合にも測定値に影響がなかったと考えられる

○コリジョン・リアクションセルにおいて水素ガスを使用した場合

- ・二価イオン干渉は完全に除去可能
- ・多原子イオン干渉は若干除去効果が小さい
- ・水素ガスを使用すると砒素の感度が極端に低下するため注意。水素ガスを用いた回答では、砒素の測定値が小さくなる傾向がみられた。

○砒素濃度が1 mg/kg以下の場合、二価イオン干渉の寄与が大きくなるため、干渉補正係数の併用や化学分離によるネオジウム及びサマリウムの分離除去が必要となるので注意

3.7 まとめ7(本編94頁)

○総括・今後の課題

・共通試料2は、土壌試料の1 mol/L塩酸抽出液を分析対象として、カドミウム、鉛、砒素の3項目の分析を行ったところ、同項目の共通試料1の結果と比較し、塩酸抽出操作が分析値に与える影響が小さいことが分かった

→100メッシュのふるいを通過した部分のみを混合・均質化して調製されたものであることが主な要因の一つであると考えられる

→1 mol/L塩酸による溶出操作で酸可溶性成分がほとんど溶出可能だが、告示49号や告示18号試験で用いられる水溶出では水溶性成分のみが溶出されるために、ばらつきが大きくなると考えられる

○公定分析法で指定された方法と異なる条件で検液の作成を実施している機関が散見された。実試料の溶出試験において正しい評価が困難となる恐れがあるために、必ず指定の方法(試料量6 g以上、重量体積比3%、容器と溶媒の容量比1.5倍以上、など)を実施するように注意する

3.8 まとめ8(本編94頁)

○総括・今後の課題

・過去の調査結果でも指摘されていたICP発光分光分析法の測定値が小さくなる傾向について、本年度調査においても引き続き問題であることを確認

→ICP発光分光分析法は、夾雑物を高濃度に含む試料の分析には非常に有用であるが、精確な測定値を得るためには測定条件の最適化が必須であるため注意が必要

・ICP質量分析法については、特に砒素の分析においてコリジョン・リアクション技術の適切な利用が重要であることを確認

・環境試料中微量元素の分析を精確に実施するためには、分析対象物質や測定対象元素に応じた装置の最適化が必要

→内標準元素の選択、プラズマ条件、測定に用いる波長や質量数(m/z)、スペクトル干渉への対策法の選択 ⇒ 分析値の信頼性に大きな影響

→実試料分析の際には定性分析の結果を活用、認証標準物質や模擬試料を用いた詳細な事前検討の実施を強く推奨