

令和5年度環境測定分析 統一精度管理調査

土壌試料(溶出試験) (一般項目等の分析)

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. 概要	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	3
2. 検液の作成	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	9
3. ふっ素	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	16
4. 砒素	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	28
5. 総括・今後の課題	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	41
6. 質問と回答	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	43

1. 概要

調査対象(本編3～7頁)

- **共通試料2: 土壌試料**(本編3頁、4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じた部分を集め、さらに混合・均質化したものを測定用試料とした。

区分		分析対象項目等	共通試料濃度 (添加量)
共通試料2	土壌試料	ふっ素 砒素	含まれている濃度

- **基本精度管理調査**(本編7頁)

3回の室内併行測定

- **分析対象項目**(本編3頁)

- (1) ふっ素
- (2) 砒素

分析方法(本編5頁)

- **土壌試料(溶出試験)**

環境庁告示第46号(抽出操作を含める)に定める方法による。

分析方法	ふっ素	砒素
ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	○	
イオンクロマトグラフ法	○	
流れ分析法	○	
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		○

○: 環境庁告示第46号に定める方法

(ふっ素についてはJIS K0102(2019 追補) 34.1.1 備考1.(小型蒸留装置を用いる蒸留操作)に定める方法を選択することも可とした)

回答数等 (本編11頁)

分析項目	回答数*1	棄却数*1					棄却率
		n≠3	ND等	Grubbs	室内精度*2	計	%*3
ふっ素	272	1	0	10	9(4)	16	5.9
砒素	283	1	1	7	5(1)	13	4.6

*1: 回答数及び棄却数には解析対象外としたN≠3及びND等を含む。

*2: ()内はGrubbsの検定においても棄却された数を示す。

*3: 棄却率=(棄却数÷回答数)×100。

- 棄却率はふっ素が若干高いが、室内精度CV等(説明会資料7頁)には大きな問題がなく、全体的に良好な結果であった。

棄却限界値と平均値 (本編11頁)

分析項目	Grubbsの検定		室内精度	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 CV%	外れ値等棄却後の 平均値(mg/L)
ふっ素	0.338	0.615	7.86	0.477
砒素	0.00138	0.00393	12.9	0.00266

空間精度等 (本編12頁)

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	空間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	添加濃度 (mg/L)	基準値 (mg/L)
			SD (mg/L)	CV%					
ふっ素	256	0.477	0.0375	7.86	0.357	0.582	0.484	-	0.8
砒素	270	0.00266	0.000343	12.9	0.00159	0.00379	0.00268	-	0.01

Grubbsの検定及び統計的外れ値(室内精度)棄却後のもの。

分析結果が「ND等」であるもの及び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。

室内精度等 (本編13頁)

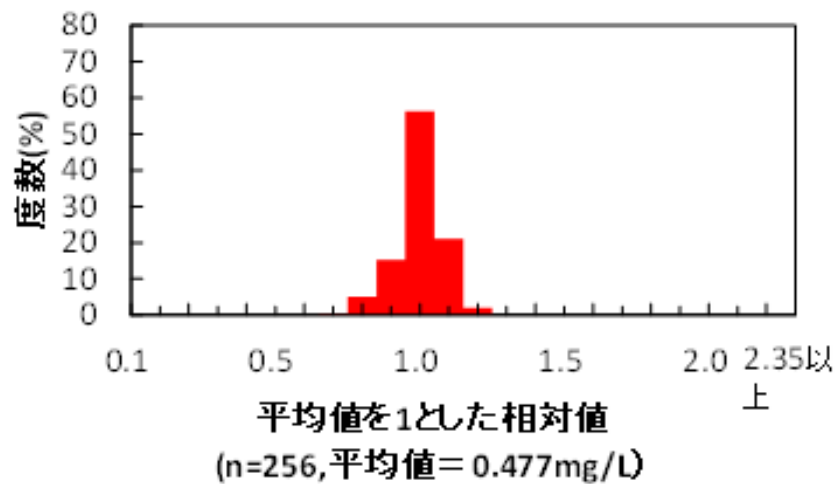
分析項目	室内測定 回数	回答 数	室内精度 *1		室内精度CV%*2		
			SD(mg/L)	CV%	最小値	最大値	中央値
ふっ素	3	256	0.0109	2.28	0.110	7.09	1.29
砒素	3	270	0.0000679	2.55	0	12.6	1.43

* 1: Grubbsの検定及び統計的外れ値(室内精度)棄却後のもの。分析結果が「ND等」であるもの及び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。

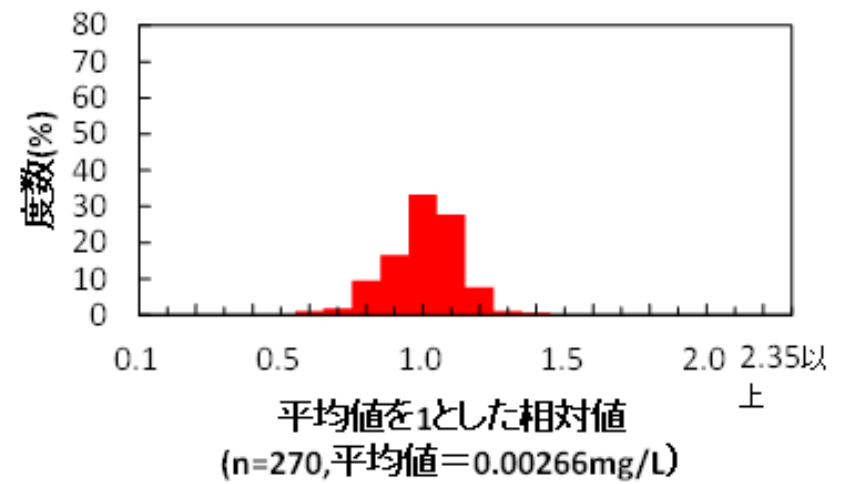
* 2: 分散分析の結果を示す。

ヒストグラム (本編14頁)

ふっ素



砒素



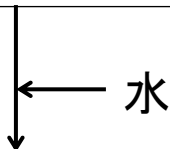
2. 検液の作成

検液(水の溶出液)の作成のフロー

○検液の作成:環境庁告示第46号 付表1及び4

検液(水の溶出液)の作成

試料の適量



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(水の溶出液)

- ・試料(単位g)
- ・水(日本産業規格K0557に規定するA3又はA4のものを重量体積比10%の割合で混合し、混合液を500 mL以上となるようにする。

- ・付表4(ふっ素及びほう素):
ポリエチレン製容器又は測定の対象とする物質が吸着若しくは溶出しない容器を使用。

振とう後の静置時間:10~30分

要因別の解析(検液の作成)(本編57~58、64頁)

○検液の作成(操作の要因で一番多かった回答)

要因	回答	規定
試料(g)	50以上	(50以上)*
溶媒量(mL)	500以上	(500以上)*
溶出容器容量(mL)	1000以上1200以下	(1000以上)*
試料と溶媒の重量体積比(%)	10	10
溶媒と容器の容量比	2	2程度
容器の材質	ポリエチレン	ポリエチレン
振とう時の気温(°C)	25以上30未満	おおむね20
振とう方向	水平	水平
振とう時間(h)	6	6
振とう回数(回/min)	200以上220未満	200
振とう幅(cm)	4以上5以下	4以上5以下
振とう後の静置時間(min)	30以上45未満	10~30程度
遠心分離(G)	3000	3000
遠心分離時間(min)	20	20
ろ紙孔径(μ m)	0.45	0.45
ろ紙直径(mm)	90	90

(注):規定に具体的な記載は無いが、他の条件から決まる値

要因別の解析(検液の作成:ふっ素)(本編57頁)

○検液の作成(振とう回数)

- 平均値: 100回/min以上180回/min未満の水準が低く、180回/min以上の水準は高い。
- 環境庁告示第46号付表に定められた約200回/minより大幅に少ない場合、過小評価となるため、必ず告示の方法に従って抽出操作を行うこと。

振とう回数(回/min)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 100以上180未満	3	0.399	0.0276	6.92
2. 180以上200未満	5	0.493	0.0284	5.75
3. 200以上220未満	247	0.478	0.0368	7.71

(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、1と3

要因別の解析(検液の作成:ふっ素)(本編57頁)

○検液の作成(検液の保存日)

- 室内精度CV: 7日未満の水準が小さく、7日以上14日未満の水準は大きい。

検液の保存日数(日)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 7未満	165	0.478	0.0326	6.83
2. 7以上14未満	58	0.480	0.0448	9.33
3. 14以上21未満	12	0.476	0.0364	7.65
4. 21以上28未満	6	0.499	0.0484	9.70
5. 28以上	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

○検液の作成(分析に要した日数)

- 室内精度CV: 1日未満の水準が小さく、1日以上14日未満の水準は大きい。
- 可能な限り早く、短い期間で分析を行う。

分析日数(日)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 1未満	140	0.480	0.0323	6.73
2. 1以上2未満	44	0.478	0.0467	9.77
3. 2以上7未満	35	0.468	0.0353	7.56
4. 7以上	37	0.476	0.0452	9.50

(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4

要因別の解析(検液の作成:砒素)(本編64頁)

○振とう開始時の気温(°C)

- 平均値: 25以上の水準が高く、20以上25未満の水準は低い。

振とう開始時の気温(°C)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 20以上25未満	110	0.00255	0.000308	12.1
2. 25以上30未満	151	0.00273	0.000351	12.9
3. 30以上	8	0.00282	0.000226	8.00

(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

まとめ(検液の作成) (本編68頁)

○検液の作成

- 今回は抽出力が小さい水を用いた。
- 抽出条件が不十分の場合は、分析結果に影響を与えられられる。
 - ・ふっ素 → 振とう回数少ない結果の方が、平均値は低い。砒素も同様。
 - ・砒素 → 溶出開始時の気温が高いほど、平均値が有意に高い。
- 抽出において、告示で指定された方法以外の操作を実施している回答が散見された。微細化・均質化されていない実試料の分析において、作成条件の違いが分析値に大きな影響を与えられられる。

必ず告示で指定された条件で溶出操作を実施すること

3. ふつ素

ふっ素の分析方法

(1) ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法

JIS K 0102の34.1(34の備考1(小型蒸留装置での蒸留)を除く。)

今回の調査では小型蒸留装置での蒸留は可としている。

(2) イオンクロマトグラフ法

JIS K 0102の34.1.1c)(注(2)第3文及び34の備考1を除く。)に定める方法及び環境庁告示第59号付表7に掲げる方法

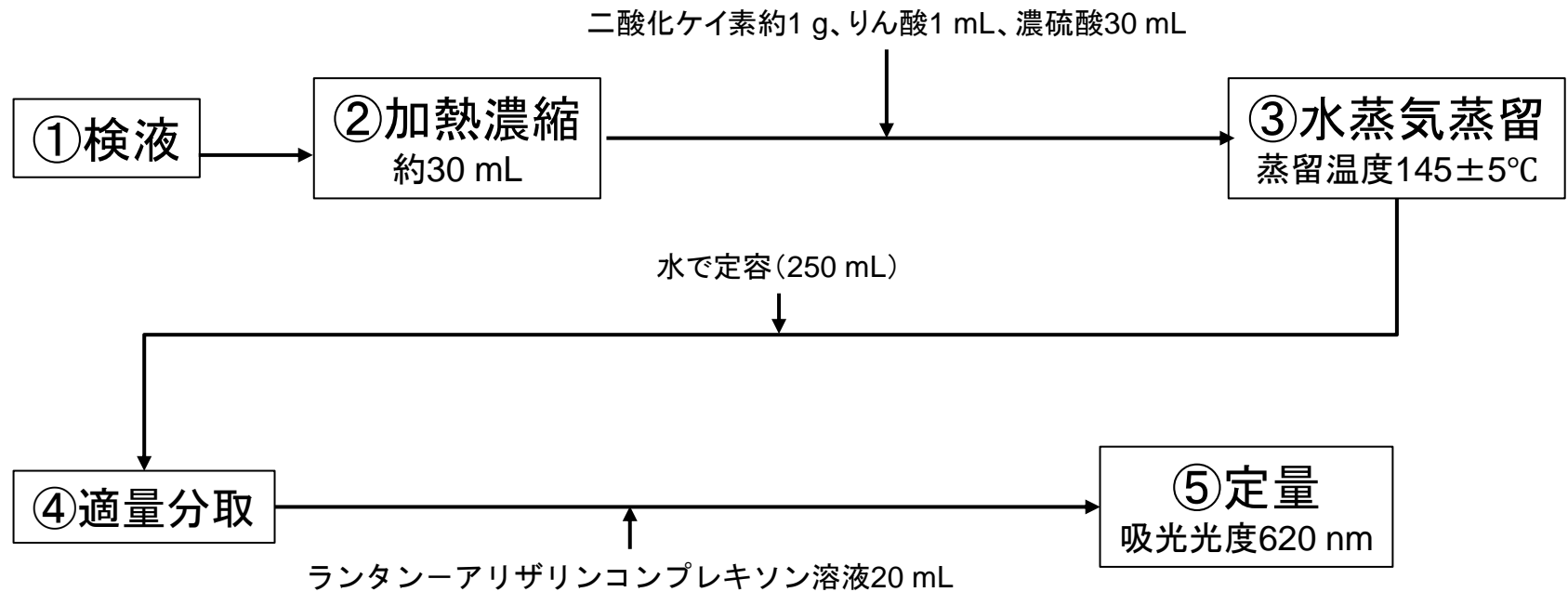
(3) 流れ分析法

JIS K 0102の34.4

ふっ素の分析フロー

○ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法

JIS K 0102の34.1



ふっ素の分析フロー

○イオンクロマトグラフ法 環境庁告示59号付表7

- 水蒸気蒸留(34.1.1)後、イオンクロマトグラフにより測定

○流れ分析法 JIS K 0102の34.4

- ランタン-アリザリンコンプレキソン発色FIA法
水蒸気蒸留(34.1.1)後に適用 JIS K 0170-6の6.3.2
- 蒸留・ランタン-アリザリンコンプレキソン発色CFA法
JIS K 0170-6の6.3.3

(注) FIAはフローインジェクション分析、CFAは連続流れ分析を指す。

外れ値の原因(ふっ素) (本編54～56頁)

○外れ値等:16回答

- 分析回数3回未満:1回答
- Grubbsで小さい値:5回答
- Grubbsで大きい値:5回答
- 室内精度で大きい値:5回答

○想定される原因

- 蒸留操作の不備:7回答
- 温度管理が不十分、損失があった等がGrubbsで小さい値、室内精度で大きい値となった原因と考えられる。
- 不適切な検量線:4回答
- 範囲の広すぎる検量線が、Grubbsで大きい値、室内精度で大きい値となった原因と考えられる。

外れ値の原因(ふっ素) (本編54～56頁)

○想定される原因

- 不適切なベースライン: 2回答
- イオンクロマトグラフ法においてベースラインの設定が不適切なためにピーク面積を過大評価したことがGrubbsで大きい値となった原因と考えられる。

要因別の解析(ふっ素) (本編58頁)

○分析方法

- 平均値: イオンクロマトグラフ法および流れ分析法の水準が高く、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法の水準が低い。
- 室間精度CV: ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法の水準が大きく、流れ分析法の水準が小さい。

蒸留操作-検液分取量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	81	0.457	0.0441	9.64
2. イオンクロマトグラフ法	36	0.494	0.0357	7.22
3. 流れ分析法	139	0.485	0.0280	5.78

(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、1と3 精度の違い: 1と3

要因別の解析(ふっ素) (本編58頁)

○蒸留操作(検液分取量)

- 平均値: 100未満の水準が高く、100以上の水準は低い。

蒸留操作-検液分取量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 50未満	4	0.507	0.0579	11.4
2. 50以上100未満	14	0.495	0.0455	9.20
3. 100以上200未満	25	0.453	0.0441	9.75
4. 200以上300未満	47	0.457	0.0423	9.25
5. 300以上	8	0.437	0.0410	9.37

(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3、2と4、2と5

○蒸留操作(蒸留装置の種類)

- 通常の蒸留装置を用いた回答と小型蒸留装置を用いた回答の間に、有意差はなかった。

蒸留操作-蒸留装置の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 通常の蒸留装置	88	0.459	0.0464	10.1
2. 小型蒸留装置	14	0.478	0.0404	8.45

(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%)。

要因別の解析(ふっ素) (本編58頁)

○イオンクロマトグラフ法(蒸留操作)

- 室間精度CV: 行う水準で大きく、行わない水準で小さい。
- 今回の試料(土壌抽出液)はふっ化物イオンの割合が大きい試料のため、イオンクロマトグラフ法では、蒸留操作を行わなかったことによる影響よりも、蒸留操作のばらつきの影響でCV値が大きくなったと思われる。
- 環境庁告示第46号別表によると、妨害物質が共存しないことを確認した場合を除き、蒸留操作により妨害物質を除くことが定められている。
- ふっ素の形態や妨害の種類がどのようなものであるかは不明であるため、蒸留操作は必須である。

イオンクロマトグラフ法- 蒸留操作	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 行う	16	0.486	0.0456	9.38
2. 行わない	20	0.500	0.0248	4.95

(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

要因別の解析(ふっ素) (本編58頁)

○検出下限値

- 室間精度CV: 0.01以上0.02未満の水準が小さく、0.01未満、0.02以上の水準は大きい。

分析法検出下限値(MDL) (mg/L)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	44	0.474	0.0387	8.17
2. 0.01以上0.02未満	33	0.479	0.0231	4.82
3. 0.02以上0.05未満	56	0.478	0.0436	9.12
4. 0.05以上0.1未満	64	0.475	0.0387	8.13
5. 0.1以上	32	0.485	0.0390	8.03

(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、2と3、2と4、2と5

過去の結果との比較（ふっ素）（本編59頁）

○過去の結果との比較（外れ値等棄却後の結果）

- 過去の調査結果と比較すると、室間精度CVは小さく、よい結果であった。
 - R.3はランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が最も多く、次いで流れ分析法が多かったのに対し、今回は流れ分析法が過半数であった。
- ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が流れ分析法より有意に低い値を示すことは、過去の結果（H.22、H.23、H.29、R.3）も今回も共通の傾向。
- 今回の調査でも同様に、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法の回答でふっ素濃度を過小評価したと推察。

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)*	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD(mg/L)	CV%	
H09年度	模擬水質	190	0.198	0.0153	7.7	0.20
H10年度	模擬水質	337	0.115	0.0339	29.4	0.12
H22年度	土壌試料 (含有試験)	259	43.3	8.61	19.9	—
H23年度	模擬排水	365	9.42	0.576	6.1	9.95
H29年度	模擬排水	260	8.49	0.577	6.98	9.00
R03年度	模擬排水	332	5.72	0.443	7.75	6.00
R05年度	土壌試料 (溶出試験)	256	0.477	0.0375	7.86	—

*:H22年度はmg/kg

まとめ(ふっ素) (本編68、69頁)

○分析値への影響が大きい要因

- 蒸留操作と考えられる。

○ランタンーアリザリンコンプレキソン吸光光度法

- 蒸留操作～分析まで分析者が実施することから、操作条件・分析者の熟練度が影響する恐れがあるため、ばらつきが大きくなったと考えられる。
- 過去の調査結果と同様に、平均値が有意に低い。

○イオンクロマトグラフ法

- 条件の最適化、データの適切な解析を実施すれば、ばらつきの小さい分析法。
- 蒸留操作をしていない機関が多かったが、信頼性の高い分析値を得るためには、前処理操作として必ず蒸留操作を実施すること(公定法では必須)。

○流れ分析法

- 分析法別棄却率が最も小さく、信頼性が高い分析法といえる。

4. 砒素

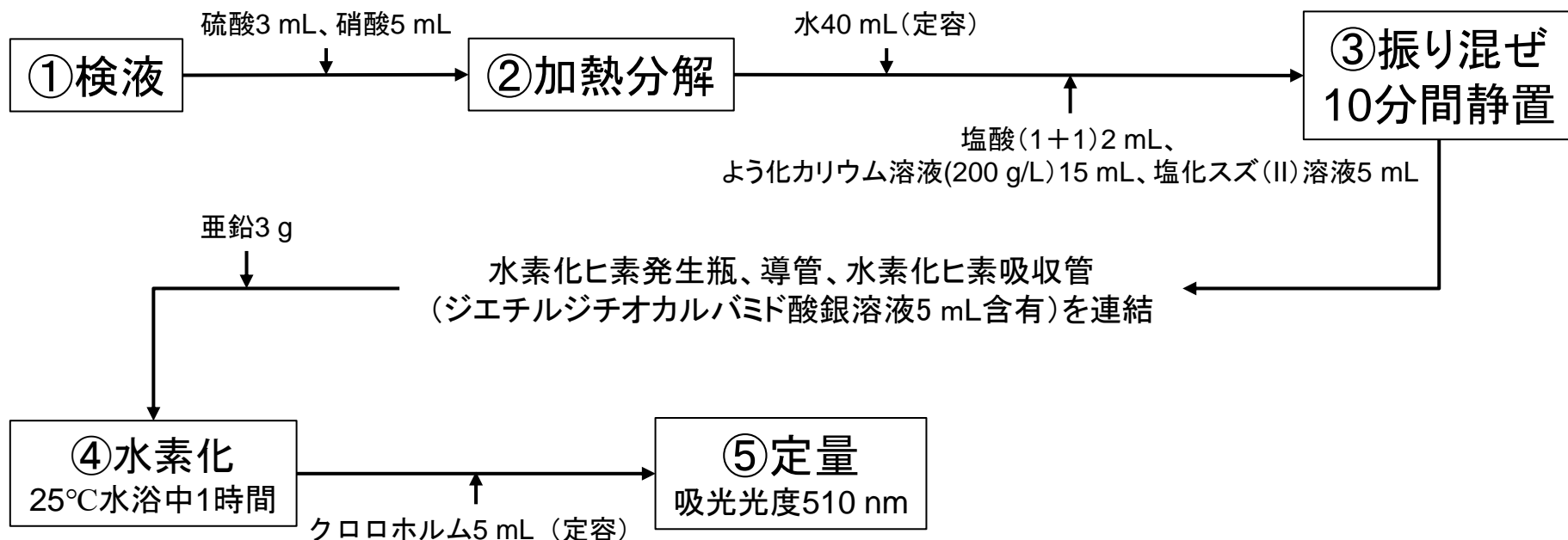
砒素の分析方法

- (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) 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
- (4) ICP質量分析法
JIS K 0102の61.4

砒素の分析フロー

○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



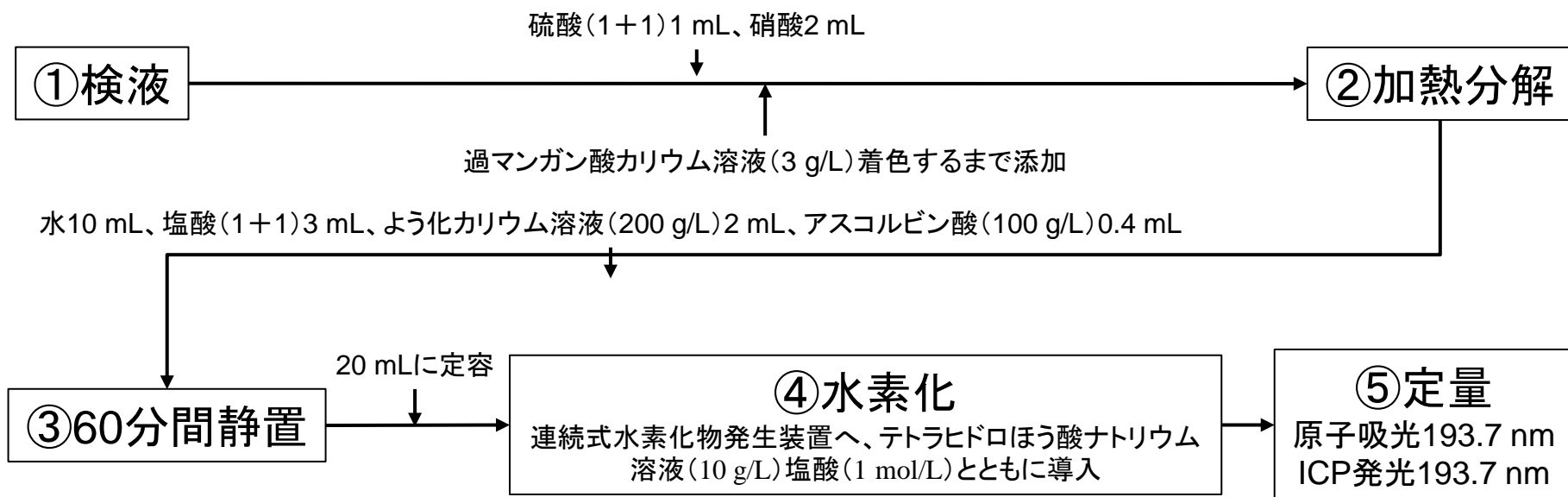
砒素の分析フロー

○水素化物発生原子吸光法

JIS K 0102の61.2

○水素化物発生ICP発光分光分析法

JIS K 0102の61.3



砒素の分析フロー

○ICP質量分析法 JIS K 0102の61.4

検液



前処理



定量(通常は $m/z75$ 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)

外れ値の原因(砒素) (本編62～63頁)

○外れ値等:13回答

- 分析回数3回未満:1回答
- ND:1回答
- Grubbsで小さい値:3回答
- Grubbsで大きい値:4回答
- 室内精度で大きい値:4回答

○想定される原因

- 計算ミスや報告書の記入ミス:7回答
- 単位の間違い、桁の間違い等がGrubbsで小さい値、Grubbsで大きい値で大きい値となった原因と考えられる。
- 空試験値の寄与が大きい:2回答
- 高い空試験値が、Grubbsで小さい値、室内精度で大きい値となった原因と考えられる。

外れ値の原因(砒素) (本編62～63頁)

○想定される原因

- 応答値や分析値の有効桁数が不適切：2回答
- 分析値を有効数字1桁または2桁で報告したことが、室内精度で大きい値となった原因と考えられる。

要因別の解析(砒素) (本編64頁)

○分析方法

- 平均値: ICP質量分析法の水準が高く、水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法の水準は低い。

➤ 過去の調査と同様の傾向

- 室間精度CV: 水素化物発生原子吸光法の水準が大きく、ICP質量分析法、水素化物発生ICP発光分光分析法の水準は小さい。

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	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	1	0.00267	-	-
2. 水素化物発生原子吸光法	49	0.00244	0.000418	17.2
3. 水素化物発生ICP発光分光分析法	42	0.00238	0.000267	11.3
4. ICP質量分析法	178	0.00278	0.000259	9.30

(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: 2と4、3と4 精度の違い: 2と3、2と4

要因別の解析(砒素) (本編65頁)

○空試験値応答値/対象物質応答値

- 平均値: 0.05未満の水準が高く、0.05以上の水準は低い。

空試験応答値/試料応答値	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	145	0.00272	0.000309	11.4
2. 0.01以上0.02未満	31	0.00270	0.000334	12.4
3. 0.02以上0.05未満	49	0.00262	0.000355	13.6
4. 0.05以上0.1未満	23	0.00248	0.000364	14.6
5. 0.1以上	20	0.00243	0.000399	16.4

(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4、1と5、2と5

要因別の解析(砒素) (本編65頁)

○分析法検出下限値(MDL)

- 平均値: 0.0002未満の水準が、他の水準より高い傾向であった。
- ICP質量分析法を使用した回答がほとんどであり、分析方法の違いを反映と推察。

分析法検出下限値(MDL) (mg/L)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.0002未満	133	0.00274	0.000287	10.5
2. 0.0002以上0.0005未満	38	0.00251	0.000365	14.6
3. 0.0005以上0.001未満	20	0.00271	0.000424	15.7
4. 0.001以上0.002未満	40	0.00256	0.000316	12.3
5. 0.002以上	10	0.00245	0.000369	15.1

(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、1と4

- この他にも、前処理方法、定量方法などで有意差が見られたが、いずれも分析方法の違いによる影響と考えられる。

過去の結果との比較(砒素) (本編65～66頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

H.20の結果と比較

- 室内精度CV:分析方法別では同程度。
- 分析方法の割合:水素化物発生原子吸光法68%→18%、ICP質量分析法8.6%→66%。
 - 水素化物発生原子吸光法からICP質量分析法への転換が進んでいる。
- 平均値:いずれの年度も、ICP質量分析法は高い。
 - ICP質量分析法:スペクトル干渉の低減が不十分が一因として挙げられるが、本年度試料はスペクトル干渉の原因が低濃度であるため、寄与は小さいと考えられる。
 - 水素化物発生法:有機砒素の無機化が不十分、夾雑成分の影響など挙げられる。
 - ばい塵と比較して夾雑成分濃度は低いと考えられる。
 - 本年度試料の砒素の化学形態が不明。今後はこれを含めた検討が必要と思われる。

分析法	平成20年度			令和5年度		
	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%
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	3	0.0360	11.0	1	0.00267	—
水素化物発生原子吸光法	223	0.0391	14.2	49	0.00244	17.2
水素化物発生ICP発光分光分析法	72	0.0389	11.3	42	0.00238	11.3
ICP質量分析法	28	0.0409	9.5	178	0.00278	9.30
ICP発光分光分析法	1	0.0413	—			

まとめ(砒素)(本編69頁)

○水素化物発生法

- 酸分解処理(砒素化合物をすべて無機砒素化合物(As(V))にする)予備還元操作(測定装置に水素化物(水素化砒素; AsH₃)を導入)が重要。
今回は酸分解処理の違い、予備還元操作の影響はみられなかった。

○ICP質量分析法

- 大きな課題は非スペクトル干渉とスペクトル干渉。
- **非スペクトル干渉**
夾雑成分による信号強度の変動。一般的には内標準法を用いて補正。
- **内標準物質の選択が重要。**
 - ・一般的には分析目的元素の m/z (75)と近いものを使用:
タリウム(m/z 205)の使用は推奨できない。
 - ・コリジョン・リアクションガスに水素を使用した場合:
ゲルマニウム(砒素のバックグラウンドが上昇)と
ロジウム(水素ガスと反応して極端に信号強度が低下)の使用は避ける。
 - ・テルルは非常に感度が悪いために、測定溶液中で1 mg/L程度となるよう添加することが望ましい。

まとめ(砒素)(本編69頁)

- **スペクトル干渉**
- 土壌溶液中の砒素の測定(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。
(ただし、今年度試料においてはカルシウム及び塩素、ネオジウム及びサマリウムは低濃度であり、これらの干渉はほとんど問題とならないレベルと考えられる。)
- 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。
- 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
 - ・多原子イオン干渉は若干除去効果が小さい。
 - ・二価イオン干渉は完全に除去可能。
 - ・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。

5. 総括・今後の課題

総括・今後の課題 (本編69～70頁)

○総括・今後の課題

- 砒素の濃度が極低濃度であったが、棄却率が5～6%程度、空間精度CVが10%程度であり、非常に良好な結果が得られた。
 - ①試料が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ため
 - ②分析対象成分が陰イオンとして安定な溶存態として存在しているためであると考えられる。
- 本調査においても、前年度と同様に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ので、必ず規定の方法で検査を実施するよう注意。
 - 今回の調査対象では無かったが、中性付近の抽出液(告示46号での「水」)では、特に重金属等の溶存状態が不安定な成分は溶出条件によりその濃度が大きく影響を受けると考えられる。

6. 質問と回答

質問と回答(ふっ素)

Q1

- ・ JIS K0102-2 : 2022において、5.2 前処理 (水蒸気蒸留法) では「回収率が80%~120%であることを確認することが望ましい」と記載が有ります。しかし、当該JISのふっ素の分析方法全体を通して、回収率を用いて結果を補正すると記載があるのは 5.4 流れ分析法のみで、5.3ランタン法、5.5イオンクロマト法の前処理に水蒸気蒸留を用いた場合、回収率補正をするべきではないのかどうか判断が難しいです。ふっ素やシアン分析において、蒸留分析の回収率が100%に満たない場合の結果についての回収率補正の考え方をご教示下さい。

質問と回答(ふっ素)

A1

- ・「回収率を用いて結果を補正すると記載があるのは 5.4 流れ分析法のみ」というご理解で間違いありません。5.3 ランタン法、5.5 イオンクロマト法の前処理に水蒸気蒸留を用いた場合、回収率補正をするのではなく、回収率が80%~120%となる条件を検討し、その条件で分析を行うことが推奨されます。

質問と回答(ふっ素)

Q2

- ・ 検液の作成について、分析に使用した水や容器の置き方/振とう方向等の検液作製条件の違いが測定値の大小に有意な影響を及ぼした項目があればご教示願います。

A2

- ・ 抽出操作の振とう回数において、環境庁告示第46号付表に定められた毎分約200回より大幅に少ない場合、分析値が過小評価となる傾向が見られました。（説明会資料12頁、本編57頁）

質問と回答(ふっ素)

Q3

- ・ 弊社では水蒸気蒸留→吸光度法を用いてふっ素の定量を行っています。JIS K 0102では受器を250mLとしていますが、250mLの根拠をご教示ください。

A3

- ・ JISに書かれている受器の容量250mLは、あくまで例であり、容量を規定しているわけではないと思われませんが、蒸留する量が約220 mLとなっており、250 mLの受器が例示されたものと思われます。

質問と回答(砒素)

Q1

- ・ 振とう後、分析にかかるまでの時間は何時間ぐらい許容されるでしょうか。

A1

- ・ 規定では、土壌試料を振とう後の試料液は、10分から30分程度静置後、遠心分離することとなっています。また、抽出後の検液に適用されるJIS K0102では直ちに分析することとなっています。

なお、本調査で対象としたふっ素と砒素は、水溶液中の主要な存在形態が安定な陰イオンであるために、振とう後の濃度変化は比較的小さいと思われれます。ただし、一般的な金属類は再沈殿や容器への吸着等により経時的な濃度低下が懸念されますので、上記の通り直ちに分析することができない場合には、酸分解等の前処理を施すことで濃度変化を防ぐことができます。

質問と回答(砒素)

Q2

- ・ 砒素標準液について質問します。JIS K 0102 52.5の表 52.2に示された元素で混合標準液を作成し、ICP-MSコリジョンリアクションセルHeモードで検量線を作成したときに、砒素単体標準液と混合標準液を測定すると、混合標準液の砒素の方が必ず高値になります。原因と対策がありましたらご教示お願い致します。また、混合してはならない元素化合物の組み合わせにつきましてもご教示ください。

質問と回答(砒素)

A2-1

- ・ ICP-MS測定用の標準液の混合の際に留意する点は、①スペクトル干渉が問題となる元素は混合しない、②沈殿を生成する元素は混合しない、③濃度が大きく異なる組み合わせは避ける、④硝酸酸性以外の溶液は測定直前に硝酸で希釈して使用する。といった注意点が挙げられます。

砒素 ($^{75}\text{As}^+$) に対するスペクトル干渉としては $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$, $^{59}\text{Co}^{160}^+$, $^{150}\text{Nd}^{2+}$, $^{150}\text{Sm}^{2+}$ などが考えられ、ご質問のケースでは $^{59}\text{Co}^{160}^+$ が該当しますが、一般的な測定条件で砒素とコバルトが同濃度レベルであれば、このスペクトル干渉は問題となりません。

また、砒素は非スペクトル干渉による信号強度の挙動が異なることから、内標準補正が十分機能しない恐れもありますが、多元素混合標準液程度の総塩濃度であれば、この点も問題とならないと思われれます。

質問と回答(砒素)

A2-2 (A2-1続き)

- ・ ご質問の単元素標準液と多元素混合標準液については、どちらが確からしい値か不明ですので、例えば市販の多元素混合標準溶液（標準物質）や認証標準物質（CRM）を分析して得られた分析値をチェックすることをお勧めします。

質問と回答(砒素)

Q3

- ・ ICP-MSによる分析では、他分析法と比較して分析値が高くなる傾向があります。同分析方法において、測定時に高値となる要因と考えられる元素等、原因がわかりましたらご教示願います。

質問と回答(砒素)

A3-1

- ・ ICP-MS測定における、定量値が高くなる要因としては、スペクトル干渉 (ArCl^+ , CaCl^+ , CoO^+ , Nd^{2+} , Sm^{2+}) と非スペクトル干渉に大別できます。

スペクトル干渉はコリジョン・リアクションセル技術や数学的補正を適切に適用すれば補正可能ですが、不適切な場合には分析値が高値となります。特に水素をリアクションガスとして使用する場合には、Asの感度が著しく低下するため注意が必要です。

質問と回答(砒素)

A3-2 (A3-1続き)

- ・非スペクトル干渉については、Asはイオン化ポテンシャルが高く、共存物質による感度変動が他の元素と異なる場合があります。また、有機物を高濃度に含む試料では、炭素による増感効果によりAsやSe等の信号強度が特異的に高くなることが知られています。非スペクトル干渉は一般的に内標準法により補正しますが、共存成分による影響がAsと異なる内標準を使用した場合には過補正により分析値が高くなる場合があります。

土壤中Asの分析における課題については、以下の文献も参考となりますので紹介しておきます。(藤森英治 ICP-MSを用いる土壤中砒素分析における注意点, 環境と測定技術, 47(10), 16-23 (2020).)