

令和4年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

参加者からの質問と回答

事前質問目次

- A-1. 六価クロム 5
- A-2. カドミウム 12
- A-3. 鉛 14
- A-4. 砒素 20
- A-5. 全燐 27

事前質問目次

| | | |
|--------------|-----------|----|
| ● B-1. カドミウム | ▪ ▪ ▪ ▪ ▪ | 33 |
| ● B-2. 鉛 | ▪ ▪ ▪ ▪ ▪ | 35 |
| ● B-3. 砒素 | ▪ ▪ ▪ ▪ ▪ | 39 |
| ● C-1. PFOS | ▪ ▪ ▪ ▪ ▪ | 46 |
| ● C-2. PFOA | ▪ ▪ ▪ ▪ ▪ | 50 |
| ● C-3. PFHxS | ▪ ▪ ▪ ▪ ▪ | 53 |

当日質問目次

- A-1. 六価クロム 54
- A-2. カドミウム 61
- A-3. 鉛 63
- A-4. 砒素 64
- A-1～4. 金属等 66
- B-3. 砒素 69
- B-1～3. 全般 72
- C-1～3. 全般 75

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

Q1

- 吸光光度計で測定の際に、濁りが生じた場合、遠心分離またはろ過等で濁りを除去して測定可能かご教示下さい。

A1

- もし定量範囲内であれば試料液量を減らして沈殿生成を抑制するのが良いと思います。それでも沈殿が生じる場合、濁りの原因がJIS K 0102 65.2の備考9, 10.で示されているバリウムなどの妨害物質であれば、備考の硫酸アルミニウム共沈法等により予め除去してください。また、これらの方法で濁りが除去できないようであれば、ジフェニルカルバジド法以外の分析方法をご検討いただければと思います。
- 告示法59号の分析条件から離れますが、単にジフェニルカルバジド法で分析したいのであれば、沈殿をろ過や遠心分離などで除去して測定するか、産業廃棄物の検定方法の告示法13号の硫酸の後添加方法を実施し、六価クロムの添加回収試験を行い、六価クロムの損失や汚染が無いことを確認していただければと思います。
- ジフェニルカルバジド法は、他の分析方法と比較して共存物質の影響が大きく、定量下限値もやや高く、また、操作も煮沸など分析者に委ねられる部分も多いので、注意して行う必要があります。

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

Q2

- ・ 六価クロムの分析方法について、告示13号（産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法）には、別表第一に逆添加方法が認められているが、今後、水質や排水の分析方法に逆添加方法が追加となる予定はありますでしょうか。

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

A2

- ・ 今回の調査の分析方法（環境庁告示59号）の引用元である工場排水試験法のJIS K 0102:2019、および2022年に統合改正したJIS K 0102-3 工業用水・排水試験方法でも、逆添加方法は含まれていません。
- ・ 逆添加方法については、告示13号（廃棄物溶出試験）において有効であることを確認しておりますが、環境水や排水に対しても同じく有効であるかどうかについては確認・検証している段階であり、引き続き情報収集を進めているところです。
- ・ 測定妨害がある場合は、65. 備考9, 10等の除去法や、ジフェニルカルバジド法以外の分析方法をご検討ください。
（共沈法と組み合わせた電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法があります。告示法では現時点でまだ採用されていないですが、工場排水試料に適用可能なJIS K 0102の液体クロマトグラフ質量分析法もあります）

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

Q3

- 未知試料においてジフェニルカルバジド吸光光度法でしか測定する手段がない場合、妨害物質の有無の判断、あった場合の対策についてどのように検討したらよいでしょうか。

A3

- 妨害物質による測定影響の評価として、試料液に六価クロムを添加する回収率試験があります。もし回収率が低い場合、定量に差し支えない程度まで試料液を希釈し共存物質の影響を低減して確認します。また、測定妨害物質やクロムの価数を変化させる酸化性物質や還元性物質が存在する可能性がある場合は、JIS K 0102:2019 65.2 備考9, 10.の除去法をご検討ください。
- これらの処理で除去できない場合や、試料自身の着色による影響が避けられないなどがある場合は、ジフェニルカルバジド法以外の分析方法をご検討いただければと思います。

A. 模擬水質試料

A-1. 六価クロム

Q4

- ・ 河川水等を採水しすぐに分析が出来ない場合の保存方法と保存が可能な期間はどれくらいでしょうか。

A4

- ・ そのままの状態で0～10 °Cの暗所に保存します。保存中に損失・汚染やクロムの価数変化の可能性があります。また、これらの変化は試料のpHや共存物質、保存容器の材質などに依存するため、できる限り速やかに分析を行っていただければと思います。

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

Q5

- ・ JIS K 0102 65. 2. 1のc) 3)の還元操作については具体的な記述がありません。適切なエタノールの量、煮沸時間、過剰のエタノールが追い出されたかどうかの確認方法について、知見があればご教示ください。

A5

- ・ エタノールの量および煮沸時間の調査例としては、測定したい濃度域の六価クロム水溶液を調製し、エタノール添加量と煮沸時間を変化させて還元操作を行い、六価クロムが還元されて検出されなくなる条件を見出す方法があります。(調査例:0.2ppmの六価クロム条件で5mlエタノール添加、5分間煮沸で還元はほぼ完了。参考文献:三重保環研年報 第17号(通巻第60号), pp. 74-80(2015年))
- ・ エタノールの残留の簡易的な確認としては、還元操作後の溶液に再度六価クロムを添加し、エタノールを新たに加えずに還元操作して発色・吸光度測定を行い、添加した六価クロム濃度に相当する吸光度が得られているかを確認すると良いかと思います。

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

Q6

- ・使用する超純水のコンディション（メーカーや消耗品劣化による水質異常等の影響など）によって、結果に影響を及ぼすといったことはありますでしょうか。また、今回の緩衝液に含まれているナトリウム等が、マトリックスとして影響することは考えられますでしょうか。

A6

- ・使用する水のコンディションですが、今回の調査でも空試験値が高いなど水質の低下が影響していると思われる結果がありました。超純水製造装置の管理は確実に行うべきで、加えて採水容器の清浄さや採水後の汚染防止も確保する必要があります。
- ・今回の試料条件でのマトリックス影響ですが、ICP発光分析法は影響が大きく、特に絶対検量線法の条件では平均値が低値となりました。

A. 模擬水質試料 A-2. カドミウム

Q1

- ・ 海水をICP-MS/発光分光分析で分析すると目詰まりや汚れが懸念されます。海水成分を含む試料を抽出操作をせずに分析する場合は、どの程度まで希釈すれば影響が小さく装置への問題はなくなるのでしょうか。

A1

- ・ 目詰まりや汚染はネブライザー等の分析装置条件に依るので一概には示せませんが、仮に試料導入できたとしてもマトリックスの影響が大きく定量に悪影響を及ぼす可能性があるため、定量可能な範囲内での試料の希釈、内標準法や標準添加法で定量、キレート処理などでカドミウムを分離抽出して測定などを実施いただければと思います。
- ・ また、海水標準物質を利用して分析条件に問題が無いか検証すると良いと思います。

A. 模擬水質試料 A-2. カドミウム

Q2

- ・ ICP発光分光分析法で、検量線ではカドミウムは検出されましたが、試料ではカドミウムが検出されませんでした。ICP発光分光分析法において、今回のような測定対象元素の濃度が低い試料で、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンなどの共存物質の濃度が高く、測定を妨害する場合の適切な前処理方法をご教示ください。その他、ICP発光分光分析法で試料のカドミウムが検出されない原因がありましたらご教示ください。

A2

- ・ 妨害する金属イオン濃度が高い場合は、キレート溶媒抽出や固相抽出法でカドミウムを分離濃縮する方法があります。
- ・ ICP発光分析法で検出されない原因は、濃度が元々低く検出下限以下や、装置条件ですと観測方向が横方向で感度不足、低感度やバックグラウンドが高い波長での測定、装置の整備不良、などがあります。

A. 模擬水質試料 A-3. 鉛

Q1

- ICP発光分光分析法ではイオン化干渉によりPbが低く出てしまいました。他の分析機関はどのような前処理をしていたのでしょうか。

A. 模擬水質試料 A-3. 鉛

A1

・ ICP発光分光分析法での前処理の割合は以下の通りとなっております。

| 準備操作(前処理)前処理操作 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精 度CV% |
|-----------------|-----|---------------|------------------|-------------|
| 1. 塩酸酸性で煮沸 | 4 | 0.00989 | 0.00148 | 15.0 |
| 2. 硝酸酸性で煮沸 | 20 | 0.00935 | 0.000792 | 8.47 |
| 3. 硝酸による分解 | 16 | 0.00872 | 0.00122 | 14.0 |
| 4. 塩酸と硝酸による分解 | 6 | 0.00927 | 0.00119 | 12.8 |
| 5. 硝酸と過塩素酸による分解 | 2 | 0.00935 | - | - |
| 6. その他 | 2 | 0.0101 | - | - |
| 7. 前処理を行わなかった | 7 | 0.00945 | 0.000502 | 5.31 |

(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%)。

| 準備操作(溶媒抽出等)-準備操作(溶媒抽出等) | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精 度CV% |
|-------------------------------|-----|---------------|------------------|-------------|
| 1. 溶媒抽出 | 13 | 0.00938 | 0.000649 | 6.92 |
| 2. イオン交換カラムによる分離 | 0 | - | - | - |
| 3. キレート樹脂(イミノニ酢酸キレート樹脂等)による分離 | 16 | 0.00934 | 0.000488 | 5.23 |
| 4. その他 | 0 | - | - | - |
| 5. 実施しなかった | 9 | 0.00899 | 0.00116 | 13.0 |

(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: 3と5

A. 模擬水質試料 A-3. 鉛

Q2

- 電気加熱原子吸光法—標準添加法による測定について、室内変動を小さくするためにはどのような点に注意すればよいかご教示ください。

A2

- 標準添加法における測定のポイントは次のとおりです。
 - ①直線範囲で検量線を作成する。
 - ②試料濃度と添加濃度の比は2~3倍程度におさめる。
- 室内変動を小さくするためには、次の操作における変動をできる限り減らすよう心掛けてください。
 - ①前処理操作
 - ②標準液の調製濃度及び添加量
 - ③装置への試料注入量

A. 模擬水質試料 A-3. 鉛

Q3

- ICP発光分析において標準添加法を用いた場合の、ブランクの補正方法について伺います。超純水に試料と同様の前処理を行ったものをブランク試料として調製し、その測定値を、標準添加法により得られた試料の測定値から差し引くことで、試料の測定値を求めるという算出方法で良いでしょうか。また、標準添加法や内標準法など、補正方法の選択についての考え方を、合わせてご教示いただけますでしょうか。

A. 模擬水質試料 A-3. 鉛

A3

- ・ 操作ブランクは、実験室環境からの汚染，試料調製の際に用いる試薬及び器具からの汚染，並びに装置のメモリーによる汚染の程度を評価するものであり、その測定値は方法定量下限以下であることが望ましいと考えます。
- ・ しかしながら、操作ブランクが検出下限以上となった場合は、差し引いて補正するようにしてください。
- ・ 標準添加法は、分光干渉がない場合か、バックグラウンド及び分光干渉が正しく補正されていて、かつ、発光強度と濃度との関係線が良好な直線性を保つ場合に使用するようになしてください。
- ・ 内標準法は、分光特性が測定元素と似ているが試料に含まれていない元素を内標準として使用でき、かつ、標準液と試料における内標準元素の相対感度が $\pm 20\%$ 以内におさまる場合に使用するようになしてください。

A. 模擬水質試料 A-3. 鉛

Q4

- 前処理の酸分解において、低濃度試料に対して感度を上げるために濃縮操作を行う際、妨害物質も同様に濃縮されてしまうが、どうしたらよいでしょうか。

A4

- JISに規定されている、溶媒抽出やキレート樹脂による固相抽出を行い、妨害物質を除去してください。

A. 模擬水質試料 A-4. 砒素

Q1

- ・ 砒素の前処理について、硝酸・硫酸の分解温度は、120～150°Cが適当でしょうか。

A1

- ・ 砒素の前処理（硝酸・硫酸分解）については、加熱によるはっきりした温度はわかりにくく（適当な温度はわかりません）、温度管理の必要性は大きくないと考えられます。
- ・ 重要なことは、①硝酸と硫酸が混在するときは100°C以上となり、有機物の分解が行われるとともに砒素を安定な砒素（V）に酸化します。次に、②硝酸が少なくなってくると、硫酸の沸点（約300°C程度）まで温度は上がって行き、硫酸の白煙を十分に発生させ加熱を続けます（硝酸を除去します）。

A. 模擬水質試料 A-4. 砒素

Q2

- ・ 砒素は固相抽出では難しいと思われ、できるだけ希釈してICP-MSで測定しましたが、海水成分の適切な前処理方法、希釈方法についてご教示ください。

A. 模擬水質試料A-4. 砒素

A2

- ・ 海水中のICP-MSによる砒素の分析については、多原子イオン ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$) によるスペクトル干渉が問題となります。
- ・ 前処理方法（酸分解等）として適当な例はないと考えられ、定量時の対応として希釈とコリジョン・リアクションセルの併用が一般的と思われます。海水にAs2~10 $\mu\text{g/L}$ 程度を添加、5~10倍希釈して測定し、砒素の適切な回収を確認している文献例はよくみられます。
- ・ しかし、本調査の結果（1/10濃度の人工海水にAs5 $\mu\text{g/L}$ 添加した試料）では、スペクトル干渉のためにICP-MSは他方法よりも高値となり、コリジョン・リアクションセルによるスペクトル干渉が必ずしも確実に除去できていないことを疑わせる結果が含まれていたと考えられず。原理的にはよいと考えられますが、実際には更なる注意（可能な限りの希釈や補正式の併用等）が必要な場合があると思われます。
- ・ なお、磁場形二重収束質量分析計の使用、水素化物発生後に定量もJIS K 0102に含まれており、これらは多原子イオンへの対応は可能です。

A. 模擬水質試料 A-4. 砒素

Q3

- ・ 水素化物発生原子吸光光度法による測定で添加回収率が80～90%と低くなります。本法では前処理で硫酸を添加し、硫酸白煙発生まで加熱したあと測定に供しますが、検量線作成時には硫酸を添加しないため粘性が異なることが原因と推測しており、検量線にも硫酸を添加すると回収率は100%近くに改善しました。十分な時間加熱し、白煙を発生させていますがもっとコツなどあるのでしょうか。硫酸添加に関する見解を教えてください。

A. 模擬水質試料 A-4. 砒素

A3

- ・ 検量線の作成では硫酸を添加しないため、試料は硫酸白煙を発生させ、硫酸をなるべく揮散させるのがよいと考えられます。白煙の発生はバーナーのようなもの（直火）では目視でわかりやすいですが、熱板では温度にもよりますが白煙が少なくわかりにくいかも知れません。経験的に十分な時間を把握し、目視と併用するのがよいと思います。
- ・ なお、残存する硫酸による粘性とともに酸濃度の違いが考えられますが、通常の水素化物発生では定量ポンプを使用した連続式であり、粘性の影響は大きくないと思います。

A. 模擬水質試料

A-4. 砒素

Q4

- ・ 砒素の前処理について、硝酸・硫酸の分解終了後、硝酸の揮散を行います。揮散完了の見極めをどのように判断したら良いでしょうか。

A4

- ・ 前記「Q1」、「Q3」を参照ください。

A. 模擬水質試料 A-4. 砒素

Q5

- ・ 砒素のJIS K0102 61.2（水素化物発生原子吸光法）のc) 3)の部分（試料の前処理操作—予備還元）に関して、アスコルビン酸溶液等を添加後に約60分間静置とありますが、60分間以上静置すると正負の誤差要因になるでしょうか（予備還元で3価に還元された砒素が、静置時間が長すぎると再び5価に戻ると聞いたことがあります）

A5

- ・ 本調査の結果では60分を超える回答として、120分、180分がそれぞれ数回答ありましたが、60分との違いはみられていません。予備還元の時間を約60分については、極端な長時間はなければ結果に影響しないと考えられます。
- ・ なお、長時間で再び5価に戻る変化については、試料によると思われるのですが、酸分解等の前処理が適切であれば変化の可能性は少ないと思われます。

A. 模擬水質試料 A-5. 全燐

Q1

- ・ 全燐の分析試料は硝酸酸性であり、発色妨害となる砒素が含まれていたが、理由はありますか。

A1

- ・ 硝酸酸性にしたのは分析対象としているカドミウム等の金属の濃度安定のためです。ただし、全燐分析を対象とした試料を採取する場合には、硝酸酸性とすることがないことから、一般的な試料の形態ではないと考えられます。
- ・ また、試料中に砒素が含まれていたのは、砒素が分析対象物質であり、そのために添加したものです。

A. 模擬水質試料 A-5. 全燐

Q2

- ・モリブデン青吸光光度法の発色に影響すると考えられる量の塩化物イオンと砒素が含まれていました。妨害除去処理の有無によるデータ比較についてご説明ください。

A. 模擬水質試料 A-5. 全燐

A2 (次頁に続く)

塩化物イオンと砒素に分けて以下に示します。

- ・ 塩化物イオンに関する妨害除去処理

試料中には人工海水成分として1.8 g/L (1800 mg/L) 含まれています。全燐の分析におけるモリブデン青吸光度法では塩化物イオン4% (40 g/L) 程度が共存しても妨害しないことはJIS K 0102に示されています。従って、妨害は無いと考えられます。参考として、「分析実施にあたっての留意した点及び問題と感じた点」にCl妨害除去処理の記載があり（「……処理した」となし（「処理に関する記載がなかった」及び「処理しなかった」）のふたつに区分したデータ比較を次に示します（妨害除去処理を行った回答は少なく、処理による結果の違いはみられませんでした）。

| Cl妨害除去処理 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 (mg/L) | 室間精度CV% |
|----------|-----|------------|-------------|---------|
| あり | 20 | 0.0502 | 0.00598 | 11.9 |
| なし | 327 | 0.0494 | 0.00452 | 9.1 |

(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%)。

A. 模擬水質試料A-5. 全燐

A2 (前頁続き)

・ 砒素に関する妨害除去処理

試料中にAs0.005 mg/L程度含まれています。燐は砒素の10倍程度の濃度 (0.05 mg/L) であり、妨害は大きくないと思われます。参考として、「分析実施にあたっての留意した点及び問題と感じた点」にAs妨害除去処理の記載があり（「……処理した」となし（「処理に関する記載がなかった」及び「処理しなかった」）のふたつに区分したデータ比較を次に示します（妨害除去処理を行った回答は少なく、処理による結果の違いはみられませんでした）。

| As妨害除去処理 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 (mg/L) | 室間精度CV% |
|----------|-----|------------|-------------|---------|
| あり | 5 | 0.0515 | 0.00361 | 7.01 |
| なし | 342 | 0.0495 | 0.00462 | 9.33 |

A. 模擬水質試料 A-5. 全燐

Q3

- JISには試料中に砒素（V）が含まれる場合、還元操作が必要とあります。砒素（V）の混入のためリンの定量値に影響が出ているかどうか、標準添加法などで常に確認したほうがよいでしょうか。

A3

- 手間ひまを考慮しないのであれば、適切な方法で砒素の影響を確認するのがよいでしょう。ただし、現実的には、環境分析では砒素の影響のある試料は多くないと思われ、また砒素を測定することが多いと考えられますので、その砒素の結果をみて判断するのがよいと思います。

A. 模擬水質試料 A-5. 全燐

Q4

- 分解後の溶液に砒素(V)を砒素(III)に還元する操作を行った場合は、用いた試薬量を記録し、全りん濃度算出時に補正することになっているが、有栓メスシリンダーを使用した定量操作を行わない理由をご教示ください。

A4

- ペルオキソ二硫酸カリウム分解法は、分解力が他の分解法よりも弱いため、有機物等の含有によっては試料を多量とれないことがよくあり、分解可能な適量の試料として分解後は、なるべく希釈しないのが感度的には適切と考えられます（分解後に有栓メスシリンダーを使用して定容として25 mL分取する方法は、使用しない場合に比べて試料の希釈が大きくなります）。

B. 土壌試料 B-1. カドミウム

Q1

- CdをICP発光分光分析法で測定したところ、228.802nmの測定結果が214.438nmと比較して2割程度濃度が高くなりました。今回の土壌試料では、どの測定波長を選択するのがベストだったのでしょうか。

A1 (次頁に続く)

- 一般的な情報として、JIS K0102では214 nmが測定波長の例として示されていますが、土壌試料の場合はFeのスペクトル干渉の影響を受けない228 nmを選択するのが望ましいです。ただし、228 nmはAsのスペクトル干渉を受ける波長ですので、共存するAs濃度が高い場合は補正などの対策が必要です。

B. 土壌試料 B-1. カドミウム

A1 (前頁続き)

- ・ 今回の調査では、ICP発光分光分析法で228.8 nmで測定した10回答の平均値が 4.62 ± 0.29 mg/kg、214.4 nmで測定した50回答の平均値が 4.54 ± 0.34 mg/kgで、有意な差は見られませんでした。ほかの波長では、226.5 nmで測定した6回答の平均値が 4.88 ± 0.39 mg/kg、214.439 nmで測定した2回答の平均値が4.61 mg/kgでした。以上の4つの波長について、平均値および精度に有意な差は認められませんでした。
- ・ 質問者の実験で228.802nmの測定結果が214.438nmと比較して2割程度濃度が高くなった原因を想像しますと、以下のとおりです。228 nmは中性原子線、214 nmはイオン線ですので、214 nmは非スペクトル干渉の影響をより強く受けて信号強度が低下します。内標準法や標準添加法などにより非スペクトル干渉を補正することは可能ですが、補正方法が不適切であったために、濃度を過小評価したと考えられます。

| ICP発光分光分析法-測定波長 (nm) | 回答数 | 平均値 (mg/kg) | 室間精度 SD(mg/kg) | 室間精度 CV% |
|----------------------|-----|-------------|----------------|----------|
| 1. 214.4 | 50 | 4.54 | 0.339 | 7.48 |
| 2. 226.5 | 6 | 4.88 | 0.388 | 7.96 |
| 3. 228.8 | 10 | 4.62 | 0.291 | 6.30 |
| 4. 214.439 | 2 | 4.61 | - | - |

(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%)。

B. 土壌試料 B-2. 鉛

Q1

- 鉛の分析結果で外れ値棄却後のデータで最大値を示しました。希釈倍率(100倍)による原因とは考えにくく、元試料の採取場所による偏析の可能性はあるでしょうか。また内標準物質(タリウムを使用)したことによる影響はあるでしょうか。

A1 (次頁に続く)

- 共通試料2の試料瓶からランダムに5本の試料瓶を選択して分析したところ、試料間のばらつき(試料間精度CV%)は、カドミウムが3.23%、鉛が3.57%、砒素が2.38%でした。鉛の外れ値棄却後の最大値は22.6 mg/kgであり、平均値17.3 mg/kgの130%ですので、試料間のばらつき(数%)より大きくずれていると言えます。

B. 土壌試料 B-2. 鉛

A1 (前頁続き)

- ・タリウムを内標準物質として使用されたということはICP質量分析法と思われるのですが、今回の調査では、ICP質量分析法で測定した結果を内標準物質別に集計すると、複数回答があったものは、タリウム(99回答、 17.8 ± 1.1 mg/kg)、インジウム(19回答、 17.3 ± 1.5 mg/kg)、ビスマス(17回答、 18.0 ± 1.6 mg/kg)、ロジウム(3回答、 18.7 ± 1.3 mg/kg)、レニウム(3回答、 17.2 ± 0.4 mg/kg)であり、平均値および精度に有意な差は認められませんでした。タリウムを内標準物質として使用したことは問題ないと言えます。

| 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. タリウム | 99 | 17.8 | 1.07 | 6.02 |
| 2. ビスマス | 17 | 18.0 | 1.59 | 8.85 |
| 3. インジウム | 19 | 17.3 | 1.54 | 8.89 |
| 4. イットリウム | 1 | 16.8 | - | - |
| 5. イッテルビウム | 1 | 15.0 | - | - |
| 6. レニウム | 3 | 17.2 | 0.351 | 2.04 |
| 7. ロジウム | 3 | 18.7 | 1.32 | 7.08 |
| 8. その他 | 6 | 17.3 | 0.422 | 2.44 |
| 9. 使用しない | 0 | - | - | - |

(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%)。

B. 土壌試料 B-2. 鉛

Q2

- ・ 土壌抽出をする際、環境省告示第19号では「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」とあります。これはガラス製の物は対象外ということでしょうか。また、ガラス製のものが使用できる場合、弊社では塩酸を入れて水平振とうによる酸洗いを行いましたが、どのような洗い方が理想でしょうか。

A2(次頁に続く)

- ・ 「測定の対象とする物質が吸着若しくは溶出しない容器」ですので、空試験値確認の上、分析に問題ないレベルであればガラス容器を使用できます。

B. 土壤試料 B-2. 鉛

A2 (前頁続き)

- ・ 今回の調査では、検液の調整に使用した容器別に集計すると、ポリエチレン(174回答、 17.2 ± 1.4 mg/kg)、ポリプロピレン(74回答、 17.5 ± 1.8 mg/kg)、ガラス(4回答、 18.2 ± 3.9 mg/kg)でした。平均値の差は有意ではありませんでしたが、ガラスの方がポリエチレンおよびポリプロピレンよりも空間精度(ばらつき)が有意に大きい結果となりました。ただし、ガラスは回答数が少なかったこともばらつきが大きい原因になったと考えられ、一概にガラスを使用するとばらつきが大きくなるとは言えません。
- ・ 土壤含有量試験では塩酸で抽出可能な成分を測定しますので、塩酸で洗浄することは適切です。ご提示の洗い方で空試験値が十分に低いのであれば、洗浄方法としては適切だと考えられます。空試験の繰り返しにより、分析結果に影響がない(例えば目標定量下限値未満等)ことを事前に確認することが重要です。

| 検液の調製-容器の材質 | 回答数 | 平均値 (mg/kg) | 空間精度 SD(mg/kg) | 空間精度 CV% |
|-------------|-----|----------------|-------------------|-------------|
| 1. ポリエチレン | 174 | 17.2 | 1.42 | 8.27 |
| 2. ポリプロピレン | 74 | 17.5 | 1.77 | 10.1 |
| 3. ガラス | 4 | 18.2 | 3.87 | 21.2 |

(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3、2と3

B. 土壌試料 B-3. 砒素

Q1

- ・ ICP-MSによる測定を行う場合、サマリウムやネオジムの質量数150の2価物によるスペクトル干渉が考えられますが、対処法（分析法、前処理法等）を教えてください。

A1(次項に続く)

- ・ ICP-MSにおけるスペクトル干渉が問題となる場合の対処法としては、干渉を与える成分の化学分離と、ICP-MS測定における干渉除去法の適用に大別できます。
- ・ 化学分離の一例として、陽イオン交換樹脂を用いる分別除去法があります。これは、溶液中で陽イオンであるSmとNdを陽イオン交換樹脂に吸着し、陰イオンであるAsを素通りさせることで、AsとSm及びNdを分別する方法です。（藤森英治：ICP-MSを用いる土壌試料中ヒ素及びセレンの定量分析—陽イオン交換分離による希土類元素の二価イオン干渉の除去— 分析化学, 67(7), 423-429 (2018).)

B. 土壌試料 B-3. 砒素

A1 (前頁続き)

- ・ ICP-MS測定における干渉除去法としては、コリジョン・リアクションセル技術と、干渉補正係数を用いる数学的補正が代表的な方法として挙げられます。
- ・ コリジョン・リアクションガスとして一般的に用いられるヘリウムと水素を比較すると、一般的には二価イオンの低減には水素が効果的ですが、水素によりAsの感度が著しく低下するためにAsの分析に水素を使用するのは推奨されません。
- ・ ArCl^+ や CaCl^+ によるスペクトル干渉の除去のためにヘリウムを使用することが必須ですが、SmとNdの二価イオンの低減は不十分ですので、この場合は干渉補正係数を用いる数学的補正を併用することが必要となります。数学的補正の詳細については上記の論文を参照して下さい。
- ・ この他にも、酸素リアクションを用いるマスシフト法や高分解能ICP-MSを用いる方法もあります。

B. 土壌試料 B-3. 砒素

Q2

- 試料量を0.1g 0.2g 0.5g 1gで分析を行い0.1gが中央値より高めになり1gが中央値に近くなる傾向になりました。試料量の統計とマイクロウェーブ分解実施の統計データを教えて下さい。

A2

- 試料量の統計データは以下の通りです。マイクロウェーブ分解は土壌試料分析の公定法には含まれないので今回の調査では集計しておりません。

| 分析方法等-試料量(砒素) (g) | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV% |
|-------------------|-----|------------|---------------|----------|
| 1. 6未満 | 4 | 6.79 | 0.888 | 13.1 |
| 2. 6以上7未満 | 190 | 6.43 | 0.579 | 9.01 |
| 3. 7以上10未満 | 35 | 6.30 | 0.756 | 12.0 |
| 4. 10以上15未満 | 10 | 6.69 | 0.736 | 11.0 |
| 5. 15以上 | 11 | 6.44 | 0.683 | 10.6 |

(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%)。

B. 土壌試料 B-3. 砒素

Q3

- ・コンタミ以外に共存物質等の影響で分析値が高くなる要因があれば教えて下さい。

B. 土壌試料 B-3. 砒素

A3

- ・ ICP-MS測定において、共存物質に起因する高値の要因としては、スペクトル干渉 (ArCl^+ , CaCl^+ , 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。
- ・ 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信号強度が高くなることが知られています。一般的に非スペクトル干渉は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分析値が高くなる場合があります。
- ・ 土壌中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を用いる土壌中砒素分析における注意点, 環境と測定技術, 47(10), 16-23 (2020).)

B. 土壌試料 B-3. 砒素

Q4

- ・ ICP-MSで測定すると砒素が低めに定量されることが多く、また複数回測定した際の値のばらつきも大きく、原因が分からず困っています。考えられる原因や改善方法などお教えいただければ幸いです。

A4

- ・ Asはイオン化エネルギーが大きく、ICP-MS測定において分析が困難な元素の一つであり、様々な課題があります。
- ・ 定量値が低めになる傾向の原因としては、内標準元素の選択が不適切である可能性があります。Q3とも関連しますが、Asの感度変動は他の元素とは異なる場合がありますので、マトリックスの種類や濃度により適切に選択する必要があります。どうしても感度変動の補正が困難な場合には、標準添加法を適用することも効果的だと思います。
- ・ また、なるべく高温のプラズマ条件（ロバスト条件）を使用することも、ばらつきを小さくする上で重要となります。さらに、AsやSe等の感度が悪い元素を測定する際には、積分時間を他の元素よりも長くすることが推奨されます。

B. 土壌試料 B-3. 砒素

Q5

- ・リアクションガスに水素を使用して測定しましたが、測定結果から干渉を取り除けたかを、どのようにして判断すれば良いかご教示お願い致します。

A5

- ・測定試料へのAsの添加回収試験では、干渉除去の効果を確認することはできませんので、以下の様なモデル溶液を用いる確認試験が必要となります。
- ・土壌試料中Asの分析に対するスペクトル干渉には、 ArCl^+ 、 CaCl^+ 、 Nd^{2+} 、 Sm^{2+} などが考えられます。As 1 ng/mL溶液に干渉種 (Cl, Ca, Nd, Sm) を共存させたモデル溶液 (例えばAsの0.1 mol/L塩酸溶液) を測定し、設定値 (1 ng/mL) に対する回収率を算出することで干渉除去の可否を判断することができます。干渉種のみを含む溶液を測定し、Asが検出されないことでも干渉除去の効果を確認できます。
- ・ただし、リアクションガスに水素を使用した場合には、分析対象であるAsの感度が著しく低下しますので、微量のAsを分析する際にはその点も留意して下さい。

C. 模擬水質試料 C-1. PFOS

Q1

- ・ 分岐異性体と直鎖体の濃度をそれぞれ定量下限値未満であっても手動波形処理でまとめて計算すれば定量下限値を上回る場合、その測定値を扱う方法が問題となっています。例えばPFOSの定量下限値が0.3 ng/Lの場合、直鎖体と分岐異性体の濃度が共に定量下限値未満である場合、手動波形処理で一つのピークとして面積を出して定量することで定量下限値を上回る値を得ることができます。片方だけ定量下限値未満の場合、その未満の部分を0.3として計算するべきか、手動波形処理で一つのピークとして定量可能なのでそのようにするべきでしょうか。

C. 模擬水質試料 C-1. PFOS

A1

- ・ 環境省の通知では、ピーク面積を合算するのか、それぞれのピーク面積の濃度を算出してから合算するのか、詳細が書かれていませんので、どちらの方法も考えられます。
- ・ なお、厚労省の通知では、直鎖と分岐異性体のピーク面積を合算することと書かれていますので、ピーク面積の合算値で定量下限を上回れば、合算の定量値として報告することになります。

C. 模擬水質試料 C-1. PFOS

Q2

- 分岐鎖の定量ピークをアサインする際、分岐鎖の確認イオンのピークが見られないことがあるのですが、アサインすべきでしょうか？しない場合、 m/z 比等で確認するのでしょうか？

A2

- 分岐異性体の定量イオン・確認イオンの強度比が、他の試料と一致しているかどうか等を確認して総合的に判断して頂きたいと思います。アサインする場合、分岐鎖のピーク強度が低くても、確認イオンのピークがベースラインに埋もれていると判断できるかどうかポイントになると思います。

C. 模擬水質試料 C-1. PFOS

Q3

- ・前処理の際、アンモニアメタノールで試験管に溶出して濃縮すると、検液中に析出物が出る場合があります。このような事例が知見としてありましたら教えて頂けますでしょうか。また、解決した事例もありましたら合わせて教えて頂けますでしょうか。

A3

- ・検水中に含まれる不溶性の塩類が析出したものと思われます。環境省の通知法にしたがってメタノール:水(1:1)で1mLに定容する際に再溶解する場合は問題ありません。
- ・析出物が残ることで回収率が低下することはないと思いますので、析出物をできるだけバイアルに移さないように注意して下さい。

C. 模擬水質試料 C-2. PFOA

Q1

- ・ PFOS PFOAの測定方法（要監視項目 付表1）に、「PFOAはメタノール溶媒中で保存した期間が長いほどエステル化が進み、濃度が低下することが示唆されているため、保存期間に留意が必要である。なお、アルカリ性に調整したメタノール溶媒を用いることで、PFOAのエステル化を防ぐことができる」と記載があります。具体的な保管方法（溶媒、保管期間等）があればご教授ください。

A1

- ・ 全ての標準液について同様ですが、メーカー指定の保存方法・期限を守って使用して頂きたいと思います。例えば富士フイルム和光純薬の標準液はメタノール溶液ですが、冷凍保存で12ヶ月の安定性が保証されています。適切な保管条件下であれば有効期限内の安定性に懸念はないと考えられます。

C. 模擬水質試料 C-2. PFOA

Q2

- 固相抽出の通水ラインに樹脂系の素材を使わないようにしたり、ライン自体を短くしたりと工夫したがブランクにある程度の量のPFOAが検出された。ブランクで検出されるPFOAを低減するための対処法があれば御教示ください。

A2

- 固相抽出の通水ラインだけでなく、バルブ・シリンジもフッ素系樹脂が使われている場合があります。注意が必要です。また、使用器具を事前に有機溶媒（アセトン・メタノール）で洗浄することや、精製水の汚染がないかを確認して下さい。
- 分析装置自体からブランクが検出されることがあるので、装置内部の配管の素材の見直しや、Delayカラムの使用も対処法として考えられます。

C. 模擬水質試料 C-2. PFOA

Q3

- ・ PFOSおよびPFOAはガラスへ吸着するため、採水容器はポリ容器とされていますが、これは水中の場合であって、メタノールやメタノール：水=1：1中のような場合はガラスへの吸着は考慮しなくて良いでしょうか？測定バイアルは樹脂製を使用していますが、試験操作ではガラス製品を使用する部分があります。

A3

- ・ 有機溶媒中ではPFOS・PFOAの容器への吸着は起こりにくいと考えられます。

C. 模擬水質試料 C-3. PFHxS

Q1

- PFOS、PFOAに関して水濁法に指定物質として追加されましたが、PFHxSも含めた基準（指針）値の設定について、日本国内のPFAS規制について最新情報があれば教えてください。

A1

- 国内のPFAS規制の現状は下表のとおりとなります。

| | 第一種特定化学物質指定 | 要監視項目指定 | 要調査項目指定 | 水道水質基準指定 |
|--------------|--------------|---------|---------|----------|
| PFOS(及びその塩) | 2010年4月 | 2020年5月 | | 2020年2月 |
| PFOA(及びその塩) | 2021年10月 | 2020年5月 | | 2020年2月 |
| PFHxS(及びその塩) | 2024年春以降施行予定 | | 2021年3月 | |

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

Q1

- ・ 六価クロムのジフェニルカルバジド法について伺います。水に硫酸とエタノールを加えて前処理したものを対照液としますが、それとは別に検量線の0を作成する必要がありますか。

A1

- ・ 検量線については、定量する濃度に対して、上下を挟み込むように濃度範囲を設定すれば、0を作成する必要はありません。なお、検量線溶液についても対照液を調製し測定する必要があります。

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

Q2

- ・ 六価クロムのジフェニルカルバジド吸光光度法において、分析検体が多数あり、全検体に発色試薬を添加した後、添加5分後に測定開始した場合、序盤に測定した検体と終盤に測定した検体とでは発色時間に差がありますが、分析値に有意差は生じますか。

A2

- ・ 発色後の放置時間が長くなると退色してきます。しっかりと5分後というのを守っていただきたいと思います。沢山検体があり、コントロールが難しい場合は、逐次分析を行う形にするか、若しくは共存物質の影響が小さい場合は、流れ分析法で自動化して発色後の時間を一定にするという方法もあるかと思います。

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

Q3

- ・ 六価クロムのICP法について、三価クロムが含まれている場合、前処理で鉄ミョウバンを加えて沈殿を作りすぎる作業があります。このとき、微アルカリはどの程度（pH8～9位?）ですか。また六価クロムの回収率を上げたいのですが、注意点はありますか。

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

A3

- ・ pHは加熱前が10ぐらい、加熱後は9～10が良いと思われます(次ページの論文参照)。ただし、アンモニア添加後に加熱するために、途中でアンモニアが試料液中の炭酸などとの中和反応や揮発性のために抜けて、pHが下がり過ぎて沈殿が不十分となる場合もあるので、加熱後にpHを確認すると良いと思います。この共沈は三価クロムが対象ですが、pHが低すぎると六価クロムも共沈するのでpHは下げない方が良いでしょう。以上のことから、新たな試料条件で試験する場合は、加熱後のpHの確認と六価クロムおよび三価クロムの添加回収試験で評価した方が良いでしょう。
- また、本法が適用困難な場合は、共沈法を用いずに六価クロムを三価クロムを簡便に分離して測定する液体クロマトグラフICP質量分析法を検討されるのも良いかと思っています。

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

A3 (追加回答)

- ・ 廃棄物の方で検討した結果では、pH10ぐらいが良いという結果になっています。なおかつアンモニアだと加熱中に揮発してしまうので、水酸化ナトリウム添加の方が良いというのが、検討から分かっています。去年、分析化学という雑誌に門木先生が論文を發表していますので、詳細はそちらをご参照下さい。(政井咲更美、門木秀幸、有田雅一：「焼却灰溶出液中の六価クロムの定量における水酸化鉄(III)共沈時のpHの影響」分析化学、Vol. 71、pp. 679-685 (2022))この論文では、水酸化ナトリウムを使ってpH10に調整するのが六価クロムの回収率を上げるためには良い条件ということになっています。

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

Q4

- ・ 六価クロムの分析で、Al共沈とFe共沈ではどちらの方が回収率が良いですか。

A4

- ・ 目的と分析方法によります。ジフェニルカルバジド法であればアルミ共沈になります。妨害になる金属を除くのが目的となります。原子吸光法、ICP発光分光、ICP-MS等の三価クロムを分離しないと測れない測定法には、鉄共沈が使われます。いずれにしても、夾雑物質が多いものに関しては、前処理をしないといけないというのが現行の告示法ですが、液体クロマトグラフICP質量分析法ではその辺が改善される可能性があります。工場排水、河川水での添加回収試験では、非常に良好な結果を得ています。ただし、海水や産業廃棄物等の溶出液まで含めるとどうなるかはこれから検討しないといけないと思います。

A. 模擬水質試料 A-1. 六価クロム

Q5

- ・ 六価クロムの分析において、試料中に還元性物質（亜硫酸イオンなど）が存在すると正しく測定できないケースがよくあります。このような場合の有効な対処法をご教示下さい。

A5

- ・ JIS K0102の65の備考9に次亜塩素酸を添加して酸化する方法があります。還元を抑制する方法ですが、うまくいかないという報告もあります。液体クロマトグラムICP質量分析法法等の新しい分析法の検討が進めば良いと考えています。六価クロムの測定は夾雑物の影響、価数の影響があるので、六価クロムおよび三価クロムの添加回収試験を行い、酸化還元が起こっていないかも含めて検討すると良いかと思えます。

A. 模擬水質試料 A-2. カドミウム

Q1

- ・カドミウムのICP-MS分析方法について、希釈倍率に関わらず測定値が高い傾向が出ました。検量線の範囲が広すぎると測定値にずれが生じるとのことですが、どのくらいの濃度範囲を取れば良いですか。

A. 模擬水質試料 A-2. カドミウム

A1

- ・ 検量線の範囲は、求められる精度等、目的に応じて変えていけば良いと思います。今回の試験の様に、有効数字が3桁といったシビアなところを測る場合は、ICP-MSでは10倍程度の範囲になります。試料濃度を5ppbとすると1ppbから10ppbぐらいの検量線を引き、丁度真ん中に定量濃度が来るような形で点数を増やすと精度良く測れると思われれます。一方、100倍といった範囲で検量線の低濃度域で測定してしまうと、検量線の高濃度域が少しずれただけで、傾きが変わって値がずれてくるということがあります。

A. 模擬水質試料 A-3. 鉛

Q1

- ・鉛の測定の際、操作ブランクが検出下限以上の場合は、差し引いて補正と書かれていますが、検出下限以下の場合は差し引かなくとも良いですか。

A1

- ・操作ブランクが検出下限以下の場合は、定量結果に大きな影響はないと思いますが、測定する濃度にもよるので、差し引いて下さい。なお、ブランク値は、常に低い濃度に維持しないとイケませんので、濃度が上がっていないか必ずチェックして差し引いた方が良いかと思います。

A. 模擬水質試料 A-4. 砒素

Q1

- ・ 砒素のICP-MS分析法において、コリジョンリアクションセルに使用するガスの種類で妨害物質の除去に差はでますか。

A1

- ・ ArCl やCaCl を除ければ問題ないかと思えます。想定される濃度の妨害物質を含む模擬溶液を測定して除去ができていることを確認して下さい。

A. 模擬水質試料 A-4. 砒素

Q2

- ・ 砒素をHG-AAS法で測定する場合に、正の誤差になるような要因はありますか。

A2

- ・ 装置、水、試薬に砒素が混入してしまって、プラス側の方に振れることが考えられます。特に水素化ほう素ナトリウムは、低純度の試薬に砒素が不純物として含まれる事があり、バックグラウンドの検出強度上がるため、低濃度域が測りづらくなります。規格に従って純度を確保した試薬を使って下さい。器具に関しても、時々試薬が流れてるラインを洗浄するとベースラインが安定することがあります。日頃ベースラインの挙動を見て、ラインの汚染にも注意して下さい。

A. 模擬水質試料 A-1～4. 金属等

Q1

- ・ ICP発光分析方法において機器メーカーによる差異はありますか。

A1

- ・ 測定条件に依存するところが大きいので、メーカーによる差異は一概には言えません。測定条件は以下の点にご留意ください。定量条件を整備する（共存物質濃度が高い試料は内標準法や標準添加法の方が絶対検量線法よりも正確）。低濃度試料は軸方向で測定。波長の選択では、バックグラウンドノイズが小さい波長、共存物質由来の発光干渉がない波長などを選択する。

A. 模擬水質試料 A-1～4. 金属等

Q2

- ・ 経験則で良いので教えてください。海水を希釈以外の前処理をすることなく ICP-MS分析する場合には、どの程度まで希釈して分析することがありますか。装置に影響が無いような、おおよその希釈倍率を把握したいです。

A. 模擬水質試料 A-1～4. 金属等

A2

- ・何を測りたいか、どの程度の濃度か、装置条件に依存しますがどの程度の高濃度試料を導入可能か、に依ります。また、仮に装置への導入がうまくいったとしても、その後プラズマの中で様々な干渉が起きやすくなるので、定量への影響が大きくなります。また、高濃度試料の長期的な測定では、インターフェースの洗浄等の保守、または、高濃度試料に対応した高価なインターフェース、といった負担も増えることもあります。このため、今回の調査結果のようにキレート等の抽出法で共存物質を分離して測る方が有効・有用な場合も多いと思われれます。

また、いずれの方法でも海水標準試料等を用いて正しく測定できているか評価した方が良いでしょう。

B. 土壌試料 B-3. 砒素

Q1

- ・ ICP-MSでの砒素の測定において、セルガスに酸素を使用した場合の特徴や注意点はありますか。

A1

- ・ 酸素を使用するということであると、酸素リアクションで生成した砒素酸化物の質量数91を測るということになります。基本的には砒素は質量数75で測るということになっていますので、プロダクトイオンを測るという方法が良いかどうかは微妙なところです。質量数91には、ジルコニウムがあるため、土壌の分析には適用が難しいということになります。酸素リアクションを使うのであれば シングルマスではなく、タンデム型のICP-MS/MSを使う方が良いと考えられます。酸素は非常に反応性が高いガスなので、酸素ボンベの取り扱い等にも気をつける必要があります。

B. 土壌試料 B-3. 砒素

Q2

- 土壌試料の砒素におけるスペクトル干渉について、サマリウムとネオジムの二価物における、数学的補正の具体的な計算方法をご教示ください。

B. 土壌試料 B-3. 砒素

A2

- 例えばサマリウムの10ppbの溶液、ネオジムの10ppbの溶液それぞれをまず測定します。その時に見かけの砒素濃度が例えば1ppb出たとします。次に試料を測って試料中のネオジムの濃度が5ppbだったとすると砒素として0.5ppbぐらいの干渉があるはずということになります。砒素が1.5ppbと出たとしてもそのうちの0.5ppbはネオジムの二価のイオン干渉ですので、先ほどの干渉相当濃度である0.5ppbを差し引くと、砒素としては1ppbになるといった結果になります。サマリウムについても同じように行います。ネオジム、サマリウムそれぞれの単独の標準液を測って補正係数を算出し、実際の試料の測った時のネウジウムとサマリウムの濃度に補正係数をかけて、砒素の濃度から差し引くというのが補正式の原理になります。詳細は以下の論文をご参照ください。（藤森英治：「ICP-MSを用いる土壌中ひ素分析における注意点」環境と測定技術、Vol. 47、No. 10、pp.16-23（2020））

B. 土壌試料 B-1～3. 全般

Q1

- ろ過の際、メンブランフィルターの直径について、告示19号での指定はありません。告示46号と同様に90mmで行った方が良いですか。

A1

- 告示46号では、ろ過速度が非常に小さく、ろ過に時間がかかるので、ろ紙の直径は90mmの方が良いだろうということになりました。告示19号ではろ過に時間がかかりませんので、特に90mmに揃える必要はないと思います。

B. 土壌試料 B-1～3. 全般

Q2

- ・スペクトル干渉除去確認について、ヘリウムガスを用いた場合でも同様にモデル溶液を作製して行えばよろしいですか。

A2

- ・ヘリウムガスを用いた場合に限らず、モデル溶液を使うのが基本的な考えになります。

B. 土壌試料 B-1～3. 全般

Q3

- ・メンブレンフィルタを使用する際に、GA-100等のガラス繊維ろ紙をプレフィルタとして使用することは、告示法から外れますか。

A3

- ・ガラス繊維ろ紙は、例えば塩酸を使用すると空試験値が上がるのが懸念されるので、微量金属の分析には不適切と思われます。廃棄物の溶出試験では、ガラス繊維ろ紙をプレフィルタとして使うことが議論になったことがあります。その時には、効果について検証してないため、公定法として認められないという見解がありました。土壌においても、効果が確認できていない限り、公定法として認めることはできないと考えられます。

C. 模擬水質試料 C-1～3. 全般

Q1

- PFAS分析のイメージでは、フッ素系の器具を使ってはいけないと感じています。実際にどの程度器具からPFASが溶出するか等の知見はありますか。

C. 模擬水質試料 C-1～3. 全般

A1

- ・使っている器具等によって溶出は様々で、新品なのか使い込んでいるものなのかといった事でも違ってきますので、どの程度ということを一言でお答えするのは難しいと思います。フッ素系の器具を使わないということは大前提になりますが、一方で、LC-MSの配管あるいは内部や、固相抽出装置の器具の一部にフッ素系樹脂が使われている場合があります。一番良いのはそれらを全て交換するという事になりますが、簡単に交換できないような部品もあると思います。実際にどの程度ブランクが出るのかを確認した上で、試験をすることが重要と思います。

C. 模擬水質試料 C-1～3. 全般

Q2

- ・ 今回のPFASは3物質のみでしたが、今後の精度管理調査でその他の物質を追加する予定はありますか。

A2

- ・ 現在の調査の5か年計画では、令和7年度までPFAS調査の予定はありません。今後、次の調査5か年計画（令和8～12年度）を策定することとなりますが、その内容はまだ未定です。