

令和6年度環境測定分析 統一精度管理調査

模擬排水試料 (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。

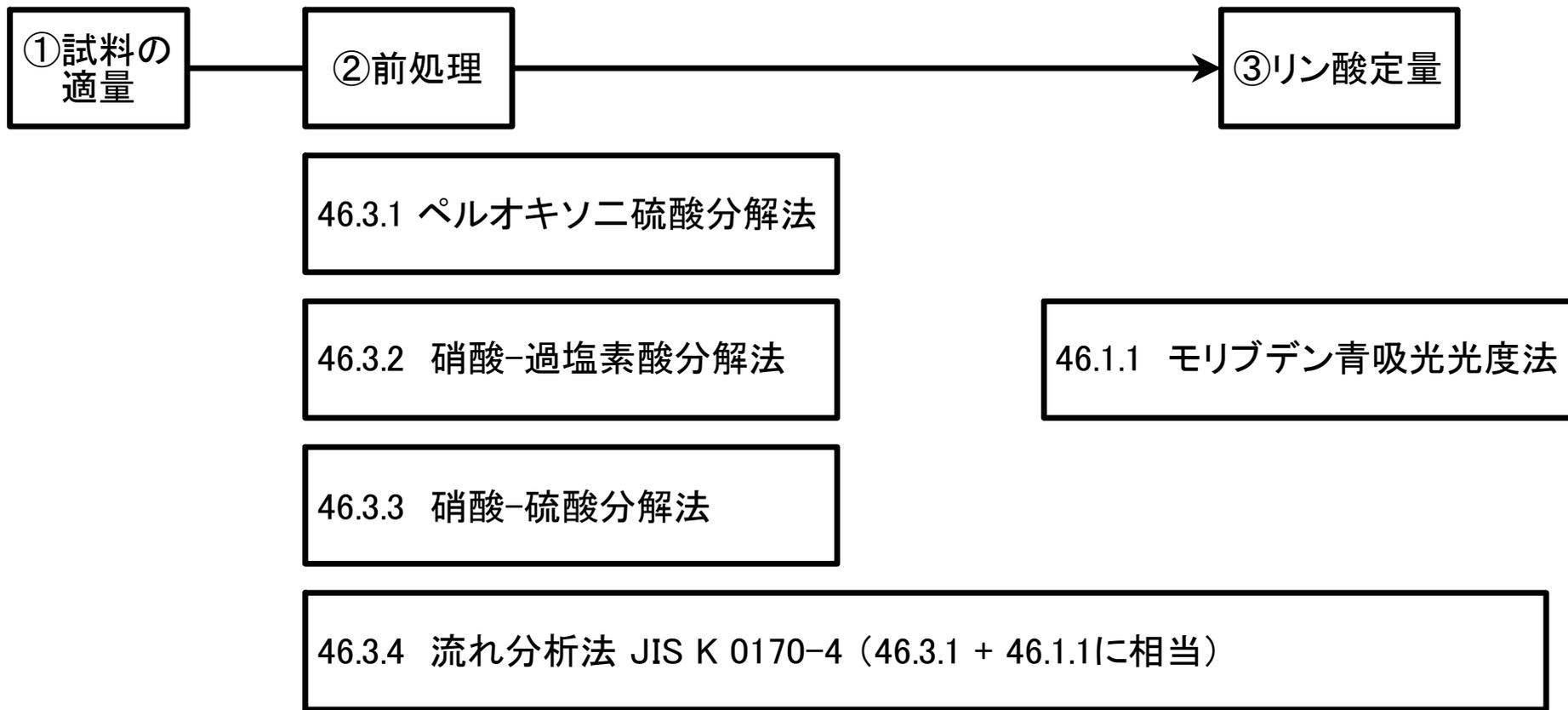
目次

| | | |
|----------|-----------|----|
| 1. 全燐 | ▪ ▪ ▪ ▪ ▪ | 3 |
| 2. ほう素 | ▪ ▪ ▪ ▪ ▪ | 11 |
| 3. カドミウム | ▪ ▪ ▪ ▪ ▪ | 28 |
| 4. 鉛 | ▪ ▪ ▪ ▪ ▪ | 43 |
| 5. 鉄 | ▪ ▪ ▪ ▪ ▪ | 52 |
| 6. 質問と回答 | ▪ ▪ ▪ ▪ ▪ | 65 |

1. 全磷

全燐の分析フロー

○ 環境庁告示第64号の検定方法: JIS K 0102 46.3



外れ値の原因(全燐) (本編20~22頁)

○外れ値等:20回答

- 分析回数3回未満:1回答
- Grubbsで小さい値:6回答
- Grubbsで大きい値:3回答
- 室内精度CVで大きい値:10回答(ただし9回答は5%以内)

○想定される原因

- 記載間違い・計算間違い:8回答
- 希釈倍率を正しく濃度計算に反映していない等が、Grubbsで小さい値や大きい値となった原因と考えられる。
- ばらつきが大きくなる可能性がある操作:2回答
- 分解瓶の密栓が不十分である、3回測定をそれぞれ別日に測定した等の操作をした等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(全燐)(本編23頁)

○分析方法

- ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と流れ分析法がほとんどを占めていた。平均値の差、室間精度CVの有意差あり
- 有意差は極めて小さく問題は無い。

| 試料分取量(mL) | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|--------------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法 | 227 | 12.0 | 0.357 | 2.98 | 12.2 |
| 2. 硝酸-過塩素酸分解法 | 10 | 11.8 | 0.369 | 3.14 | |
| 3. 硝酸-硫酸分解法 | 4 | 11.8 | 0.443 | 3.76 | |
| 4. 流れ分析法 | 151 | 11.9 | 0.271 | 2.28 | |

(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:1と4 精度の違い:1と4

要因別の解析(全燐)(本編26頁)

○流れ分析法-酸化分解及び加水分解率・繰り返し性の確認

- 酸化分解率の確認：実施率15.9%
 - 事前にニリン酸カリウムを用いて酸化分解率の確認が必要。
- 加水分解率の確認：実施率 19.6%
 - 事前に有機体燐溶液を用いて加水分解率の確認が必要。
- 繰り返し性の確認：実施率 48.6%
 - 検量線用の標準液を用いて繰り返し測定し、繰り返し性の確認が必要。
 - 実施率は半数以下であり、全ての機関での実施が望まれる。今回の模擬試料では確認の有無による平均値、空間精度への影響はほとんどなかったが、実試料は難分解性化合物を含む可能性も有るため事前確認は必須。

過去の結果との比較（全燐）（本編27頁）

○過去の結果との比較（外れ値等棄却後の結果）

- 今回の室間精度CVは調査6回中でR3年度と同レベルで最も小さかった。過去5回に比べて10～100倍程度添加濃度が高く、それに伴い、希釈操作・希釈倍率の計算間違いが複数機関で見られた

| 実施年度 | 試料 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 | | 添加濃度 (mg/L) | 備考（燐を含む試薬） （主な共存物質） |
|------|------|-----|---------------|----------|-------|----------------|-------------------------------------------------|
| | | | | SD(mg/L) | CV(%) | | |
| H13 | 模擬水質 | 478 | 0.150 | 0.00965 | 6.4 | 0.15 | トリポリリン酸ナトリウム 塩化ナトリウム30 mg/L |
| H26 | 模擬水質 | 394 | 0.0707 | 0.00388 | 5.5 | 0.072 | リン酸水素カリウム及びトリポリ リン酸ナトリウム 塩化ナトリウム150 mg/L |
| H30 | 模擬排水 | 345 | 4.91 | 0.208 | 4.24 | 5.0 | トリポリリン酸ナトリウム 塩化ナトリウム3000 mg/L |
| R03 | 模擬排水 | 375 | 4.69 | 0.131 | 2.79 | 4.77 | リン酸標準液及びAMP テトラフルオロホウ酸カリウム |
| R04 | 模擬水質 | 347 | 0.0495 | 0.0460 | 9.31 | 0.0500 | リン酸標準液及びAMP 人工海水の1/10(塩化ナトリウ ム2350 mg/L等) |
| R06 | 模擬排水 | 392 | 11.9 | 0.333 | 2.80 | 12.2 | リン酸標準液及びAMP テトラフルオロホウ酸カリウム |

参加機関での留意事項1(全燐)

○試薬・器具の管理

- 使用する器具は汚染防止のため必ず洗浄(希塩酸、蒸留水、共洗い、超純水使用)。
- 使用する試薬はすべて使用期限内で、分析直前に新鮮な超純水を使用。
- 発色試薬や標準溶液の保存温度、保存方法に注意。

○試料処理

- 予備試験で試料の濃度を確認し、適切に希釈して分析。
- 分解後の上澄みに濁りがないか確認。
- 測定後の試料は冷暗所で保管。
- 塩化物イオンや砒素などの妨害物質の確認。
- 分解操作中に発生する臭いや不純物に注意(塩素臭なしであれば追加操作なし)。

参加機関での留意事項2(全燐)

○測定

- 電源を入れて30分以上暖気運転を行い安定化を図る。
- メーカー推奨の波長(例:800nm)で測定。
- 試料の希釈倍率を調整し、適切な定量範囲内で測定を行う。
- 試料が酸性(pH3.5~3.6)の場合は中性に調整してから測定。
- 分析機器メンテナンスを行い、測定前に異常値が無いか確認。
- 測定前後の温度に留意し、発色操作後の測定時間を一定にする。
- 測定値に異常がある場合は、既知濃度試料を用いて補正。

○その他

- 分析に必要なデータ(検量線用ブランク、試薬ブランクの平均値)は正確に記載。

2. ほう素

ほう素の分析方法

○環告64号

ほう素は溶存のものを対象としており、懸濁物が含まれる場合には、ろ過又は遠心分離により除去する。

(1) メチレンブルー吸光光度法 JIS K 0102:2019の47.1

⇒注(4) ふっ化物イオンが共存する場合はc) 1)の操作を行うと、ほう素が抽出され失われるため、**注(2)(有機物が多量に共存する場合)の操作を行う。**

(2) アゾメチンH吸光光度法 JIS K 0102:2019の47.2

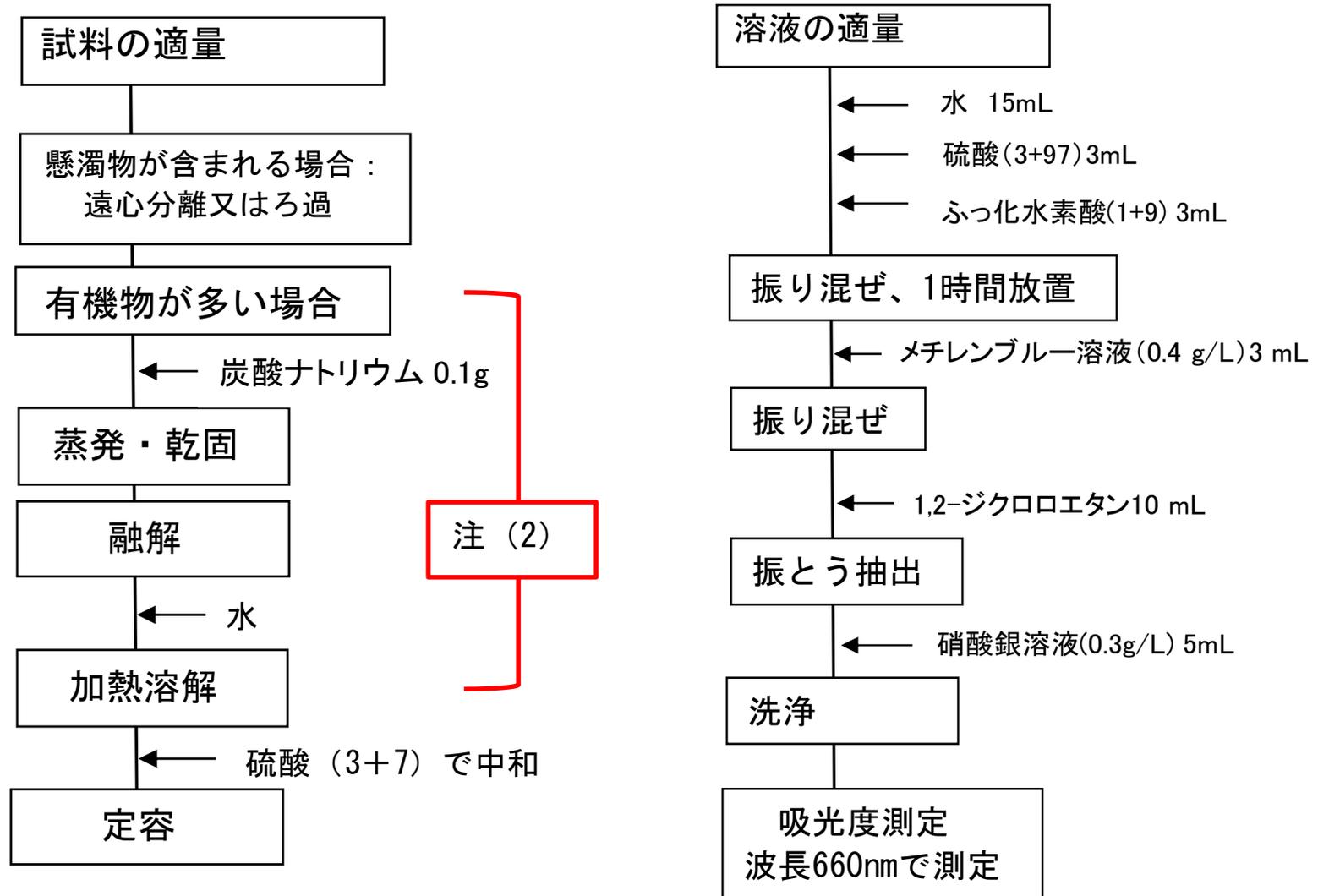
⇒ほう酸が、pH約6でアゾメチンHと反応して生成する黄色の錯体の吸光度を測定してほう素を定量する。今回の調査では、ほう酸のみを分析対象としている同分析法では分析できない物質が含まれるため、同分析法を選択することは不可とした。

(3) ICP発光分光分析法 JIS K 0102:2019の47.3

(4) ICP質量分析法 JIS K 0102:2019の47.4

ほう素及びその化合物の分析フロー

○メチレンブルー吸光度法: JIS K 0102:2019の47.1



外れ値の原因(ほう素) (本編29～31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：6回答
- Grubbsで大きい値：5回答
- 室内精度で大きい値：4回答

○想定される原因

- 装置の整備不良：3回答
- 導入部の不良や装置の汚れ、試料間の洗浄不足が、Grubbsで小さい値や大きい値、室内精度で大きい値となった原因と考えられる。
- 不適切な検量線：4回答
- 「直線性のよくない検量線」「上限を超えた濃度域の測定」が、Grubbsで小さい値や大きい値、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(ほう素) (本編29～31頁)

○想定される原因

- メチレンブルー吸光光度法で、前処理の蒸発乾固・融解操作を行わなかった: 2回答
 - テトラフルオロホウ酸が抽出操作時に損失し、Grubbsで小さい値となったと考えられる。
- マトリックスの影響: 1回答
 - 低倍率希釈時の絶対検量線法によるマトリックス影響がGrubbsで大きい値となった原因と考えられる。
- 記載間違い・計算間違い: 3回答
 - 内標準物質の不安定な測定が室内精度で大きな値となった原因と考えられる。

要因別の解析(ほう素) (本編31頁)

○分析方法

- 平均値はメチレンブルー吸光光度法が有意に低い
- ICP発光分光分析法とICP質量分析法の各回答率は50.7%と48.5%とほぼ同じで計99%と回答数のほとんどを占めた
- メチレンブルー吸光光度法は回答数3と少ないが、平均値は添加濃度よりも低かった(11.4 mg/L)

| 分析方法 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|-----------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. メチレンブルー吸光光度法 | 3 | 11.4 | 0.853 | 7.45 | 12.9 |
| 2. ICP発光分光分析法 | 191 | 12.9 | 0.621 | 4.80 | |
| 3. ICP質量分析法 | 183 | 12.8 | 0.597 | 4.68 | |

(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、2と3

要因別の解析(ほう素) (本編31、32頁)

○メチレンブルー吸光光度法

- 全ての回答値が添加濃度より小さい値となっていた
- 蒸発乾固・融解操作は、抽出操作時のテトラフルオロホウ酸の損失を防ぐ役割がある。この操作は測定妨害となる多量の有機物やほう素の損失の要因となるふっ素イオンが共存する場合に行う必要があり、今回の試料条件では有機態りん酸も含んでいることからその点からも蒸発乾固・融解操作は行った方が良い。
- 複雑な前処理操作による損失(例:複数回の溶媒抽出)や高い空試験値(空試験応答値/試料応答値空試験値が0.26~0.69)が影響している可能性があると思われる。

要因別の解析(ほう素) (本編32頁)

○ ICP発光分光分析法

- 内標準物質は、イットリウムが最も多かった。使用しない場合も有意差はみられていない
- 実際の分析ではマトリックス影響が大きい試料も想定して内標準物質の使用、又は標準添加法で定量した方が良い。

| ICP発光分光分析法-内標準物質 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|------------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. イットリウム | 107 | 12.9 | 0.589 | 4.57 | 12.9 |
| 2. インジウム | 8 | 13.0 | 0.664 | 5.12 | |
| 3. イッテルビウム | 3 | 12.3 | 0.0694 | 0.565 | |
| 4. その他 | 6 | 12.8 | 0.410 | 3.22 | |
| 5. 使用しない | 66 | 13.1 | 0.661 | 5.04 | |

(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(ほう素) (本編32頁)

○ ICP発光分光分析法

- 装置メモリー低減対策は、酸、超純水、酸と超純水の組み合わせによる洗浄で室間精度CVが小さい
- 上記操作による洗浄が有効と思われる。

| ICP発光分光分析法- 装置メモリー低減対策 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|---------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. 酸による洗浄 | 39 | 12.9 | 0.469 | 3.64 | 12.9 |
| 2. 超純水による洗浄 | 78 | 12.9 | 0.598 | 4.64 | |
| 3. 酸と超純水による洗浄 | 56 | 13.0 | 0.645 | 4.96 | |
| 4. その他 | 8 | 13.4 | 0.963 | 7.19 | |
| 5. 行わない | 8 | 12.9 | 0.852 | 6.59 | |

(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

要因別の解析(ほう素) (本編32、33頁)

○ ICP質量分析法

- 装置メモリー低減対策は、酸、超純水、酸と超純水の組み合わせによる洗浄の何れも良好な結果を得た
- 金属など共存物質によって超純水のみではメモリーが残る可能性があるため、酸の洗浄も加えるなど留意してほしい。高濃度試料の場合はメモリーが残りやすいので洗浄操作は行うべきである。

| ICP質量分析法- 装置メモリー低減対策 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|-------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. 酸による洗浄 | 63 | 12.8 | 0.506 | 3.96 | 12.9 |
| 2. 超純水による洗浄 | 11 | 12.6 | 0.498 | 3.95 | |
| 3. 酸と超純水による洗浄 | 102 | 12.8 | 0.668 | 5.23 | |
| 4. その他 | 2 | 13.2 | - | - | |
| 5. 行わない | 5 | 12.6 | 0.389 | 3.09 | |

(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(ほう素) (本編33頁)

○ ICP質量分析法

- 内標準物質の使用は、ベリリウム(69%)が最も多く、次いでイットリウム(13%)、インジウム(7%)で-ほとんど(約90%)を占めている。水準間で有意の差は無いが、リチウムは空間精度CVがわずかに大きい(約7%)

| ICP質量分析法-内標準物質 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 空間精度 SD(mg/L) | 空間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|----------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. ベリリウム | 126 | 12.8 | 0.610 | 4.78 | 12.9 |
| 2. イットリウム | 24 | 12.8 | 0.536 | 4.19 | |
| 3. インジウム | 13 | 12.8 | 0.558 | 4.36 | |
| 4. ガリウム | 5 | 12.6 | 0.710 | 5.63 | |
| 5. リチウム | 5 | 13.1 | 0.947 | 7.24 | |
| 6. スカンジウム | 4 | 12.2 | 0.363 | 2.97 | |
| 7. コバルト | 3 | 12.6 | 0.222 | 1.76 | |
| 8. 使用しない | 2 | 12.9 | - | - | |

(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(ほう素) (本編33頁)

○ ICP質量分析法

- リチウムはほう素とイオン化機構が異なる点とプラズマ等の測定条件で影響を受けやすいので、他の元素を選択した方が良い。
- 水素リアクションセルとベリリウムによる内標準法の組み合わせの場合は、試料条件によっては BeH^+ が干渉する可能性があるため、その場合は質量数11、他のセルモード、又は内標準物質を選択した方が良い。
- 質量数10、11、ベリリウム内標準物質の場合は9も含めると低質量数の隣接した測定であるため、質量分解能が十分得られるようにICP質量分析計を調整したほうが良い。

過去の結果との比較(ほう素) (本編34頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 令和3、6年度のテトラフルオロホウ酸塩とほう素標準液の混合でテトラフルオロホウ酸の比率を上げているが、室間精度CVはほぼ同等で、ほう素の化学形態に依存せずおおむね良好な結果が得られている
- ほう素の化学形態に依存せずほぼ同じ分析感度が得られ、前処理も簡便なICP発光分光分析法とICP質量分析法の回答率が高いことと、今回の調査でほう酸のみ検出可能なアゾメチンH吸光光度法が除外されていることによるものと思われる。

| 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(%) | |
| H10 | 模擬水質 | 197 | 0.0501 | 0.00531 | 10.6 | 0.05 |
| H17 | 模擬水質 | 317 | 0.0655 | 0.00649 | 9.9 | 0.068 |
| H29 | 模擬排水 | 346 | 0.674 | 0.0540 | 7.87 | 0.644 |
| R03 | 模擬排水 | 362 | 2.00 | 0.0811 | 4.03 | 2.00 |
| R06 | 模擬排水 | 377 | 12.8 | 0.629 | 4.90 | 12.9 |

参加機関での留意事項1(ほう素)

○メモリー効果への対応

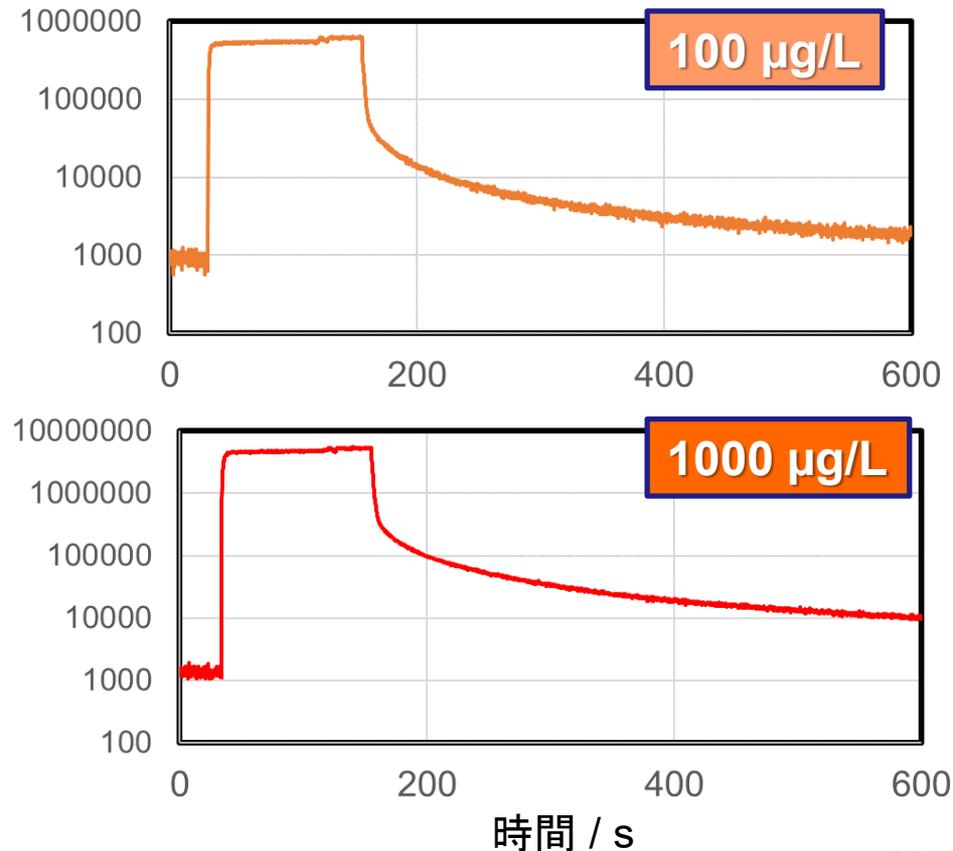
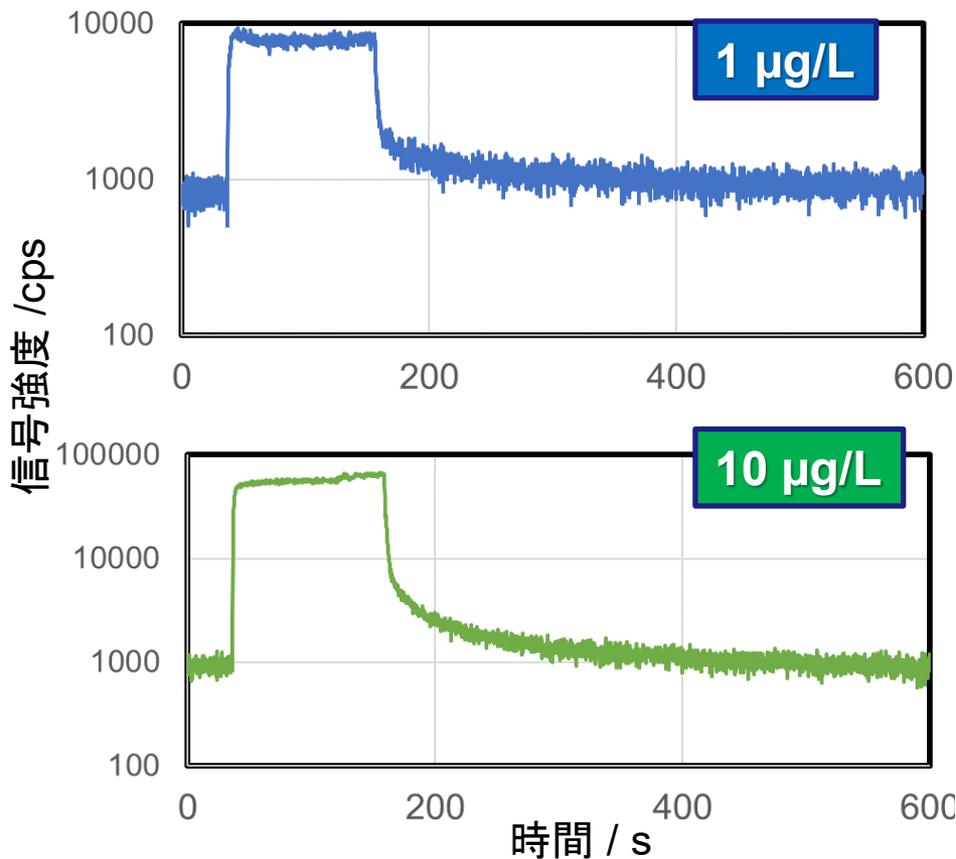
- ほう素は特に残留しやすく、検量線上限を超えると装置にメモリーが残るため、十分な希釈と洗浄が必要。
- 酸洗浄や超純水による洗浄を繰り返し実施(例:硝酸3回、180秒など)、測定毎に5%硝酸などのブランク試料を挟む。
- メモリー有無の確認:ブランクの応答値が定量下限の1/10以下であることを確認して次試料へ。

○試料処理

- 希釈操作の工夫:段階的な希釈による濃度確認。
- ホウケイ酸ガラス器具の不使用。テフロンやポリエチレン器具の使用。器具は酸洗浄・水洗浄を徹底。
- サンプルの性状確認:懸濁物の有無確認やpH調整(例:酸性試料の中和)など、適切な前処理を実施。

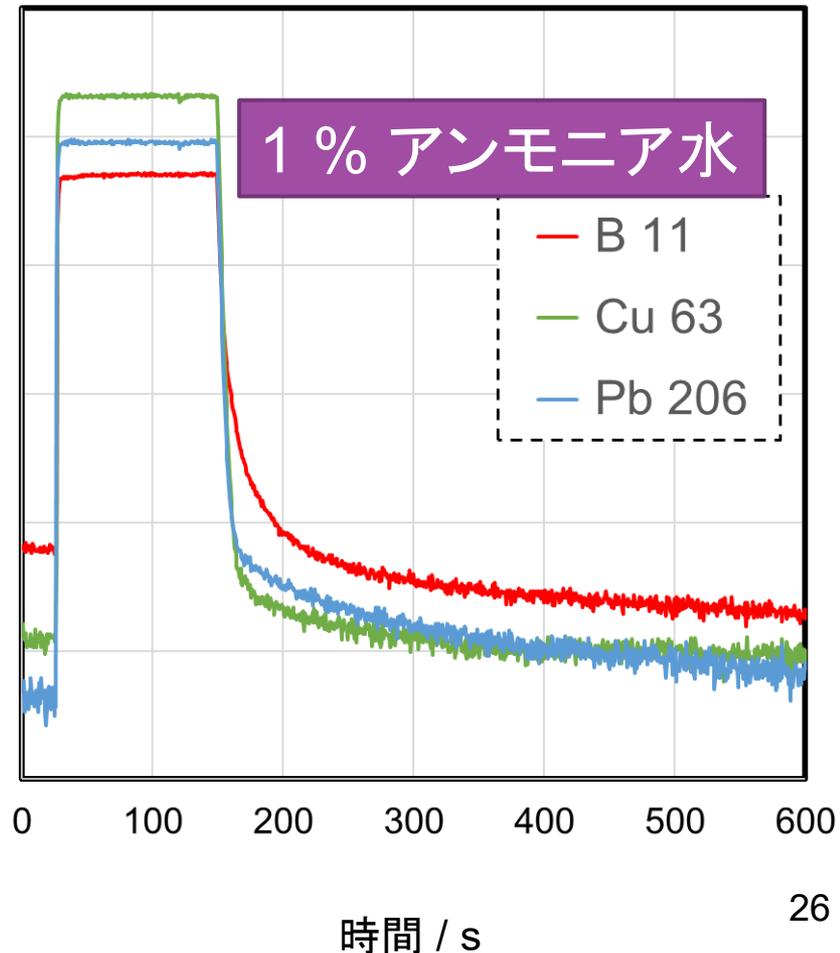
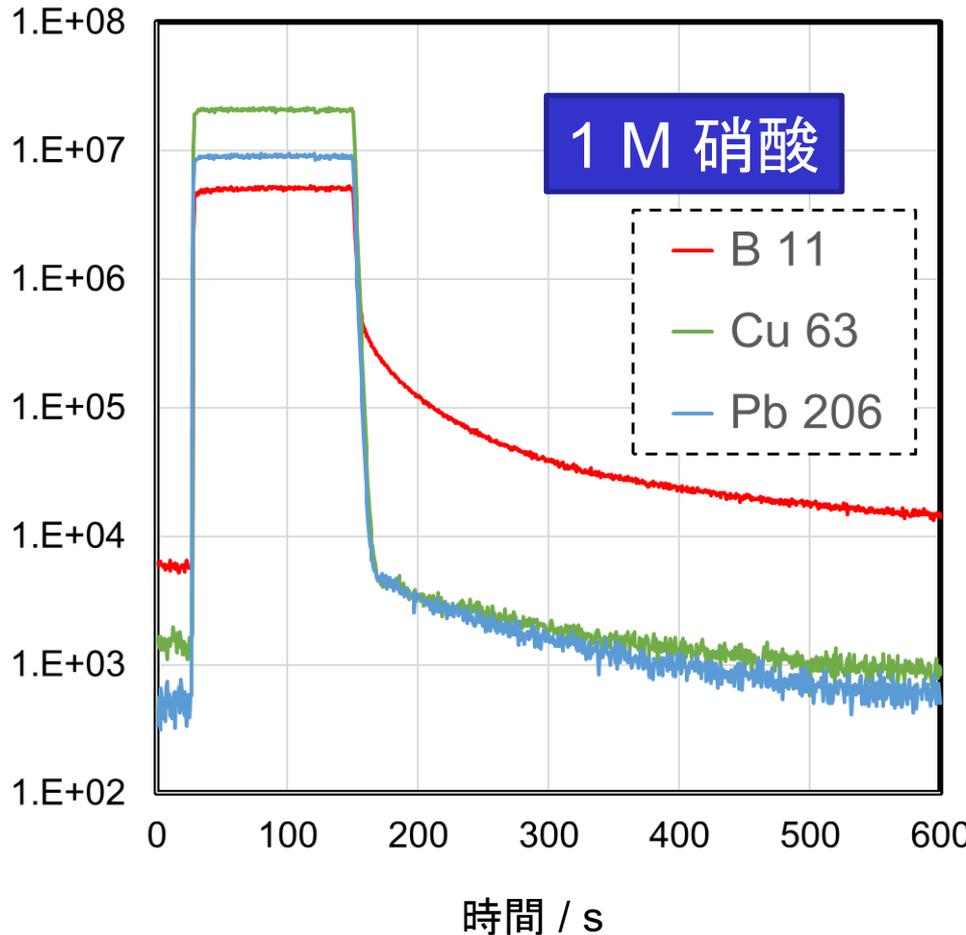
参考：ほう素のメモリー効果（ICP-MS測定）

- ほう素の標準液（0.1 M 硝酸溶液）を2分間導入した後洗浄液（0.1 M 硝酸）による洗浄効果を確認
 - 100 $\mu\text{g/L}$ 程度からメモリー効果が明確に認められる



参考：洗浄液によるメモリー効果の違い

- ほう素、銅、鉛の1000 $\mu\text{g/L}$ 標準液を2分間導入した後洗浄液による洗浄効果を確認
 - 酸よりもアルカリのほうが洗浄効果は高いが、完全に綺麗にはならない。その場合はプラズマを消して、スプレーチャンバー等をお湯で洗うのがお勧め。



参加機関での留意事項2(ほう素)

○コンタミネーション防止

- 硝酸浴、洗浄後の冷暗所保管、使用前の洗浄徹底。
- 底質処理など同日の測定を避け、交差汚染を防止。

○測定

- 内標応答値の安定性確認。イットリウム、セリウム、ネオジウム、サマリウムなどの希土類による干渉を避けるため、内標準物質にスカンジウムを採用(ICP発光分光分析法)。
- 希釈によって検量線の範囲内に収める。場合によっては検量線を拡張(例:10ppm→20ppm)して対応。
- 共存物質の影響を排除する目的で標準添加法や波長選定も実施。装置感度の変動管理:温度管理やランニングSTDを用いた感度チェック(±10%以内)。

○その他

- JIS法などでの希釈倍率や定量範囲の例示があればよい。

3. カドミウム

カドミウムの分析方法

(1) フレーム原子吸光法 (JIS K 0102の55.2)

(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)

試料



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)

○フレーム原子吸光法: 原子吸光を228.8 nmで測定
絶対検量線法

○電気加熱原子吸光法: 原子吸光を228.8 nmで測定
標準添加法

○ICP発光分光分析法: 発光を214.4 nm(例)で測定
絶対検量線法、内標準法

○ICP質量分析法 : 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

外れ値の原因(カドミウム) (本編36～38頁)

○外れ値等:17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:8回答
- 室内精度で大きい値:3回答

○想定される原因

- 不適切な検量線:2回答
- 検量線範囲が高すぎ、あるいは低すぎる等でGrubbsで小さい値になったと考えられる。
- 計算間違い・記載間違い:7回答
- 計算ミス、記載ミス、希釈倍率の記録ミス等で小さい値あるいはGrubbsで大きい値になったと考えられる。
- 10%未満の室内精度:2回答
- 室内精度は10%以下であって、大きな問題はないといえる。

要因別の解析(カドミウム) (本編38、41頁)

○分析方法

- 平均値:ICP質量分析法がICP発光分光分析法より有意に高く、わずかに添加濃度に近かった
- 室間精度CV:ICP質量分析法が電気加熱原子吸光法及びICP発光分光分析法と比べて有意に小さかった
- ICP発光分光分析法がICP質量分析法より平均値が有意に低かったが、その差はわずかであった。従来より、共存元素濃度が高い試料においてICP発光分光分析法が他の3つの分析方法より平均値が低い。その傾向及び対策について、今後も注視が必要である。

| 分析方法 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|---------------|-----|------------|---------------|------------|-------------|
| 1. フレーム原子吸光法 | 13 | 0.0230 | 0.00201 | 8.70 | 0.0240 |
| 2. 電気加熱原子吸光法 | 17 | 0.0222 | 0.00271 | 12.2 | |
| 3. ICP発光分光分析法 | 98 | 0.0221 | 0.00207 | 9.38 | |
| 4. ICP質量分析法 | 275 | 0.0226 | 0.00134 | 5.92 | |

(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:2と4、3と4

要因別の解析(カドミウム)(本編39頁)

○原子吸光光度法

- 定量方法は、フレイム原子吸光法では全ての回答が絶対検量線法を選択。電気加熱原子吸光光度法は、平均値が標準添加法の方が絶対検量線法よりも高く、添加濃度に近かった
- 電気加熱原子吸光光度法の定量方法は、JISでは標準添加法となっているので注意。

| 定量方法-フレイム原子吸光法 | 回答数 | 平均値(mg/L) | 室間精度SD(mg/L) | 室間精度CV(%) | 添加濃度(mg/L) |
|----------------|-----|-----------|--------------|-----------|------------|
| 1. 絶対検量線法 | 13 | 0.0230 | 0.00201 | 8.70 | 0.0240 |

| 定量方法-電気加熱原子吸光法 | 回答数 | 平均値(mg/L) | 室間精度SD(mg/L) | 室間精度CV(%) | 添加濃度(mg/L) |
|----------------|-----|-----------|--------------|-----------|------------|
| 1. 絶対検量線法 | 10 | 0.0211 | 0.00245 | 11.6 | 0.0240 |
| 2. 標準添加法 | 7 | 0.0238 | 0.00234 | 9.86 | |

(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

要因別の解析(カドミウム) (本編39頁)

○ICP発光分光分析法

- 平均値: 標準添加法及び内標準法の方が絶対検量線法よりも高く、添加濃度に近かった

| ICP発光分光分析法-定量方法 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|-----------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. 絶対検量線法 | 20 | 0.0203 | 0.00216 | 10.6 | 0.0240 |
| 2. 標準添加法 | 7 | 0.0236 | 0.00205 | 8.69 | |
| 3. 内標準法 | 71 | 0.0224 | 0.00174 | 7.74 | |

(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

- 内標準物質はイットリウムを使用した方が、内標準物質を使用しない場合よりも平均値が高く添加濃度により近く、室間精度CVが小さく精度が良好

| ICP発光分光分析法-内標準物質 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|------------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. イットリウム | 65 | 0.0224 | 0.00167 | 7.46 | 0.0240 |
| 2. インジウム | 4 | 0.0224 | 0.00324 | 14.4 | |
| 3. イッテルビウム | 3 | 0.0229 | 0.00103 | 4.48 | |
| 4. 金 | 1 | 0.0236 | - | - | |
| 5. 使用しない | 25 | 0.0210 | 0.00261 | 12.4 | |

(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5 精度の違い: 1と5

要因別の解析(カドミウム)(本編39頁)

○ICP質量分析法

- 平均値: 希釈倍率5未満の回答の方が、希釈倍率5以上の回答よりも低かった
- 室間精度CV: 希釈倍率5未満の回答の方が、希釈倍率5以上の回答よりも大きかった
- 共存物質として添加したカルシウムの干渉の影響と見られる。

| ICP質量分析法-試験液の希釈倍率 | 回答数 | 平均値(mg/L) | 室間精度SD(mg/L) | 室間精度CV(%) | 添加濃度(mg/L) |
|-------------------|-----|-----------|--------------|-----------|------------|
| 1. 5未満 | 86 | 0.0220 | 0.00150 | 6.81 | 0.0240 |
| 2. 5以上10未満 | 43 | 0.0228 | 0.00123 | 5.40 | |
| 3. 10以上20未満 | 98 | 0.0229 | 0.00110 | 4.82 | |
| 4. 20以上 | 34 | 0.0229 | 0.00132 | 5.78 | |
| 5. 50以上 | 14 | 0.0231 | 0.000887 | 3.83 | |

(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、1と4、1と5 精度の違い: 1と3

要因別の解析(カドミウム) (本編39頁)

○ICP質量分析法

- 室間精度CV: 装置メモリー低減対策を行わない回答の方が酸による洗浄を行った回答より大きかった

| ICP質量分析法-装置メモリー低減対策 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|---------------------|-----|------------|---------------|------------|-------------|
| 1. 酸による洗浄 | 100 | 0.0227 | 0.00117 | 5.15 | 0.0240 |
| 2. 超純水による洗浄 | 13 | 0.0224 | 0.00177 | 7.90 | |
| 3. 酸と超純水による洗浄 | 148 | 0.0226 | 0.00136 | 6.02 | |
| 4. その他 | 1 | 0.0244 | - | - | |
| 5. 行わない | 11 | 0.0225 | 0.00201 | 8.92 | |

(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5

- 定量方法は、絶対検量線法の回答は無く、標準添加法は3回答で、内標準法が最も多い271回答であった

| ICP質量分析法-定量方法 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|---------------|-----|------------|---------------|------------|-------------|
| 1. 標準添加法 | 3 | 0.0242 | 0.000743 | 3.07 | 0.0240 |
| 2. 内標準法 | 271 | 0.0226 | 0.00133 | 5.89 | |

(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

要因別の解析(カドミウム)(本編39頁)

○ICP質量分析法

- 内標準物質については、イットリウム<インジウム<ロジウム及びタリウムの順に平均値が高くなり、インジウム使用では添加濃度より低く、ロジウム及びタリウム使用では添加濃度より高かった
- 一般に、カドミウムの内標準として適切な元素は、原子量が最も近いインジウムであり、次の候補は原子量が次に近いロジウムとされている。イットリウムで低い平均値となったことは妥当であるが、タリウムでロジウムと並ぶ結果となったことは回答数が少ないため偶然の可能性はある。

| ICP質量分析法-内標準物質 | 回答数 | 平均値(mg/L) | 室間精度SD(mg/L) | 室間精度CV(%) | 添加濃度(mg/L) |
|----------------|-----|-----------|--------------|-----------|------------|
| 1. インジウム | 225 | 0.0226 | 0.00116 | 5.11 | 0.0240 |
| 2. イットリウム | 24 | 0.0216 | 0.00202 | 9.36 | |
| 3. ロジウム | 12 | 0.0241 | 0.000581 | 2.41 | |
| 4. タリウム | 4 | 0.0246 | 0.000646 | 2.62 | |
| 5. ガリウム | 3 | 0.0237 | 0.000283 | 1.20 | |
| 6. その他 | 7 | 0.0228 | 0.00193 | 8.47 | |

(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、1と4、2と3、2と4 精度の違い: 1と2、2と3、3と6

要因別の解析(カドミウム)(本編39頁)

○定量方法等

- 空試験応答値/試料応答値の比が小さく、試料応答値/検量線最高濃度応答値の比が1未満でかつ大きいほうが、精度よく分析できることが確認された

| 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(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|-----------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. 0.01未満 | 338 | 0.0224 | 0.00153 | 6.82 | 0.0240 |
| 2. 0.01以上0.02未満 | 18 | 0.0229 | 0.00249 | 10.9 | |
| 3. 0.02以上0.05未満 | 17 | 0.0226 | 0.00190 | 8.40 | |
| 4. 0.05以上0.1未満 | 0 | - | - | - | |
| 5. 0.1以上 | 9 | 0.0227 | 0.00149 | 6.58 | |

(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

| 試料応答値/検量線最高濃度応答値 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|------------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. 0.1未満 | 72 | 0.0223 | 0.00186 | 8.35 | 0.0240 |
| 2. 0.1以上0.2未満 | 55 | 0.0224 | 0.00185 | 8.29 | |
| 3. 0.2以上0.5未満 | 172 | 0.0225 | 0.00160 | 7.12 | |
| 4. 0.5以上1未満 | 94 | 0.0226 | 0.00127 | 5.63 | |
| 5. 1以上 | 1 | 0.0227 | - | - | |

(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

過去の結果との比較(カドミウム) (本編40頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 今年度のカドミウム分析は、過去の調査と比較して、添加濃度が高く、共存元素をカルシウムに変えた点が異なっていた
- カドミウム分析におけるカルシウムの影響は、主に塩濃度が高いことによる物理干渉と考えられ、ICP質量分析法において希釈倍率が低いと平均値が低く空間精度CVが大きいという影響がみられた。
- 空間精度CVは7%で令和4年度調査と同程度であった。棄却率は4.0%で過去の値(5.3%から8.7%)より低く、Grubbsの検定での限界値の上限値/下限値の比率は、今年度は1.8で令和4年度と同じであり、それ以前の調査(2.0倍から3.1倍)より低かった
- 今年度の調査は全体に良好な結果であったといえる。

| 実施年度 | 試料 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 空間精度 | |
|------|------|-----|---------------|----------|-------|
| | | | | SD(mg/L) | CV(%) |
| H17 | 模擬水質 | 408 | 0.00271 | 0.000365 | 13.5 |
| H25 | 模擬水質 | 373 | 0.00237 | 0.00031 | 13.1 |
| H30 | 模擬排水 | 356 | 0.00478 | 0.000412 | 8.62 |
| R04 | 模擬水質 | 348 | 0.00287 | 0.000207 | 7.21 |
| R06 | 模擬排水 | 403 | 0.0225 | 0.00165 | 7.35 |

参加機関での留意事項1（金属共通）

○汚染対策

- 器具は硝酸浸漬し、使用前に超純水で洗浄。
- ガラス器具の使用をできるだけ避けた。
- 作業時は使い捨て手袋着用。
- 前処理にはヒートブロックを使用し、使用器具を減らした。
- 底質等の前処理を行わない日に試験を実施。

○試料前処理

- 添加回収試験で前処理の妥当性確認。
- 分解時に突沸と乾固に留意。
- 回収率での誤差を考え酸分解処理のみで分析を行った。
- 妨害の影響を少なくする為、煮沸処理前から希釈した。
- 溶媒での液-液抽出時に、溶媒層中に水層成分が混入しないように留意。

参加機関での留意事項2(金属共通)

○測定

- 試料間に洗浄及び汚染の確認を目的とし5%硝酸を挟んで測定。
- 感度変動確認: 所内標準液で±10%以内。
- 標準添加法の採用(マトリックスによる影響の緩和)。
- イオンクロマトで夾雑物質を確認。
- ICP質量分析計は汚れが蓄積しやすいため測定順に配慮。
- ICP発光分光分析法で妨害の影響が大きい場合はICP質量分析法の結果を採用。
- 内標準応答値がJIS規定範囲内(60~125%)であることを確認。
- 内標準応答値の低下や不安定性により希釈調整や再測定も実施。
- 検量線との酸濃度が同じになるように硝酸添加、希釈を行った。
- 高濃度のカルシウムによるコーンの閉塞に留意。
- 試料のカルシウム濃度に合わせて標準液を調製して検量線を作成。

参加機関での留意事項3(金属共通)

○測定

- 前処理を行わない試料で測定を行い、共存元素の有無の確認を行った。
- 測定試料濃度が検量線の中央、または少し低めになるように検量線を作成。
- 認証標準物質を同時測定し、誤差が無いか確認を行いながら実施した。
- 共存元素による妨害を避けるため、希釈して超音波ネブライザーで感度を上げて測定を行った。

参加機関での留意事項1 (カドミウム)

○汚染対策

- 濃縮時のコンタミを防ぐためにトールビーカーに超純水、硝酸でを入れて一度加熱し、トールビーカー内の洗浄を行った。

○測定

- 共存の鉄濃度が高いので、鉄の妨害を受けない発光波長を選択。
- ^{95}Mo の干渉に留意し、試料中の ^{95}Mo の濃度も測定した。試料中に ^{95}Mo はほとんど含まれず、干渉はないと判断した。
- 測定前にベースラインが安定したのを確認してから測定。
- 低濃度検量線の為、ピーク強度(S/N)に留意して検量線をプロットした。

4. 鉛

鉛の分析方法

(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 (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)

○フレーム原子吸光法: 原子吸光を283.3 nmで測定

絶対検量線法

○電気加熱原子吸光法: 原子吸光を283.3 nmで測定

標準添加法

○ICP発光分光分析法: 発光を220.351 nm(例)で測定

絶対検量線法、内標準法

○ICP質量分析法 : 鉛の質量数(通常は208)で測定)

絶対検量線法、内標準法

外れ値の原因(鉛) (本編42~44頁)

○外れ値等:21回答

- 分析回数3回未満:1回答
- Grubbsで小さい値:7回答
- Grubbsで大きい値:9回答
- 室内精度で大きい値:4回答

○想定される原因

- 夾雑物質の影響:11回答
 - 夾雑物質の影響で、Grubbsで小さい値及び値Grubbsで大きい値になったと考えられる。ほとんどが定量法として絶対検量線法を用いており、内標準法や標準添加法の適用、化学分離による夾雑物質からの分離・濃縮法の併用が推奨される。
- 計算間違い・記載まちがい:3回答
 - 計算ミスや分析結果報告書の記入ミスにより、Grubbsで小さい値及び値Grubbsで大きい値になったと考えられる。

外れ値の原因(鉛) (本編42~44頁)

○想定される原因

- 不適切な検量線: 1回答
 - 「検量線の下限值付近での定量」により、Grubbsで小さい値になったと考えられる。
- ICP質量分析法における不適切な内標準元素の選択: 1回答
 - 不適切な内標準元素の選択により、Grubbsで大きい値になったと考えられる。内標準としてイッテルビウム(m/z 172)を使用していた。夾雑物の濃度が高い場合、 m/z の違いによる信号強度の変動割合の違いが顕著となるため、鉛(m/z 208)と m/z が類似したタリウム(m/z 205)やビスマス(m/z 209)等の使用が推奨される。

要因別の解析(鉛) (本編45、47頁)

○分析方法

- 平均値:ICP発光分光分析法が有意に低い値となった
- 室間精度:ICP質量分析法と電気加熱原子吸光法及びICP発光分光分析法の水準間には有意差が認められた
- ICP発光分光分析法では、共存カルシウムに起因する非スペクトル干渉による信号強度の変動(減感)が問題であり、カドミウム及び鉄と比較して鉛においてその影響が顕著である。試料の希釈、化学分離(溶媒抽出法や固相抽出法)による夾雑物質からの分離・濃縮、適切な内標準元素の選択、装置条件の最適化など、分析条件の最適化が必要となる。

| 分析方法 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|---------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. フレーム原子吸光法 | 10 | 0.0542 | 0.00282 | 5.21 | 0.0530 |
| 2. 電気加熱原子吸光法 | 21 | 0.0531 | 0.00531 | 10.0 | |
| 3. ICP発光分光分析法 | 82 | 0.0482 | 0.00515 | 10.7 | |
| 4. ICP質量分析法 | 277 | 0.0513 | 0.00270 | 5.27 | |

(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、2と3、3と4 精度の違い: 2と4、3と4

要因別の解析(鉛) (本編46頁)

○ICP発光分光分析法

- 平均値:「絶対検量線法」が「標準添加法」と比較して有意に低い結果であった

| ICP発光分光分析法-定量方法 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|-----------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. 絶対検量線法 | 17 | 0.0441 | 0.00489 | 11.1 | 0.0530 |
| 2. 標準添加法 | 8 | 0.0526 | 0.00372 | 7.08 | |
| 3. 内標準法 | 57 | 0.0488 | 0.00466 | 9.54 | |

(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(鉛) (本編46頁)

○ICP質量分析法

- 内標準元素について、インジウム及びイットリウムでタリウムよりも平均値が有意に低くなった。また、タリウムの室間精度CVは他のいずれの水準よりも有意に小さかった

| ICP質量分析法-内標準物質 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|----------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. タリウム | 204 | 0.0516 | 0.00203 | 3.94 | 0.0530 |
| 2. ビスマス | 41 | 0.0515 | 0.00349 | 6.78 | |
| 3. インジウム | 14 | 0.0487 | 0.00369 | 7.58 | |
| 4. イットリウム | 9 | 0.0491 | 0.00553 | 11.3 | |
| 5. ロジウム | 3 | 0.0533 | 0.00624 | 11.7 | |
| 6. その他 | 6 | 0.0516 | 0.00233 | 4.52 | |

(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、2と3 精度の違い: 1と2、1と3、1と4、1と5

過去の結果との比較(鉛) (本編52頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 回答数:ICP質量分析法の割合が平成25年度調査の54%から令和6年度の71%に増加しているのに対し、その他の方法がすべて減少
- 10年余りでICP質量分析法への転換が進んでいる。
- 室間精度CV:ICP質量分析法が最も小さく、フレーム原子吸光法と比較して電気加熱分析法及びICP発光分光分析法の室間精度CVが大きい傾向は同様であった。ただし、いずれの分析法においても室間精度CVは改善
- 全体的に分析精度が向上している傾向がみられた。
- 平均値:ICP発光分光分析法の平均値が他の分析法よりも低値で、かつ添加濃度よりも低い傾向が続いている
- 今後の継続的な課題として挙げられる。

| 分析法 | 平成25年度 (添加濃度:0.0088 mg/L) | | | 平成30年度 (添加濃度:0.0150 mg/L) | | | 令和6年度 (添加濃度:0.0530 mg/L) | | |
|----------------|------------------------------|---------------|---------------|------------------------------|---------------|---------------|-----------------------------|---------------|---------------|
| | 回答数 (割合) | 平均値 (mg/L) | 室間精度 CV(%) | 回答数 (割合) | 平均値 (mg/L) | 室間精度 CV(%) | 回答数 (割合) | 平均値 (mg/L) | 室間精度 CV(%) |
| フレーム 原子吸光法 | 18 (5%) | 0.00892 | 12.2 | 14 (4%) | 0.0150 | 8.84 | 10 (3%) | 0.0542 | 5.21 |
| 電気加熱 原子吸光法 | 47 (13%) | 0.00905 | 17.7 | 31 (9%) | 0.0140 | 15.4 | 21 (5%) | 0.0531 | 10.0 |
| ICP発光 分光分析法 | 103 (28%) | 0.00843 | 15.6 | 100 (27%) | 0.0138 | 15.0 | 82 (21%) | 0.0482 | 10.7 |
| ICP質量 分析法 | 195 (54%) | 0.00866 | 8.3 | 219 (60%) | 0.0148 | 7.79 | 277 (71%) | 0.0513 | 5.27 |
| 全体 | 363 (100%) | 0.00866 | 12.6 | 364 (100%) | 0.0145 | 11.2 | 390 (100%) | 0.0508 | 7.51 |

参加機関での留意事項1(鉛)

○試料前処理

- 通常の前処理で標準添加しても予想値を下回る結果となった。そのため塩などが分析に影響したと考え、溶媒抽出で前処理した結果を報告値とした(しかし、溶媒抽出を行った結果は、行わない結果と変わらなかった)。

○測定

- 鉛は強度が低い為、低濃度域がバラつきやすい。測定時間を伸ばしてみたりしているが、220nm以外の波長は難しい。
- 試料中塩分濃度が高いと鉛とイットリウムの手動が合わず、溶媒抽出後に測定を行う必要がある。
- 測定値にばらつきが見られたので、検量線を複数パターン用いて測定した。
- モディファイアーの添加と設定温度に留意した。

5. 鉄

鉄の分析方法

(1) フレーム原子吸光法 (JIS K 0102の57.2)

(2) 電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102の54.3)

(3) ICP発光分光分析法 (JIS K 0102の54.4)

(4) ICP質量分析法 (JIS K 0102-3の16.6: 新JISには含まれる)

試料

↓ + 溶存性鉄を定量する場合は試料採取直後にろ過
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)

○ フレーム原子吸光法: 原子吸光を248.3 nmで測定

絶対検量線法

○ 電気加熱原子吸光法: 原子吸光を248.3 nmで測定

絶対検量線法

○ ICP発光分光分析法: 発光を238.204 nm(例)で測定

絶対検量線法、内標準法

○ ICP質量分析法 : 鉄の質量数(通常は56)で測定)

絶対検量線法、内標準法

外れ値の原因(鉄) (本編48~49頁)

○外れ値等:14回答

- 分析回数3回未満:1回答
- Grubbsで小さい値:6回答
- Grubbsで大きい値:6回答
- 室内精度で大きい値:1回答

○想定される原因

- 夾雑物質の影響:3回答
- 夾雑物質の影響で、Grubbsで小さい値及び値Grubbsで大きい値になったと考えられる。ほとんどが定量法として絶対検量線法を用いており、**内標準法や標準添加法の適用、化学分離による夾雑物質からの分離・濃縮法の併用が推奨される。**
- 計算間違い・記載まちがい:5回答
- 計算ミスや分析結果報告書の記入ミスにより、Grubbsで小さい値及び値Grubbsで大きい値になったと考えられる。

外れ値の原因(鉛) (本編48～49頁)

○想定される原因

- 不適切な検量線：1回答
 - 「最高濃度の点が近似直線の下に外れており、検量線の傾きが小さくなったこと」により、Grubbsで大きい値になったと考えられる。
- ICP質量分析法における不適切な内標準元素の選択：2回答
 - 不適切な内標準元素の選択により、Grubbsで大きい値及び室内精度で大きい値になったと考えられる。内標準としてコバルトを使用していた。水素モードではコバルトの信号強度が不安定になるため、内標準元素としての使用は推奨されない。

要因別の解析(鉄) (本編50、52頁)

○分析方法

- 平均値: フレーム原子吸光法、ICP発光分光分析法が有意に低い値
- 室間精度: フレーム原子吸光法が有意に大きい値となった
- フレーム原子吸光法においてカルシウム1000 mg/L程度の夾雑物が共存した場合、原子化条件が最適化されていなければ化学干渉により測定値が低値となる恐れがある。
- ICP発光分光分析法においては、カドミウムや鉛と同様に共存カルシウムによる非スペクトル干渉の影響を受けるため、定量法に絶対検量線法を適用した場合や内標準法で不適切な内標準を使用した場合に測定値が低値となる傾向が認められた。

| 分析方法 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|---------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. フレーム原子吸光法 | 44 | 1.11 | 0.108 | 9.81 | 1.20 |
| 2. 電気加熱原子吸光法 | 4 | 1.19 | 0.0926 | 7.78 | |
| 3. ICP発光分光分析法 | 184 | 1.14 | 0.0736 | 6.46 | |
| 4. ICP質量分析法 | 161 | 1.20 | 0.0591 | 4.93 | |

(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、1と4、3と4 精度の違い: 1と3、1と4

要因別の解析(鉄) (本編50頁)

○フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法

- 空間精度CV:バックグラウンド補正の要因において、「重水素ランプ」の水準と比較して「偏光ゼーマン」の水準で有意に小さい

| 原子吸光光度法-バックグラウンド補正 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 空間精度 SD(mg/L) | 空間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|--------------------|-----|------------|---------------|------------|-------------|
| 1. 重水素ランプ | 23 | 1.09 | 0.129 | 11.9 | 1.20 |
| 2. 偏光ゼーマン | 20 | 1.15 | 0.0779 | 6.78 | |
| 3. SR補正 | 2 | 1.10 | - | - | |
| 4. その他 | 1 | 1.04 | - | - | |
| 5. 行わない | 2 | 1.11 | - | - | |

(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(鉄) (本編50頁)

○ICP発光分光分析法

- 試料の希釈倍率の要因において、「2倍未満」の水準と比較して「10倍以上」の水準で平均値及び室間精度CVに有意に違いがみられた

| ICP発光分光分析法-試料の希釈倍率 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|--------------------|-----|------------|---------------|------------|-------------|
| 1. 2未満 | 79 | 1.12 | 0.0804 | 7.17 | 1.20 |
| 2. 2以上5未満 | 24 | 1.13 | 0.0542 | 4.81 | |
| 3. 5以上10未満 | 26 | 1.16 | 0.0724 | 6.26 | |
| 4. 10以上 | 54 | 1.17 | 0.0562 | 4.81 | |

(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4 精度の違い:1と4

要因別の解析(鉄) (本編51頁)

○ICP発光分光分析法

- 「絶対検量線法」の平均値が「標準添加法」と比較して有意に低い結果であった

| ICP発光分光分析法-定量方法 | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|-----------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. 絶対検量線法 | 41 | 1.10 | 0.0782 | 7.12 | 1.20 |
| 2. 標準添加法 | 9 | 1.17 | 0.0194 | 1.66 | |
| 3. 内標準法 | 134 | 1.15 | 0.0697 | 6.06 | |

(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2、2と3

要因別の解析(鉄) (本編51、52頁)

○ICP質量分析法

- ほとんどの回答でコリジョン・リアクションセル技術による干渉除去を適用しており、スペクトル干渉の影響は特段認められなかった
- アルゴン及び共存カルシウムに起因するスペクトル干渉が鉄に干渉する恐れがある($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+ \rightarrow ^{56}\text{Fe}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+ \rightarrow ^{56}\text{Fe}^+$)。

| ICP質量分析法-コリジョン・リアクションセル | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度 SD(mg/L) | 室間精度 CV(%) | 添加濃度 (mg/L) |
|-------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|----------------|
| 1. 行う | 160 | 1.20 | 0.0602 | 5.02 | 1.20 |
| 2. 行わない | 2 | 1.27 | - | - | |

過去の結果との比較(鉄) (本編52頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 回答数:ICP質量分析法の割合が平成30年度調査の23%から令和6年度の41%に増加しているのに対し、その他の方法がすべて減少
- 10年余りでICP質量分析法への転換が進んでいる。
- 室間精度CV:ICP質量分析法が最も小さく、さらに、平成30年度よりも令和6年度において若干改善がみられた。ICP発光分光分析法にも改善傾向がみられたが、一方でフレーム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法は若干が大きくなる傾向であった
- 平均値:電気加熱原子吸光法とICP質量分析法は添加濃度とほぼ一致していたが、ICP発光分光分析法の平均値は添加濃度よりも低くなった。フレーム原子吸光法の平均値は、平成30年度では設定値とほぼ一致していたが令和6年度では低値となった
- 夾雑物として添加したカルシウムの影響と考えられる。

| 分析法 | 平成30年度 (添加濃度:0.700 mg/L) | | | 令和6年度 (添加濃度:1.20 mg/L) | | |
|----------------|-----------------------------|---------------|---------------|---------------------------|---------------|---------------|
| | 回答数 (割合) | 平均値 (mg/L) | 室間精度 CV(%) | 回答数 (割合) | 平均値 (mg/L) | 室間精度 CV(%) |
| フレーム 原子吸光法 | 65 (18%) | 0.705 | 8.02 | 44 (11%) | 1.11 | 9.81 |
| 電気加熱 原子吸光法 | 5 (1%) | 0.691 | 5.50 | 4 (1%) | 1.19 | 7.78 |
| ICP発光 分光分析法 | 208 (57%) | 0.678 | 8.08 | 184 (47%) | 1.14 | 6.46 |
| ICP質量 分析法 | 84 (23%) | 0.691 | 5.63 | 161 (41%) | 1.20 | 4.93 |
| 全体 | 362 (100%) | 0.686 | 11.2 | 394 (100%) | 1.16 | 6.97 |

参加機関での留意事項1(鉄)

○汚染対策

- 汚染を防ぐためにトールビーカーに超純水、王水を入れて一度加熱し、トールビーカー内の洗浄を行った。
- 一晩1%塩酸に漬け、イオン交換水で洗浄したものを使用。
- ろ過の前処理を実施していないにもかかわらず、検量線BLと比較すると操作BL値が高めであったため、硝酸煮沸処理を行う装置周りの汚染が想定された。そのため、低濃度を測定する場合には問題があると思われる。

○試料前処理

- マイクロピペット使用時に、あらかじめ水を吸い取り秤量しておくことで、表示値と実際に吸い取る量の差を考慮した。

参加機関での留意事項2(鉄)

○測定

- 軸方向の測定では吸光度の低下がみられたため、横方向で測定し、マトリックスを合わせるため標準添加法で測定した。
- JISK0102では238.204 nmが例示されているが、装置メーカーの推奨波長であり、通常使用している259.940 nmを採用した。両波長で差は認められなかった。
- CaOの多原子イオン干渉の影響が考えられたため、コリジョンガスを水素ガスモードでも分析を実施し、ヘリウムモードと同様の測定結果であることを確認。
- ICP質量分析法で測定した ^{56}Fe と ^{57}Fe の値に差があった(^{57}Fe は妨害により使用できない機関あり)ため、原子吸光でも測定を行ったが回収率が悪かった。
- ICP質量分析法とICP発光分光分析法や原子吸光法の両方で測定し、測定値に大きな差異がないか確認。

参加機関での留意事項3(鉄)

○測定

- 複数波長での測定、アキシヤル・ラジアル測光での測定を行い、妨害を受けない測定値の選定。
- 測定時に室温が変化すると装置の感度が変わるため、測定中は室温が一定に保たれるよう留意。
- 測定質量数 m/z 54を選択しているため、試料中にクロムが入っていないことを確認。

6. 質問と回答

質問と回答(全燐)

Q1

- ・ 流れ分析法の分解率確認試験の試薬について：使用する試薬のグレードは特級で問題ないでしょうか。また、有機体りんの標準品として提示されているフェニルりん酸二ナトリウムは、水和物の使用は可能でしょうか。

A1

- ・ 試薬は特級で差し支えありません。フェニルりん酸二ナトリウムは、水和物であることを加味して添加量を計算してご使用ください。

質問と回答(全燐)

Q2

- ・ 流れ分析法の分解率確認試験の試薬について：フェニルりん酸二ナトリウムとピリドキサーール5-りん酸一水和物はどのように使い分けるのでしょうか。また、これらの溶液は冷暗所でどの程度の期間保管が可能でしょうか。

質問と回答(全燐)

A2

- ・ JIS K 0170-4 (2011) 7. 4. 6にはフェニルりん酸二ナトリウムまたはピリドキサル5-りん酸一水和物と記載がありますので、分解率の確認にはどちらを使用しても問題ありません。
- ・ 物性的には、フェニルりん酸二ナトリウムは酸化分解しにくく、ピリドキサル5-りん酸一水和物の方が酸化分解しやすいようです。そのため、分解率を確認するという目的においては分解しにくいフェニルりん酸二ナトリウムを使用する方がより安全側に確認できると思いますが、酸化分解後、フェニルりん酸二ナトリウムは毒劇物であるフェノールが生じます。一方、ピリドキサル5-りん酸一水和物は酸化分解後、危険な物質は生じません。分解後に毒劇物が生じることを気にしないのであれば、フェニルりん酸二ナトリウムを使用した方が酸化分解率を確認する目的には適していると考えられます。
- ・ ご質問の調整溶液の保存期間は、5 mg/Lは冷暗所で数週間程度、分析時に調整する0.5 mg/Lは数日程度となります。

質問と回答(ほう素)

Q1

- ・ほう素をICP質量分析法で分析する場合、JISではろ過以外の前処理を必要としていませんが、測定項目に他の金属成分がある場合は酸分解を行ったうえで一斉分析を行うほうが効率が良いです。酸分解を行うことでほう素の測定値に影響があればご教示下さい。

A1

- ・JIS K0102では、前処理はろ過または遠心分離は行いますが酸分解は行わないことになっています。試料にフッ素イオンやフッ化水素が大量に存在すると、加熱酸分解処理によりふっ化ほう素化合物が生成され、ほう素が揮発損失し低値となる可能性があります。

質問と回答(ほう素)

Q2

- ・ほう素分析の精度を向上させる工夫（前処理、ICPの調整）について、ご教示下さい。

質問と回答(ほう素)

A2 (次頁に続く)

- ・ 1) 前処理やICP測定のほう素の混入を防ぐため、ろ過フィルター、容器、蒸留水を使用する場合は精製器等の器具はほうけい酸ガラス製を避ける。
- 2) ICP測定(ICP発光分析、ICP質量分析)のほう素の汚染履歴を低減する。ほう素は試料履歴が残りやすいので、酸溶液または水、またはその組み合わせで十分洗浄し、測定に影響しない程度にベースラインが下がっていることを確認する。
- 3) ICP装置の試料・内標準元素の送液の安定性など装置の状態を良好に保つ。
- 4) 直線性が高い検量線を使用し、検量線範囲内で測定を行う。

質問と回答(ほう素)

A2 (前頁からの続き)

- ・ 5) 内標準法について、インターフェースやイオンレンズにおいてほう素と類似の挙動する元素や、ICP質量分析は加えて質量数が近い元素を選定する。ICP発光分析は、原子線波長の249.773nmに対して、イットリウムの原子線の波長が離れていて(464nm付近)挙動が異なるので、波長が近い他の元素の原子線(例: 金 242.8nm、インジウム 325.6nm)を使用してもよい。ICP質量分析も質量数が離れているイットリウムの挙動が異なっているのであれば、質量数が近いベリリウムを使用してもよい。また、内標準法で定量が難しい場合は、標準添加法を検討しても良い。
- 6) ICP発光の測定波長の249.773nmは鉄の発光波長と近い。鉄が大量に存在し妨害する場合は、別の波長(208.959nm)を選択する。

質問と回答(カドミウム)

Q1

- ・ ICP質量分析法でカドミウムの分析を実施する際、装置の設定条件、試料の希釈以外の方法で、試料中のマトリックスの影響を軽減できる方法があればご教示下さい。

A1

- ・ ICP質量分析法では、ご指摘のあった「装置の設定条件と試料の希釈」によってマトリックスの影響を回避できる場合が多いです。それ以外の方法としては、溶媒抽出や固相抽出を正しく行うことによって、マトリックス濃度を低下させ、その影響を軽減することは可能です。しかし、操作に不慣れな場合には誤差が大きくなるおそれもありますので、複雑な前処理は、よく習熟し、回収率を確認したうえで実施してください。

質問と回答(カドミウム)

Q2

- ・ ICP質量分析法において、アルカリ金属やアルカリ土類金属が豊富な試料を分析する際の注意点等があれば御教示下さい。

質問と回答(カドミウム)

A2

- ・ 一般に、ICP質量分析法における共存元素の影響は、分析対象元素と質量対電荷比 (m/z) がほぼ等しいイオン(同重体・二価イオン・分子イオン)が存在するためにおこるスペクトル干渉と、共存するイオン濃度が高いためにおこる非スペクトル干渉(マトリックス効果(空間電荷効果)、物理干渉)があります。カドミウムをICP質量分析法で分析する場合に問題となるスペクトル干渉は、 ^{114}Cd では ^{114}Sn 、 $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 、 $^{97}\text{Mo}^{16}\text{OH}$ があり、 ^{111}Cd では $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 、 $^{94}\text{Mo}^{16}\text{OH}$ 、 $^{94}\text{Zr}^{16}\text{OH}$ があります。アルカリ金属やアルカリ土類金属は、カドミウムに対してスペクトル干渉はありませんが、高濃度では非スペクトル干渉が起こりますので、適切に希釈したうえで内標準法で補正してください。

質問と回答(カドミウム)

Q3

- ・ 試料調整方法として、調査対象項目を硝酸性溶液に溶かしているとのことでしたが、酸による分解等の前処理は必要でしたでしょうか。

A3

- ・ 今回の調査では、資料編の表1-1-3-3-17に記載のとおり、試料の前処理として酸を用いた煮沸・分解を行った場合と行わなかった場合の平均値は統計的に有意な違いがありませんでした。今回の試料は硝酸酸性の水溶液であったため、分解処理なしでも正しい値が得られたと考えられます。しかし、実際の排水を分析する際には、共存する有機物、懸濁物質および金属錯体を分解して試料に含まれるカドミウムの全量を分析するために、酸による分解等の前処理を実施してください。

質問と回答(鉄)

Q1

- ・ フレーム原子吸光法にて測定した結果 (1.37 mg/L) は、外れ値等棄却後の平均値 (1.16 mg/L) よりかなり高い値で、また、標準添加回収試験における回収率は113%と高めでした。同法による鉄の測定値が高めとなる要因について、知見があればご教示下さい。

A1

- ・ 今回の調査において、分析法別の平均値のうちフレーム原子吸光法は1.11 mg/Lであり、他の分析法と比較して最も低値となっています。したがって、測定理が高値となった要因が分析法に起因するとは考えにくいと思われれます。添加回収試験の結果も同程度に高いことから、検量線作成用標準液の調製ミスや、不適切な検量線の使用など、測定上の問題が要因であると考えられます。測定操作全体を見直すとともに、認証標準物質の活用などもご検討ください。

質問と回答(鉄)

Q2

- ・ ICP質量分析法及びフレイム原子吸光法において、アルカリ金属やアルカリ土類金属が豊富な試料を分析する際の注意点等があれば御教示下さい。

質問と回答(鉄)

A2

- ・ ICP質量分析法における干渉については、カドミウムと同様にスペクトル干渉と非スペクトル干渉（マトリックス効果）が挙げられます。スペクトル干渉については、 $^{40}\text{CaO}^+ \rightarrow ^{56}\text{Fe}^+$ が問題となりますが、コリジョン・リアクションセル技術の適切な利用により問題とならないレベルまで低減できます。マトリックス効果による信号強度の変動（減感）については、ロバストなプラズマ条件の使用、試料の希釈、内標準法の適用などを適宜組み合わせることで、影響の低減及び補正が可能です。

フレイム原子吸光法においては、化学干渉やバックグラウンドレベルの上昇などが主な干渉として挙げられますが、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムについては1000 mg/Lまで影響がみられなかったとの報告（寺島滋，分析化学，Vol. 18，pp. 1259-1262（1969））がありますので参考にしてください。

質問と回答(鉄)

Q3

- ・実施要領中「ICP質量分析法による鉄の分析についてJIS化の動きがあり、分析精度を確認する。」とのことでした。その後のJIS化の動き、見通しなど、何か進展があればご教示下さい。

A3

- ・JISの改正動向については原案作成団体に御確認ください。
- ・現在、鉄の分析法においてICP質量分析法はJIS K 0102-3にて用水のみの適用となっておりますが、令和7年3月31日公布の環境省告示第36号「環境大臣が定める排水基準に係る検定方法の一部を改正する件」の付表2に定めるとおり、排水中の溶解性鉄含有量に関する分析法に、ICP質量分析法を適用いたしました。

質問と回答(鉄)

Q4

- ・ 検量線の最高濃度の点が近似直線より下側にあり、検量線の傾きが小さくなり測定値が高くなった、とコメントされました。最高濃度の点が近似直線の下にある＝信頼性が低いという判断はできるのでしょうか。最高濃度の点が一番感度が良いイメージですが、今回のパターンはたまたま精度が悪くなったのでしょうか。

質問と回答(鉄)

A4

- ・ 原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法の検量線は、その測定原理から一次関数で近似される直線となります。最高濃度の点が近似直線の下になるのは、高濃度の測定対象成分により検出器が飽和する等により、応答値が理論値よりも小さくなったことを表しています。このような不適切な検量線を使用すると、その傾きが小さくなることで測定値が高く算出されますので、信頼性の高い測定値を得ることはできません。検量線の濃度範囲を見直すとともに、測定対象成分が検量線の直線範囲になるように、装置の最適化や測定溶液の希釈などの対応が必要となります。

質問と回答(鉄)

Q5

- ・鉄測定にマトリックスモディファイヤーを使用するのは一般的でしょうか。今まで使用したことがなく、使用する項目の判定基準など教えてください。

A5

- ・電気加熱原子吸光法において、標準液と試料溶液で吸光度信号プロファイルが異なる場合には、測定対象元素の原子化が夾雑物質により影響を受けている恐れがありますので、マトリックスモディファイアの使用を検討してください。鉄の分析においては、硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせることで、良好な添加回収率が得られる場合があります。