

令和7年度環境測定分析 統一精度管理調査

ばいじん試料(溶出試験) (金属元素等の分析)

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。

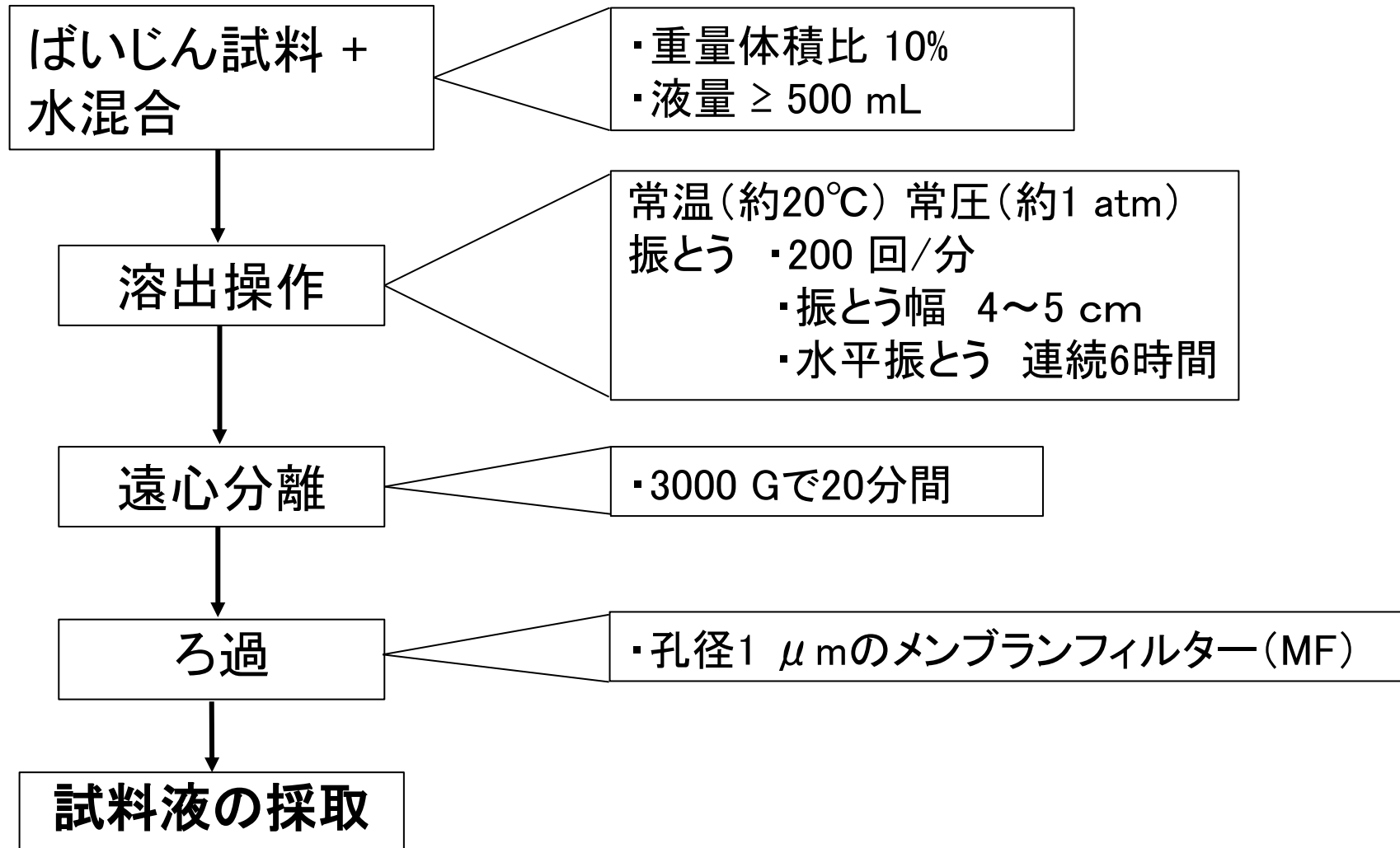
目次

1. 試料液の作成	 3
2. 六価クロム	11
3. 鉛	23
4. セレン	37
5. 全クロム	53
6. 質問と回答	70

1. 試料液の作成

試料液の作成

○試料液の作成フロー(環境庁告示第13号)



要因別の解析(試料液の作成)

○操作の要因で一番多かった回答

要因	回答	規定
試料(g)	50 g以上	(50 g以上)*
溶媒量(mL)	500 mL以上	(500 mL以上)*
溶出容器容量(mL)	1000 mL以上1200 mL以下	(1000 mL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	-(規定なし)
振とう時の気温(℃)	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 h	6 h
振とう回数(回/min)	200 回/min	200 回/min
振とう幅(cm)	4 cm以上5 cm以下	4 cm以上5 cm以下
振とう後の静置時間(min)	10 min未満	できるだけ速やかに
遠心分離(G)	3000 G	3000 G
遠心分離時間(min)	20 min	20
ろ紙孔径(μ m)	1 μ m	1 μ m
ろ紙直径(mm)	90 mm	-(規定なし)

*: 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(試料液の作成)

○試料液作成日数(セレン)(本編49頁)

- 試料液作成日数2日以上7日未満において室間精度CVが大きかった。

試料液作成日数(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	180	0.0259	0.00315	12.2
2. 1以上2未満	40	0.0253	0.00409	16.1
3. 2以上7未満	10	0.0246	0.00543	22.1
4. 7以上	1	0.0264	—	—

(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

○試料液作成日数(全クロム)(本編67頁)

- 試料液作成日数2日以上7日未満において平均値が高く、1日以上2日未満において室間精度CVが大きかった。

試料液作成日数(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	191	2.12	0.163	7.68
2. 1以上2未満	35	2.15	0.238	11.1
3. 2以上7未満	10	2.27	0.163	7.19
4. 7以上	1	2.15	—	—

(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 精度の違い:1と2

➤ 全体的には迅速に試料液を作成した方がよい傾向にあった。

要因別の解析(試料液の作成)

○容器の体積(六価クロム)(本編49頁)

- 平均値は、500 mL以上800 mL以下で低かった。(全クロムも同様)

試料液の調製-容器の体積(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 500以上800以下	8	1.95	0.150	7.72
2. 1000以上1200以下	203	2.08	0.152	7.32
3. 2000以上3000以下	2	2.26	—	—

(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

○容器の体積(セレン)(本編61頁)

- 室内精度CVは、500 mL以上600 mL以下で大きかった。

試料液の調製-容器の体積(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 500以上600以下	10	0.0256	0.00512	20.0
2. 1000以上1200以下	218	0.0258	0.00329	12.8
3. 2000	1	0.0187	—	—

(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

- 公定法より、試料量を50 g以上とすると、容器の体積は1000 mL以上となる。公定法から逸脱した回答は測定値が低値または、ばらつきが大きくなった。

要因別の解析(試料液の作成)

○振とう終了からろ過等までの放置時間(鉛)(本編55頁)

- ・ 室間精度CVは60 min以上の回答で大きかった。

抽出操作-振とう終了からろ過等までの放置時間(min)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 10未満	135	3.33	0.640	19.2
2. 10以上30未満	78	3.26	0.719	22.1
3. 30以上60未満	16	3.01	0.807	26.8
4. 60以上	8	3.24	1.35	41.7

(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

○振とう終了からろ過等までの放置時間(セレン)(本編62頁)

- ・ 室間精度CVは60 min以上の回答で大きかった。

抽出操作-振とう終了からろ過等までの放置時間(min)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 10未満	137	2.13	0.161	7.58
2. 10以上30未満	72	2.15	0.176	8.22
3. 30以上60未満	18	2.12	0.156	7.35
4. 60以上	10	2.14	0.365	17.1

(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

➤ 放置時間中に再吸着の可能性がある。公定法では速やかにろ過等実施となっている。₈

要因別の解析(試料液の作成)

○ろ過等-遠心分離の重力加速度(六価クロム)(本編なし)

- ・ 室間精度CVは重力加速度が「その他」の回答で大きかった。

ろ過等-遠心分離の重力加速度(G)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 3000	191	2.08	0.150	7.23
2. その他	5	2.15	0.268	12.5

(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

○ろ過等-遠心分離の重力加速度(鉛)(本編55頁)

- ・ 室間精度CVは重力加速度が「その他」の回答で大きかった。

ろ過等-遠心分離の重力加速度(G)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 3000	210	3.26	0.686	21.0
2. その他	8	3.40	1.12	33.0

(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

- 公定法では遠心分離の重力加速度は3000 G となっている。
公定法から逸脱した回答はばらつきが大きくなった。

まとめ(試料液の作成)(本編68頁)

○試料液の作成

- 公定法では、溶出液(試料液)の調製法として、固液比(試料50 gに対し水500 mL)、振とう幅(4~5 cm)、振とう回数(200 回/min)、ろ過方法(3000重力加速度で20分遠心分離後に孔径1 μm のメンブランフィルターでろ過)などが厳密に規定されている。
- 溶出試験の再現性確保のために必須の条件であり、逸脱した場合はしばしば測定値が低値となることから、その遵守が求められる。ただし、本年度調査においても公定法から逸脱した回答が散見されたので、使用機器等の見直し等による改善に努められたい。
- 必ず告示で指定された条件で溶出操作を実施すること。

2. 六価クロム

六価クロムの分析方法

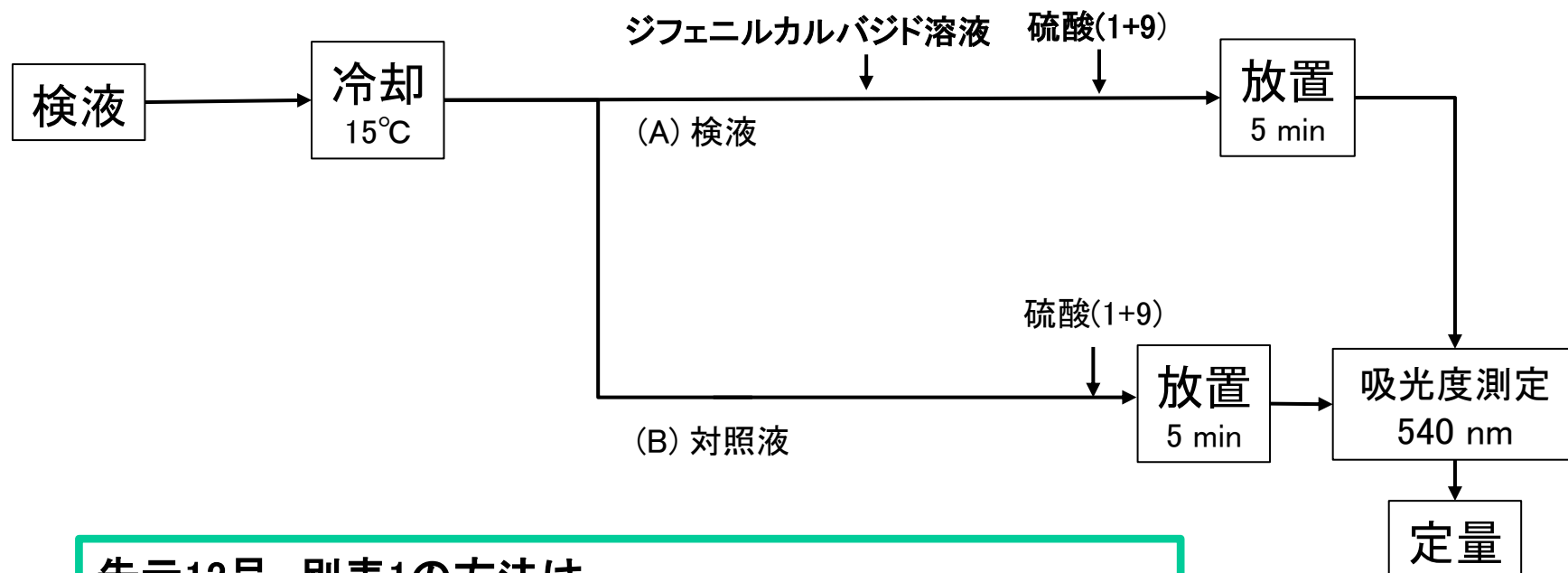
環境庁告示第13号に定める方法。

他に、JIS K 0102-3 24.3.7に規定する方法も可とした。

- (1) ジフェニルカルバジド吸光光度法(別表第一)
- (2) フレーム原子吸光法(JIS K 0102-3の24.3.3)
- (3) 電気加熱原子吸光法(JIS K 0102-3の24.3.4)
- (4) ICP発光分光分析法(JIS K 0102-3の24.3.5)
- (5) ICP質量分析法(JIS K 0102-3の24.3.6)
- (6) LC-ICP質量分析法(JIS K 0102-3の24.3.7)

六価クロムの分析フロー

(1) ジフェニルカルバジド吸光光度法



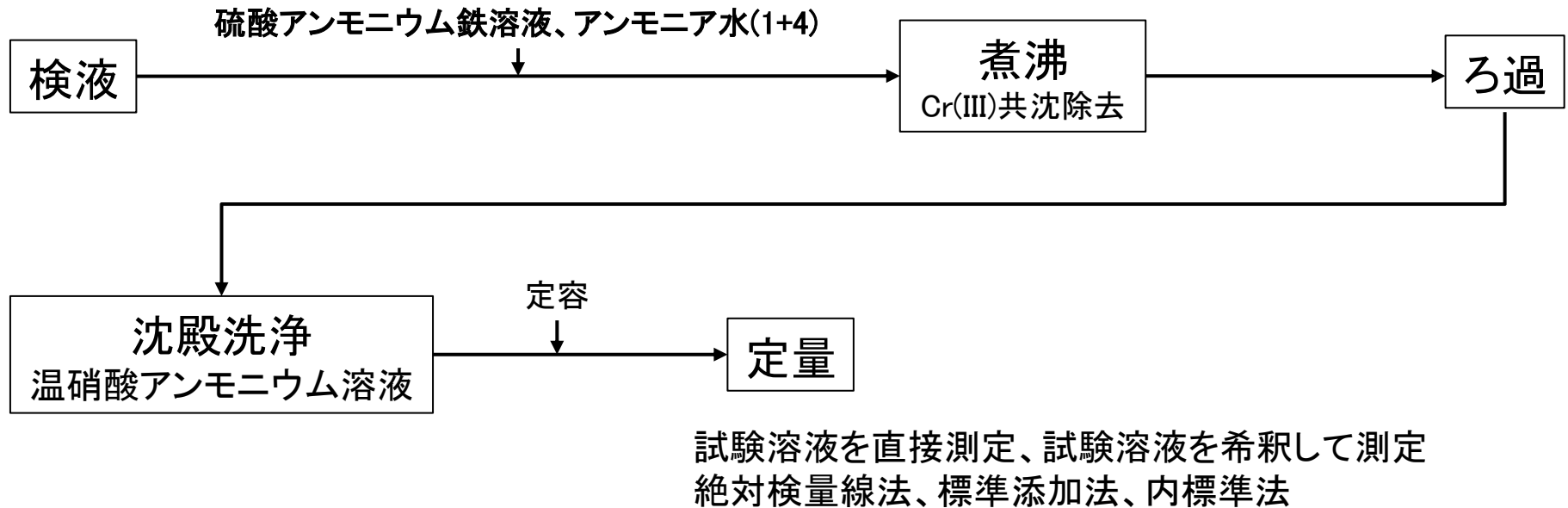
告示13号 別表1の方法は、
試薬の添加順序が

ジフェニルカルバジド溶液→硫酸(1+9)となっている

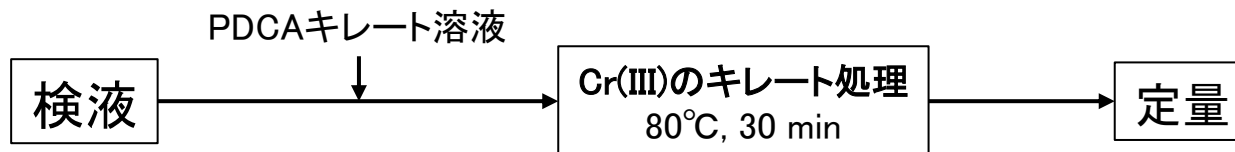
JIS K 0102-3の24.3.2の添加順序と逆なので要注意

六価クロムの分析フロー

(2) フレーン原子吸光法 (3) 電気加熱原子吸光法
(4) ICP発光分光分析法 (5) ICP質量分析法



(6) 液体クロマトグラフICP質量分析法



Cr(VI)をCr(III)と分離して定量
絶対検量線法

外れ値の原因(六価クロム)(本編46頁)

○外れ値等:28回答

- Grubbsで小さい値:19回答
- Grubbsで大きい値:3回答
- 室内精度CVで大きい値:6回答

○想定される原因

- 記入間違い・計算間違い:16回答
- 希釈時の分取ミス、計算ミス等が、Grubbsで小さい値や大きい値となった原因と考えられる。
- 試料液の調製:4回答
- 試料液の不適切な調製がGrubbsで大きい値や、室間精度CVで大きい値となった原因と考えられる。
- 鉄共沈分離:5回答
- 鉄共沈操作での六価クロムの損失が、Grubbsで小さい値となった原因と考えられる。
- ジフェニルカルバジド吸光光度法における発色操作:2回答
- 不適切な発色操作が、室間精度CVが大きい値になった原因と考えられる。(1回答は測定条件が原因の可能性あり)
- 原因不明:1回答

要因別の解析(六価クロム)(本編49頁)

○分析方法

- ジフェニルカルバジド吸光光度法に比べ、ICP発光分光法およびICP-MSでは平均値が低かった。
- 鉄共沈分離操作における六価クロムの損失が原因であると考えられる。

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. ジフェニルカルバジド吸光光度法	183	2.11	0.134	6.37
2. フレーム加熱原子吸光法	0	—	—	—
3. 電気加熱原子吸光法	1	2.00	—	—
4. ICP発光分光分析法	15	1.86	0.117	6.30
5. ICP質量分析法	14	1.92	0.147	7.68
6. LC-ICP質量分析法	1	2.22	—	—

(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

要因別の解析(六価クロム)(本編52頁)

○分析方法－添加回収率別の平均値の比較

- ジフェニルカルバジド吸光光度法と比較してICP発光分光分析法及びICP質量分析法の回収率が低くなりやすく、また平均値も低めになる傾向がみられた。
- 回答数が限られるが、鉄共沈分離操作において六価クロムが若干損失する傾向があると思われる。公定法における操作手順の改善が求められる。

六価クロムの添加回収率(%)	ジフェニルカルバジド吸光光度法	ICP発光分光分析法	ICP質量分析法
1. 80以上90未満	2.08(1回答)	1.83(3回答)	1.92(2回答)
2. 90以上100未満	2.10(42回答)	1.81(2回答)	1.98(4回答)
3. 100以上	2.12(32回答)	1.98(1回答)	1.88(1回答)

要因別の解析(六価クロム)(本編50頁)

○ICP発光分光分析法－発光部(光観測方式)

- 光観測方式の要因において、「横方向」と「軸方向」の水準間で室間精度CVに有意差が認められた。
- 「横方向観測が相対的に低感度であることが原因と考えられる。

ICP発光分光分析法－発光部(光観測方式)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 横方向	6	1.87	0.175	9.32
2. 軸方向	8	1.85	0.0716	3.87

(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

過去の結果との比較(六価クロム) (本編50頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 平成28年度の結果と比較して、室間精度CVは50.5%から7.43%へと大幅に改善した。
- 平成28年度の調査結果
 - ・ジフェニルカルバジド吸光光度法:正添加法での発色妨害。
 - ・ICP発光分光分析法等での鉄共沈法:過加熱によりアンモニアが揮発し、溶液のpHが低下となり、六価クロムの回収率低下。
- 令和7年度の調査結果
 - ・ジフェニルカルバジド吸光光度法:逆添加法と正添加法で試薬の添加順の影響はほとんど認められなかった。
 - ・ICP発光分光分析法等での鉄共沈法:室間精度CVの大幅な改善が見られた。

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
H28	ばいじん(溶出試験)	172	0.183	0.0927	50.5
R07	ばいじん(溶出試験)	214	2.08	0.155	7.43

過去の結果との比較(六価クロム) (本編51頁)

- 鉄共沈分離法を用いる分析法の回答割合が、平成28年度調査の75.6%から令和7年の調査では14.0%と大幅な減少がみられた。
- ジフェニルカルバジド吸光光度法の改善により、より簡便な手法である吸光光度法の回答が増加したためと考えられる。

分析法	平均値(室間精度CV) 回答数(割合)	
	H28	R07
ジフェニルカルバジド吸光光度法	0.189 mg/L(46.7%) 42回答(24.4%)	2.11 mg/L(6.37%) 183回答(85.5%)
フレイム原子吸光法	0.136 mg/L(45.8 %) 7回答(4.1%)	— 0回答
電気加熱原子吸光法	0.170 mg/L(68.6%) 10回答(5.8%)	2.00 mg/L(—) 1回答(0.5 %)
ICP発光分光分析法	0.183 mg/L(48.6%) 63回答(36.6%)	1.86 mg/L(6.30%) 15回答(7.0%)
ICP質量分析法	0.189 mg/L(53.2%) 50回答(29.1%)	1.92 mg/L(7.68%) 14回答(6.5%)
LC-ICP質量分析法	—	2.22 mg/L(—) 1回答(0.5%)

参加機関での留意事項-1(六価クロム)

○妨害成分の影響確認・評価

- 標準添加法や添加回収試験により、妨害成分の影響有無を事前確認
- 回収率や予備試験から前処理の要否を判断
- ICP質量分析法(ICP-MS)等の異なる分析手法による測定結果および全クロムの分析値との比較を行い、分析値の整合性を確認

○妨害低減・前処理の工夫

- 逆添加法、希釈、共沈処理(硫酸アルミニウム等)で妨害影響を低減
- カルシウム・塩類・鉄など共存成分に応じて酸種変更や処理方法を選択
- 試料のpH調整・中和・迅速分析により化学形態変化を防止

参加機関での留意事項-2(六価クロム)

○発色条件・測定条件の管理

- 発色温度・時間・試薬添加順序を厳密に管理(例:15℃維持)
- 濁り・着色・沈殿による吸光度への影響に注意
- 検量線範囲・吸光度位置(中心付近)になるよう希釈・分取量を調整

○精度確保・品質管理

- 器具洗浄やコンタミ防止、空試験管理を徹底
- 内標準や標準液による感度確認(±5%など)
- 反復測定・検出下限確認など測定信頼性向上の取り組み

3. 鉛

鉛の分析方法及び分析フロー

環境庁告示第13号に定める方法

試料



前処理(酸分解 + キレート溶媒抽出法 など)



定量 (試料を直接、または希釈して測定)

(1) フレーム原子吸光法 (JIS K 0102-3の13.2)

原子吸光を283.3 nmで測定

絶対検量線法

(2) 電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102-3の13.3)

原子吸光を283.3 nmで測定

標準添加法

(3) ICP発光分光分析法 (JIS K 0102-3の13.4)

発光を220.351 nmで測定

絶対検量線法、内標準法

(4) ICP質量分析法 (JIS K 0102-3の13.5)

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53頁)

○外れ値等:7回答

- Grubbsで小さい値: 3回答
- Grubbsで大きい値: 3回答
- 室内精度CVで大きい値: 1回答

○想定される原因

- 計算間違い: 3回答
 - 計算ミスが、Grubbsで大きい値や小さい値となった原因と考えられる。
正しく計算すると外れ値ではなかった。
- 抽出操作の問題または記録ミス:4回答
 - 抽出操作の問題または記録のミスがGrubbsで大きい値や小さい値、室内精度が大きい値となった原因と考えられる。

全体の傾向(鉛)(本編72頁)

○統計量

- 鉛の室間精度CV(21.5%)は、他元素と比較して悪く、ヒストグラムもブロードなものであった。
- 鉛の溶出率がクロム(六価クロム)やセレンと比較して、溶出操作後のpHに大きく依存するためであると考えられる。
- 今回のばいじん溶出液の最終pHは12付近であり、鉛の溶出量が比較的小さく、さらにその割合がpHに対して大きく変化する領域である。このため、本年度調査試料の鉛の濃度は、溶出液の最終pHのわずかな変化や、溶出条件の違いに比較的大きな影響を受けたものと考えられる。

要因別の解析(鉛)(本編58頁)

○分析方法

- 過去の調査では、ICP発光分光分析法で原子吸光法やICP質量分析法よりも平均値が低いことが繰り返し指摘されてきたのに対して、R07年度調査では分析法間で平均値に有意差が無かった。
- R07年度で全体的に室間精度CVが大きかったのは、ICP発光分光分析法以外で過小評価の影響があったと推察される。

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. フレーム原子吸光法	18	3.30	0.858	26.0
2. 電気加熱原子吸光法	4	3.49	1.52	43.5
3. ICP発光分光分析法	65	3.28	0.623	19.0
4. ICP質量分析法	151	3.28	0.705	21.5

(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

要因別の解析(鉛) (本編73頁)

○ ICP発光分光分析法

- ばいじん溶出液ではスペクトル干渉はほとんど問題とならないため、非スペクトル干渉(マトリックス効果)への対策に重点が置かれる。
- 鉛の測定に用いられる主な発光線である220 nm(II)及び217 nm(I)はそれぞれイオン線、原子線であるため、それぞれ適切な内標準元素(波長)を選択し、その補正効果を十分に確認する必要がある。
- 特に220 nmの発光線は、一般的に使用される内標準(イットリウム等)よりも非スペクトル干渉による感度低下を大きく受けるため、内標準法で補正が不十分となることがしばしばあるので、その際には標準添加法の適用が効果的である。

要因別の解析(鉛)(本編55頁)

○ICP発光分光分析法-検出器

- 光電子増倍管で室間精度CVが小さかった。

ICP発光分光分析法-検出部	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 光電子増倍管(フォトマル)	16	3.35	0.382	11.4
2. 半導体検出器	46	3.32	0.688	20.7
3. その他	2	2.82	—	—

(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

○ICP発光分光分析法-定量法

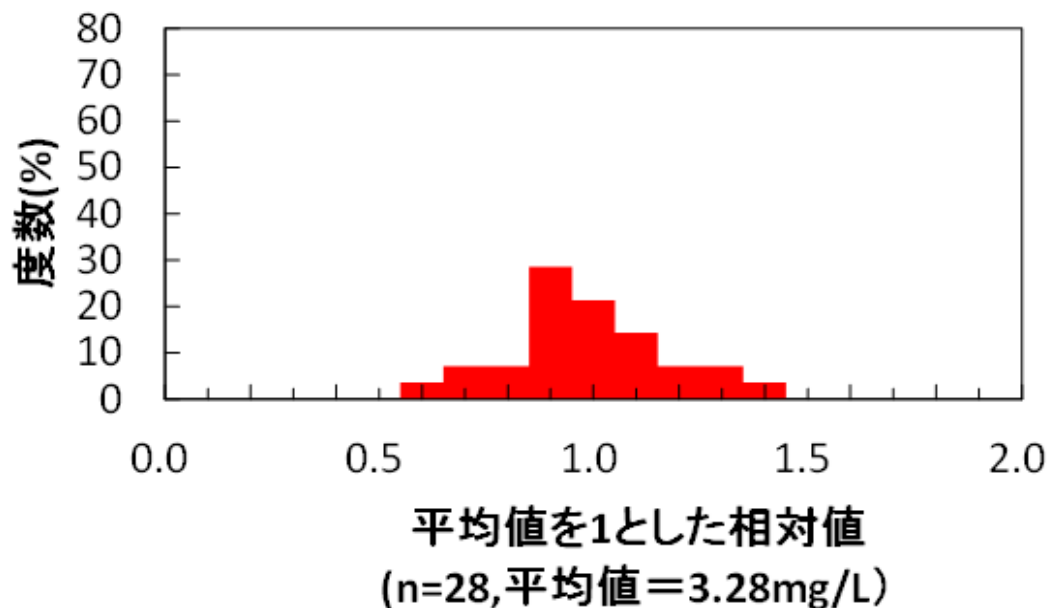
- 定量方法別: 平均値・室間精度CVともに有意差なし。
- 一般論では、標準添加法は干渉補正に有効であり、絶対検量線法は過小評価傾向。有意差なしだが、絶対検量線法の平均値がやや高い。

要因別の解析(鉛) (本編56頁)

○ICP発光分光分析法-内標準物質

- イットリウム内標準法で平均値より低い側に分布
- 220 nmの発光線は、イットリウム内標準よりも非スペクトル干渉による感度低下を大きく受けるために内標準法で補正が不十分となる場合が多い。その際には標準添加法の適用が効果的。

鉛(ICP発光分光分析法/イットリウム内標準法)



要因別の解析(鉛)(本編55頁)

○ICP質量分析法-希釈倍率

- 50以上で平均値が有意に高かった。
- 希釈倍率が適度に高い方が、共存元素による妨害を受けにくいことを反映したと考えられる。

ICP質量分析法-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(%)
1. 5未満	9	2.88	0.610	21.2
2. 5以上10未満	4	3.49	0.312	8.94
3. 10以上20未満	20	2.76	0.890	32.3
4. 20以上50未満	14	3.19	0.638	20.0
5. 50以上	104	3.43	0.634	18.5

(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:3と5

○ICP質量分析法-コリジョン・リアクションセル

- 「行わなかった」回答で室間精度CVが有意に大きかった。

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(%)
1. 行った	140	3.29	0.667	20.3
2. 行わなかった	12	3.19	1.09	34.1

(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(鉛) (本編56頁、73頁)

○ICP質量分析法-内標準物質

- 一般的に質量数(m/z)の類似した元素が内標準として使用されるため、鉛(m/z 207, 208)の測定の際にはタリウム(m/z 205)やビスマス(m/z 209)が用いられる。ただし、ばいじん溶出液にはしばしばタリウムが含まれるため、試料の希釈率が小さい場合や内標準元素の添加濃度が低い場合には補正が不十分となる恐れがある。
- 定性分析による事前確認により、適切な内標準の選択が推奨される。

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(%)
1. タリウム(m/z 205)	98	3.27	0.697	21.3
2. ビスマス(m/z 209)	26	3.49	0.656	18.8
3. インジウム(m/z 115)	10	3.04	0.548	18.0
4. イットリウム(m/z 89)	7	2.74	0.829	30.3
5. ロジウム(m/z 103)	2	3.34	—	—
6. レニウム(m/z 187)	5	3.43	0.733	21.4
7. その他	4	3.41	0.880	25.8
8. 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%)。

要因別の解析(鉛) (本編57頁、59頁)

○ICP質量分析法-内標準物質

- 標準添加法・ビスマス内標準法⇒平均値より高い側に分布。
 - インジウム・イットリウム内標準法⇒平均値より低い側に分布。
-
- 内標準元素(ビスマス・インジウム・イットリウム)の信号が高い場合は、内標準法を適用しない判断事例あり。
 - R07年度調査では抽出液中にインジウムやイットリウムがある程度存在した(あるいは錫の同重体がインジウムに干渉した可能性もある)ため、それらを内標準として使用した場合に鉛濃度を過小評価した可能性が疑われる。
 - 内標準選択やマトリクス影響に注意が必要。

過去の結果との比較(鉛) (本編72頁)

○過去との比較(外れ値等棄却後の結果)

- ばいじん溶出液を対象とした平成28年度調査と令和7年度調査を比較すると、すべての分析法において令和7年度よりも平成28年度調査において室間精度CVが良好であった。
- 平成28年度調査では溶出液の最終pHが13付近であり、令和7年度よりも鉛の溶出割合が高く溶出操作の影響が比較的小さい領域であったことが原因であると推察される。

分析法	平成28年度		令和7年度	
	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)
フレイム原子吸光法	11.8 (16.8%)	71 (21.1%)	3.30 (26.0%)	18 (7.6%)
電気加熱原子吸光法	14.5 (4.8%)	3 (0.9%)	3.49 (43.5%)	4 (1.7%)
ICP発光分光分析法	11.6 (15.7%)	146 (43.5%)	3.28 (19.0%)	65 (27.3%)
ICP質量分析法	12.2 (14.2%)	116 (34.5%)	3.28 (21.5%)	151 (63.4%)

参加機関での留意事項-1(鉛)

○妨害・マトリックス影響への対応

- 共存元素の事前スクリーニング(半定量・定性分析)を実施
- ナトリウム、カルシウム、塩化物イオンなど高塩濃度によるマトリックス干渉に留意
- 必要に応じて標準添加法や共沈分離(例:水酸化ランタン)を適用
- 妨害ピークやスペクトル干渉の有無を事前確認

○希釈・前処理条件の最適化

- 予備試験により適切な希釈倍率を決定
- 高マトリックス試料では、内標準物質の回収率や感度低下を確認しながら希釈倍率を調整し、複数の希釈倍率で測定値を評価
- 濃縮・分解時は突沸や析出を防ぐため温度・条件管理
- 最終的に検量線範囲内に収まるよう濃度調整

参加機関での留意事項-2(鉛)

○内標準・定量精度の管理

- ・ 内標準物質の選定および回収率の確認を重視
- ・ 強度比による定量、感度変動(±10%以内)の確認
- ・ 内標準低下時は希釈・標準添加法で補正
- ・ 検量線条件(濃度・傾き・応答値)の整合性を確保

○コンタミネーション防止対策

- ・ 器具は硝酸洗浄・酸浸漬を徹底(デジチューブ等含む)
- ・ 試料・試薬・環境由来の汚染を常に管理
- ・ 前処理系・測定系ともに清浄状態を維持ブランク低減および装置洗浄の徹底

○測定信頼性の確保・改善点

- ・ 検出下限やばらつき評価(反復測定)の重要性
- ・ 希釈による誤差と内標回収率のバランスに留意
- ・ 試料量不足・併行測定回数不足による不確実性の認識
- ・ 測定条件(室温・プラズマ安定化)の管理

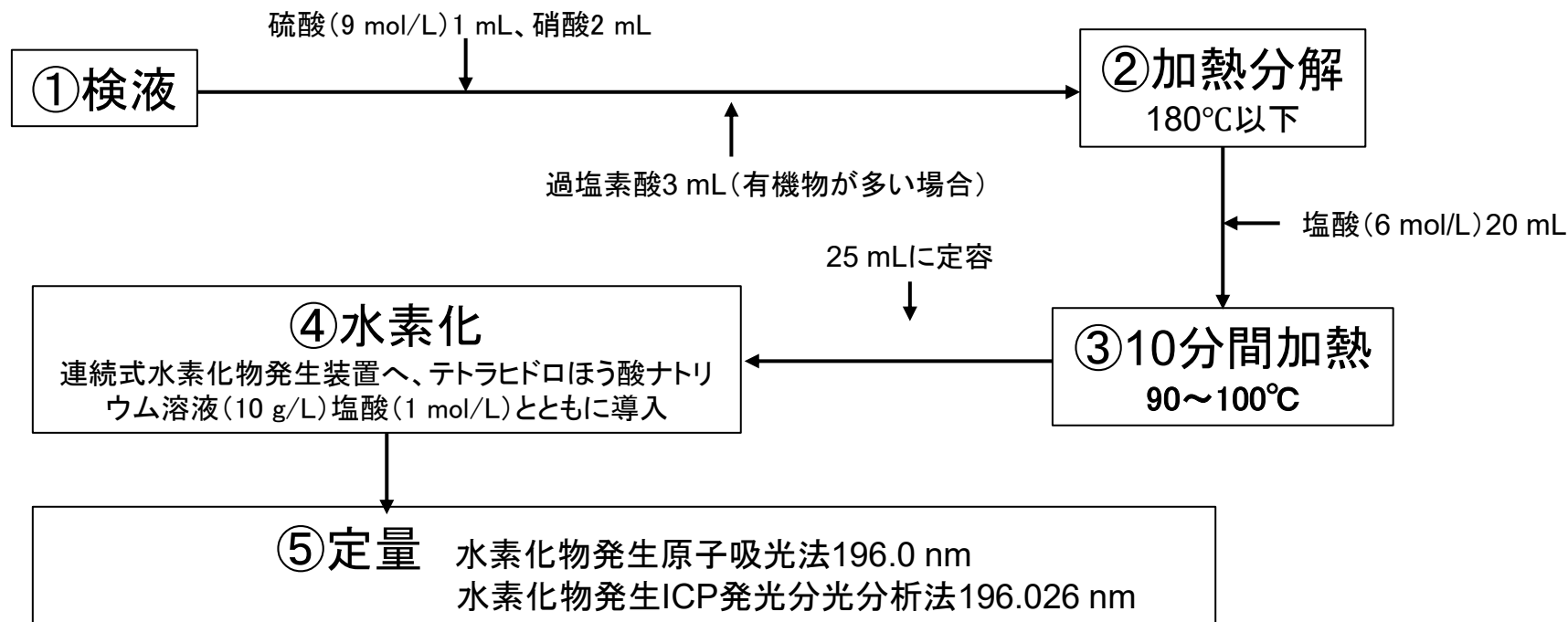
4. セレン

セレンの分析法及び分析フロー

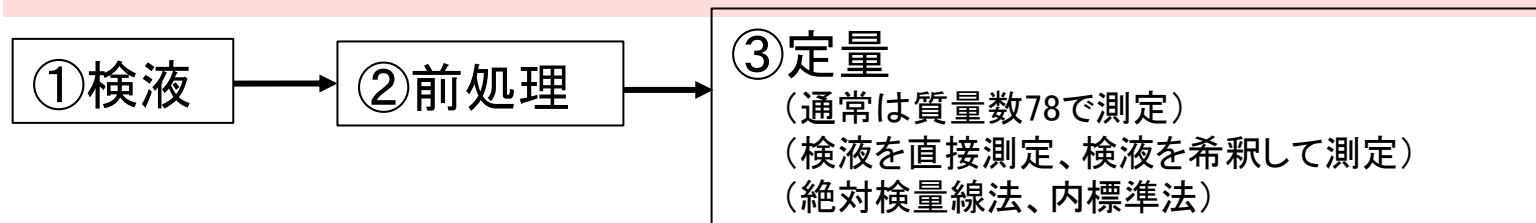
環境庁告示第13号に定める方法

(1) 水素化物発生原子吸光法 (JIS K 0102-3の26.2)

(2) 水素化物発生ICP発光分光分析法 (JIS K 0102-3の26.3)



(3) ICP質量分析法 (JIS K 0102-3の26.4)



外れ値の原因(セレン) (本編60頁)

○外れ値等:10回答

- Grubbsで小さい値: 3回答
- Grubbsで大きい値: 6回答
- 室内精度CVで大きい値: 1回答

○想定される原因

- 計算間違い、記載間違い、内標準添加量の間違い: 6回答
 - 上記原因でGrubbsで小さい値や大きい値になったと考えられる。その内3回答は正しく計算すると外れ値ではなかった。
- 質量数選択のミス、前処理の問題: 2回答
 - 上記原因でGrubbsで大きい値や、室内精度CVで大きい値となったと考えられる。
- 原因不明: 2回答

要因別の解析(セレン) (本編62頁、73頁)

○分析方法

- 水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生ICP発光分光分析法の平均値は、ICP質量分析法の平均値(0.0266 mg/L)と比較して一割程度低値であった。
- 室間精度CVは、水素化物発生ICP発光分光分析法が最も小さく、次いでICP質量分析法が続き、水素化物発生原子吸光法が最も大きかった。
- ICP質量分析法の方が水素化物発生を用いた分析法より平均値が高い傾向は、ヒ素では過去の調査で指摘されており、ICP質量分析法でスペクトル干渉低減が不十分で高値となる可能性と、水素化物発生の反応が不十分で低値となる可能性がある。

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法	0	—	—	—
2. 水素化物発生原子吸光法	45	0.0243	0.00416	17.1
3. 水素化物発生ICP発光分光分析法	35	0.0240	0.00250	10.4
4. ICP質量分析法	152	0.0266	0.00309	11.6

(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(セレン)(本編62頁)要修正

○抽出後分析準備操作-有機物の分解

- 平均値は、「硝酸酸性で煮沸」「硝酸による分解」で高く、「硝酸と硫酸による分解」で低かった。
- 室間精度CVは、「塩酸酸性で煮沸」で大きかった。
- 硝酸での前処理で平均値が高いことは、ICP質量分析法の前処理としてよく使われることを間接的に反映していると推察される。

準備操作(前処理)-有機物の分解	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	0.0267	0.00644	23.3
2. 硝酸酸性で煮沸	74	0.0261	0.00292	11.2
3. 塩酸による分解	1	0.0315	—	—
4. 硝酸による分解	60	0.0270	0.00336	12.4
5. 塩酸と硝酸による分解	3	0.0224	0.00145	6.48
6. 硝酸と過塩素酸による分解	1	0.0302	—	—
7. 硝酸と硫酸による分解	34	0.0235	0.00312	13.3
8. その他	3	0.0269	0.00833	31.0
9. 前処理を行わなかった	22	0.0260	0.00168	6.46

(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7、4と7 精度の違い: 1と9、2と8、4と9、8と9

要因別の解析(セレン)(本編62、73頁)

○水素化物発生法一前処理 有機物の分解操作

- 「硫酸(1+1)、硝酸を加えて加熱」は、「硫酸(1+1)、硝酸、過塩素酸を加えて加熱」や「塩酸を加えて加熱」よりも室間精度CVが小さかった。
- 水素化物発生法では検液中のセレン化合物をすべて無機セレン化合物(Se(VI))にする酸分解処理と、測定装置に水素化合物(セレン化水素; H_2Se)を導入するための予備還元操作が重要となる。
- 難分解性の有機セレン化合物を含む試料の場合は酸分解処理により分析値が異なる恐れがあるが、本年度の調査試料では酸分解処理の違いによる分析値への明確な影響が確認できず、さらに分解操作なしでも分析値にあまり違いは見られなかった。また、予備還元操作の影響も確認できなかった。

前処理(水素化物発生法)-有機物の分解操作	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 硫酸(1+1)、硝酸を加えて加熱	47	0.0239	0.00259	10.8
2. 硫酸(1+1)、硝酸、過塩素酸を加えて加熱	12	0.0253	0.00485	19.1
3. 塩酸を加えて加熱	14	0.0234	0.00492	21.0
4. その他	4	0.0257	0.00335	13.1
5. 行わなかった	3	0.0257	0.00274	10.7

(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

要因別の解析(セレン)(本編63頁)

○ICP質量分析法ーろ過等の操作

- 機器分析前にろ過を行った方が、室間精度CVが大きかった。

ICP質量分析法 - ろ過等の操作	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. ろ過	20	0.0264	0.00408	15.4
2. 行わなかった	130	0.0266	0.00295	11.1
3. その他	2	0.0273	—	—

(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

○ICP質量分析法ー装置メーカー

- メーカーAは、他メーカーと比べて平均値が有意に高かった。
- 装置による影響なのか、メーカー推奨の分析条件の違いを間接的に反映しているのかは不明である。

ICP質量分析法 - メーカー	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. A	128	0.0270	0.00299	11.1
2. B	19	0.0248	0.00285	11.5
3. C	5	0.0232	0.00226	9.72

(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(セレン) (本編63頁、73頁)

○ICP質量分析法ーコリジョンリアクションセル

- コリジョンリアクションセルを使用した回答の方が、使用しなかった回答よりも平均値が高かった。
- セレンの測定(m/z 78)においては、 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ 及び $^{38}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^1\text{H}^+$ の多原子イオン干渉が問題になる。コリジョン・リアクションセル技術を適切に使用することで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できる。
- 一般に、コリジョンリアクションセルを使用すると正の干渉を除くことができるため、対象元素濃度は低下すると考えられるが、今回はセレン濃度が高くなる効果が見られた。

ICP質量分析法 ー 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(%)
1. 行った	149	0.0267	0.00301	11.3
2. 行わなかった	3	0.0224	0.00496	22.2

(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(セレン)(本編63頁)

○ICP質量分析法一補正式による補正

- 補正式による補正を行った回答は、室間精度CVが小さかった。

ICP質量分析法 - 補正式による補正	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 行った	18	0.0262	0.00177	6.78
2. 行わなかった	133	0.0267	0.00322	12.1

(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

○ICP質量分析法一積分時間

- 0.2 sec未満の回答は、1 sec以上2 sec未満の回答よりも平均値が低く、0.2 sec以上0.5 sec未満の回答よりも室間精度CVが大きかった。

➤ 機器の感度不足のためと推察される。

ICP質量分析法 - 積分時間(質量数毎) (sec)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 0.2未満	14	0.0248	0.00456	18.4
2. 0.2以上0.5未満	20	0.0260	0.00207	7.95
3. 0.5以上1未満	12	0.0268	0.00348	13.0
4. 1以上2未満	28	0.0279	0.00265	9.52
5. 2以上	76	0.0266	0.00298	11.2

(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%) (危険率5%)。

平均値の差: 1と4 精度の違い: 1と2

要因別の解析(セレン)(本編63頁)

○ICP質量分析法—内標準物質

- 内標準元素としてテルルを用いた回答は、イットリウム、ガリウム、ロジウムを用いた回答よりも平均値が高く、インジウムを用いた回答よりも室間精度CVが大きかった。
- テルルは感度が悪いため、内標準として利用するには、1 mg/L程度の高濃度になるように添加する必要がある。回答数が少ないため、テルルを用いた回答が正しいのか、過大評価なのかを判定するには至らなかった。

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(%)
1. イットリウム	56	0.0259	0.00280	10.8
2. ガリウム	63	0.0267	0.00273	10.2
3. インジウム	15	0.0272	0.00212	7.78
4. ロジウム	3	0.0244	0.00430	17.7
5. ゲルマニウム	6	0.0266	0.00236	8.85
6. テルル	6	0.0306	0.00572	18.7
7. その他	2	0.0321	—	—
8. 使用しなかった	1	0.0229	—	—

(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%)(危険率5%)。

平均値の差: 1と6、2と6、4と6 精度の違い: 3と6

要因別の解析(セレン) (本編63頁)

○標準液-メーカー名

- Cの方が、A及びBよりも平均値が有意に高かった。

標準液 - メーカー名	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. A	78	0.0249	0.00314	12.6
2. B	76	0.0255	0.00359	14.1
3. C	66	0.0272	0.00319	11.7
4. その他(回答数3未満をまとめた)	6	0.0250	0.00323	12.9
5. E	5	0.0265	0.00405	15.3

(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3、2と3

○標準液-使用時の濃度保証

- 保証期間内の標準液を使用した回答の方が、保証期間超過の標準液を使用した回答よりも室間精度CVが小さかった。

標準液 - 使用時の濃度保証	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 保証期間内	220	0.0258	0.00321	12.4
2. 保証期間超過	10	0.0252	0.00718	28.5

(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(セレン)(本編74頁)

○定量方法

- 内標準法の回答の方が、絶対検量線法の回答よりも平均値が高かった。
- 水素化物発生法で絶対検量線法を用い、ICP-MS法で内標準法を用いたことを反映したものと推察される。
- ただし、セレンやヒ素等のオキソ酸形成元素は夾雑成分に起因する感度変動が他の元素とは異なることがあるので、添加回収試験等により内標準の補正効果を事前に確認することが推奨される。

定量方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 絶対検量線法	72	0.0241	0.00335	13.9
2. 標準添加法	20	0.0257	0.00340	13.2
3. 内標準法	139	0.0267	0.00318	11.9

(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3

要因別の解析(セレン)(本編63頁)

○定量方法－試料応答値/検量線最高濃度応答値

- 0.1未満の回答の方が0.2以上0.5未満の回答よりも平均値が高かった。
- 0.2以上0.5未満の回答が検量線の中央部で正確に測定できたと推察されるため、0.1未満の回答で過大評価していると考えられる。

定量方法－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(%)
1. 0.1未満	61	0.0270	0.00329	12.2
2. 0.1以上0.2未満	23	0.0257	0.00271	10.5
3. 0.2以上0.5未満	96	0.0253	0.00351	13.9
4. 0.5以上1未満	45	0.0255	0.00335	13.1
5. 1以上	3	0.0229	0.00502	21.9

(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3

過去の結果との比較(セレン) (本編63頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- R07年度は、ばいじん中セレンを対象とした初めての調査であり、過去の模擬水質調査と比較して、室間精度CVは20.3～33.0%から13.3%へと改善した。
- 水素化物発生原子吸光法に限ると、H10年度の室間精度CVは20.3%、R07年度では17.1%であり、大きな差は認められなかった。
- R07年度調査における室間精度CVの改善は、ICP質量分析法の普及による影響が大きいと考えられる。
- セレンは溶出操作の影響が小さい元素であり、機器分析における干渉の影響もそれほど顕著ではないため、良好な結果であった。

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD(mg/L)	CV(%)	
H05	模擬河川水	99	0.0132	0.00363	27.5	0.015
H06	模擬排水	227	0.0395	0.0130	33.0	0.048
H10	模擬水質	311	0.00661	0.00134	20.3	0.0070
R07	ばいじん(溶出試験)	232	0.0258	0.00344	13.3	—

参加機関での留意事項-1(セレン)

○コンタミネーション防止

- 使用器具は硝酸・塩酸による酸洗浄を徹底(2%硝酸等)
- 試験環境・容器・装置からの汚染を排除
- 試料の取り扱いおよび前処理中の汚染に十分注意

○前処理・分解操作の安全管理

- 突沸防止のため加熱温度を適切に制御
- 塩析出・高マトリックス試料による突沸リスクに留意
- 乾固直前や白煙発生時の操作条件を慎重に設定
- 酸(硝酸・硫酸・塩酸等)の種類・濃度に注意

○測定精度確保(検量線・検出限界)

- 検量線範囲内(特に中央付近)で定量できるよう希釈調整
- 測定ごとに検量線の確認・再作成(感度低下時対応)
- 繰り返し測定・検出限界の把握による信頼性向上
- 添加回収試験・ブランク測定を活用

参加機関での留意事項-2(セレン)

○内標準・干渉対策

- 内標準物質の選定と回収率(±範囲)を確認
- 高塩濃度や共存元素による感度低下・干渉への対応
- スペクトル干渉の事前確認(定性試験)
- 内標準元素の重複・影響の有無を確認

○マトリックス影響および試料特性への対応

- 高マトリックス試料(Na, Ca等)による影響に注意
- 希釈倍率と定量下限のバランスを調整
- 時間経過による濃度変化・析出の影響を考慮
- 測定安定性・ばらつきの要因を検証

5. 全クロム

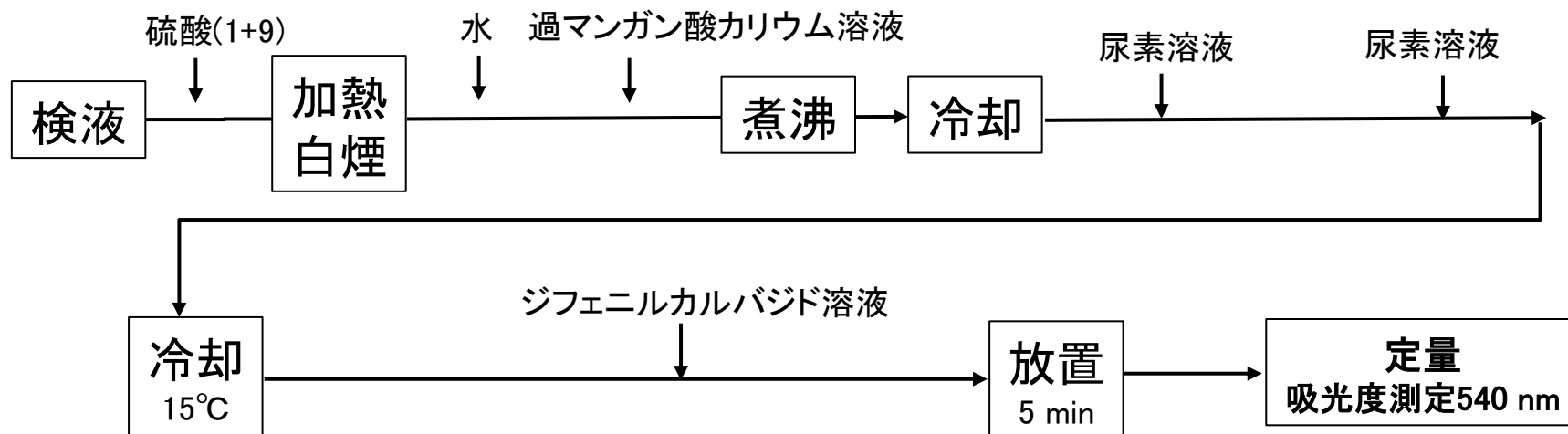
全クロムの分析方法

環境庁告示第13号に定める方法。

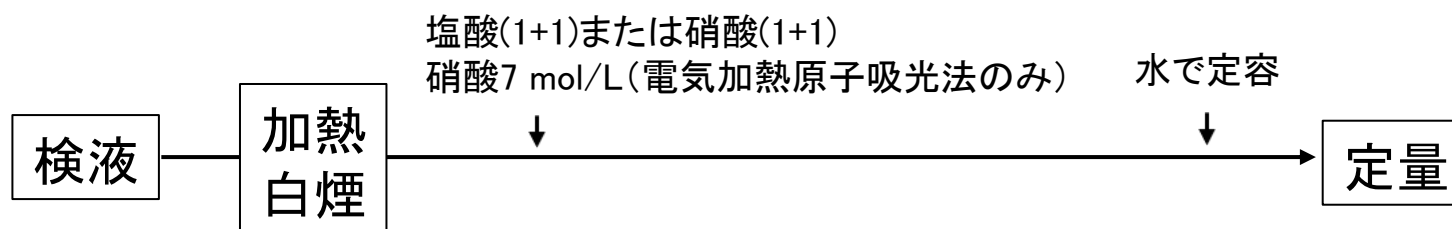
- (1) ジフェニルカルバジド吸光光度法 (JIS K 0102-3の24.2.1)
- (2) フレーム原子吸光法 (JIS K 0102-3の24.2.2)
- (3) 電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102-3の24.2.3)
- (4) ICP発光分光分析法 (JIS K 0102-3の24.2.4)
- (5) ICP質量分析法 (JIS K 0102-3の24.2.5)

全クロムの分析フロー

(1) ジフェニルカルバジド吸光光度法



(2) フレーン原子吸光法 (3) 電気加熱原子吸光法 (4) ICP発光分光分析法 (5) ICP質量分析法



試験溶液を直接測定、試験溶液を希釈して測定
絶対検量線法、標準添加法、内標準法

外れ値の原因(全クロム)(本編66頁)

○外れ値等:9回答

- Grubbsで小さい値: 4回答
- Grubbsで大きい値: 1回答
- 室内精度CVが大きい値: 4回答

○想定される原因

- 試料の調製の間違う: 3回答
 - 溶出不足、試料の不均一性等が、Grubbsで小さい値や大きい値、室内精度CVが大きい値となった原因と考えられる。
- 計算ミスや報告書の記入ミス: 5回答
 - 希釈時の溶液の分取ミスや計算ミス、転記ミスが、Grubbsで小さい値や大きい値、室内精度CVが大きい値となったと考えられる。
- ICP質量分析法における測定条件の間違い 1回答
 - ヘリウムモードでの測定中の問題が、室内精度CVが大きい値となった原因と考えられる。

* 全クロムで外れ値となった9回答のうち、7回答が六価クロムにおいても外れ値であった。

要因別の解析(全クロム) (本編67頁)

○分析方法

- 室間精度CVは、回答数が限られるものの、フレイム原子吸光法と電子加熱原子吸光法が他の分析法と比較して大きい結果であった。
- ICP発光分光分析法とICP質量分析法においては、本年度の調査試料が夾雑物としてナトリウム、カリウム、塩素、硫黄を数1000 mg/L含むことから、非スペクトル干渉及びスペクトル干渉が問題となると考えられる。

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. ジフェニルカルバジド吸光光度法	5	2.22	0.209	9.44
2. フレイム加熱原子吸光法	4	2.03	0.413	20.3
3. 電気加熱原子吸光法	3	2.03	0.322	15.9
4. ICP発光分光分析法	77	2.11	0.186	8.81
5. ICP質量分析法	149	2.15	0.159	7.41

(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%)。
精度の違い: 2と5

要因別の解析(全クロム) (本編68頁)

○ICP発光分光分析法-発光部(光観測方式)

- 光観測方式の要因において、「横方向」と「軸方向」の水準間で室間精度CVに有意差が認められた。
- 横方向観測が相対的に低感度であることが原因と考えられる。

ICP発光分光分析法-発光部(光観測方式)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. 横方向	15	2.10	0.260	12.4
2. 軸方向	62	2.12	0.157	7.41

(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%)。
精度の違い: 1と2

要因別の解析（全クロム）（本編68頁）

○ICP発光分光分析法-超音波ネブライザーの使用

- 超音波ネブライザーの使用の要因について、「行った」と「行わなかった」の水準間で平均値に有意差が認められた。
- 超音波ネブライザーの使用の際には夾雑物による影響をより顕著に受けることを反映していると思われる。

ICP発光分光分析法-超音波ネブライザーの使用	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 行った	5	1.89	0.203	10.8
2. 行わなかった	73	2.13	0.175	8.23

(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(全クロム) (本編68頁)

○ICP質量分析法-コリジョン・リアクションセル

- コリジョン・リアクションセルによるスペクトル干渉の軽減又は補正の要因について、「行った」と「行わなかった」の水準間で室間精度CVに有意差が認められた。
- ICP質量分析法においては、スペクトル干渉が最も大きな問題であると考えられる。 ^{52}Cr に対する、 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ や $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 等多原子イオンの干渉は、コリジョン・リアクションセル技術の適切な使用により低減できると考えられる。本年度の調査では、コリジョン・リアクションセルによるスペクトル干渉の低減の有無により室間精度CVに違いがみられたことから、夾雑物や分析目的元素に合わせて適宜使用することが推奨される。

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(%)
1. 行った	144	2.14	0.151	7.02
2. 行わなかった	6	2.17	0.317	14.6

(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%)。

精度の違い: 1と2

過去の結果との比較(全クロム) (本編68頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 過去の結果は今回調査と比較して、室間精度CV値が大きかった。(次項表参照)
- 主に下記2点に起因するものと思われる。
 - ①含有量試験では、固体試料に含まれるクロムの難分解性酸化物(Cr_2O_3)の分解が困難であり、試料の溶液化の成否がばらつきの主な原因である。
 - ②平成7年度と平成8年度の溶出試験では、溶出濃度が本年度と比較して2～3桁低濃度である。
- さらに、平成8年度以前に実施された調査は、現在から30年以上前に実施されたものであり、現在の前処理装置や分析機器との直接の比較は困難である。

過去の結果との比較(全クロム) (本編69頁)

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L) *	室間精度	
				SD(mg/L)	CV(%)
H03	下水汚泥	100	190	34.8	18.3
H04	土壌(含有試験)	174	166	22.5	13.6
H07	土壌(含有試験)	130	13.6	12.2	90.3
	土壌(溶出試験)	52	0.00490	0.00603	123
H08	ばいじん(0.1N硝酸溶出試験)	245	0.465	0.439	94.3
	ばいじん(溶出試験)	237	40.5	0.0361	74.7
H20	下水汚泥	306	40.5	8.08	19.9
R07	ばいじん(溶出試験)	238	2.13	0.177	8.30

* : 土壌含有試験、下水汚泥はmg/kg

六価クロムと全クロム（本編71頁）

○統計量

- 外れ値棄却後の平均値及び室間精度CVは同等の結果であった。
- 溶出したクロムの化学種が殆ど六価クロムであったことを示している。

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)
			SD (mg/L)	CV(%)			
六価クロム	214	2.08	0.155	7.43	1.58	2.61	2.10
全クロム	238	2.13	0.177	8.30	1.58	2.59	2.15

- 棄却率は両者に明確な差が認められた。（全クロムが3.6%であったのに対して、六価クロムでは棄却率12%）
- 六価クロム測定のためには、吸光光度法におけるジフェニルカルバジドによる発色操作やICP質量分析法等における鉄共沈分離などの追加的な操作が必要であり、これらの操作に起因すると考えられる。

分析項目	回答数 *1	棄却数*1						棄却率 (%)*3
		N≠3	ND	Grubbs 小	Grubbs 大	室内精 度*2	計	
六価クロム	242	0	0	19	3	6(0)	28	12
全クロム	247	0	0	4	1	4(0)	9	3.6

*1:回答数及び棄却数には解析対象外としたN≠3を含む。 *2:()内はGrubbsの検定での棄却数を示す。

*3:棄却率(%)=(棄却数÷回答数)×100

六価クロムと全クロム（本編71頁）

○六価クロム濃度測定値の低下について

- 過去の調査（平成28年度）では吸光光度法における発色妨害の影響が非常に顕著であったが、本年度調査では発色試薬の添加順が分析値に与える影響はほとんど認められなかった
- 本年度のばいじん試料は吸光光度法における発色妨害はあまり問題とならなかったと考えられる。
- 鉄共沈分離法を用いる分析法においては、六価クロムの低値が散見された。
- 鉄共沈分離法では、沈殿生成・熟成時にアルカリ（pH8.5以上）に保つことで、共存する三価クロムが除去可能である。現行の公定法ではpH調節にアンモニアが使用されるため、沈殿熟成時の過加熱によりアンモニアが揮発することでpHが8.5を下回り、分析対象である六価クロムが沈殿・除去されることが懸念される。
- 本年度調査においても、鉄共沈分離操作に起因すると思われるGrubbs小の外れ値がいくつか見られたが、共沈操作時のpHは未確認であるため推測の域は出ない。

六価クロムと全クロム（本編71～72頁）

○ICP発光分光分析法

- ばいじん溶出液の夾雑物として高濃度に含まれるアルカリ・アルカリ土類金属及び塩素、イオウに起因する干渉に留意する必要がある。
- スペクトル干渉：クロムの測定に用いられる主な発光線である268 nm(II)及び206 nm(II)に対しては、いずれもあまり問題とならない。
- 非スペクトル干渉：できるだけ希釈したうえで内標準法や標準添加法を適用する。
- 内標準元素：クロムの発光線に合わせてイオン線の使用が推奨される。インジウムのイオン線(230 nm(II))はクロムの発光線と信号強度の変動が異なるために、内標準としての使用は推奨されない。

六価クロムと全クロム (本編72頁)

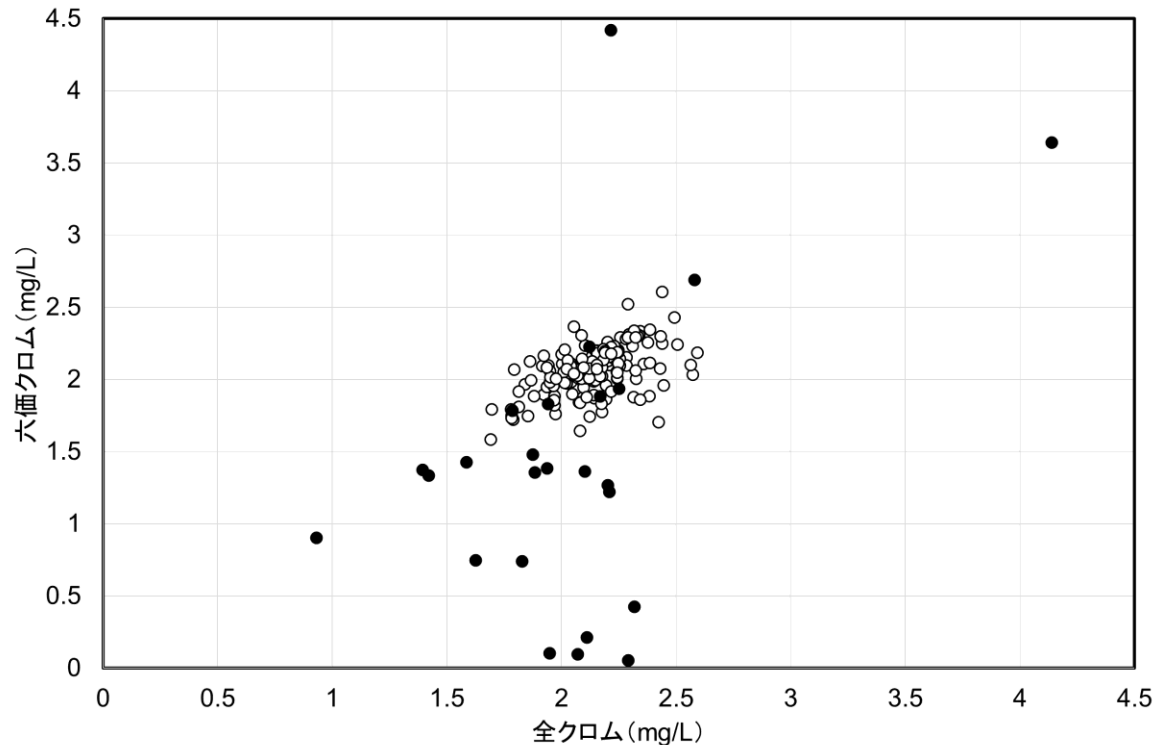
○ICP質量分析法

- クロムの測定質量数 (m/z 52) において $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ や $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ の多原子イオン干渉が考えられる。
- 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に低減可能である。
- 非スペクトル干渉: ICP発光分光分析法と同様に十分に希釈したうえで内標準法を適用するのが適当である。
- 内標準元素: クロムと質量数 (m/z) の類似したガリウム (m/z 71) やイットリウム (m/z 89) の使用が一般的である。
 - ・カルシウムが高濃度の場合: スペクトル干渉の恐れのあるスカンジウム ($^{44}\text{Ca}^{1}\text{H}^+ \rightarrow ^{45}\text{Sc}^+$) の使用には注意が必要である。
 - ・リアクションガスに水素を使用する場合: 水素と反応性の高いコバルトの使用は推奨されない

六価クロムと全クロム（本編72頁）

○報告値の比較

- 黒丸(●)で示した多くの外れ値において、全クロムよりも六価クロムが顕著に低値となる傾向
- 吸光光度法における発色障害や鉄共沈分離における妨害が疑われる。
- 廃棄物の溶出試験においては、溶出されるクロムの化学形態は六価クロムであることが多いと考えられる⇒実試料の分析においても全クロムの値を参考情報として活用することは非常に有用であると考えられる。



参加機関での留意事項-1(全クロム)

○干渉・マトリックス影響

- ・ 事前に半定量スクリーニングや予備試験を実施し、干渉の有無を確認
- ・ ナトリウム、カルシウム、塩化物イオン等の共存によりマトリックス干渉が発生する可能性あり、必要に応じて 標準添加法の採用、希釈による影響低減
- ・ 六価クロムとの整合性(逆転の有無)を確認

○希釈・濃度設定

- ・ 予備試験により適切な希釈倍率・検量線範囲を設定
- ・ 高マトリックス試料では希釈が必要
- ・ ただし過度な希釈は感度低下・精度低下の要因
- ・ 複数の希釈倍率で測定し、結果の安定性を確認

参加機関での留意事項-2(全クロム)

○内標準・定量精度

- 内標準物質の選定と応答の確認が重要
- 内標準回収率・感度変動を確認(例: $\pm 10\%$ 以内)
- 高塩濃度試料では内標準の感度低下に留意
- 必要に応じて標準添加法, 添加回収試験を実施
- 検出下限・再現性の評価も重要

○前処理・測定操作

- 加熱分解時は突沸防止のため温度管理
- 濃縮時は沸騰を避ける
- 析出物の発生防止に留意
- 装置状態(温度・安定化時間)を管理
- 前処理方法の違いにより結果が変動する可能性あり
- 試料量不足・ばらつきにも留意

6. 質問と回答

質問と回答(鉛)

Q1

- ・検液、前処理、混合標準液、ICP発光分光分析装置、希釈率、測定日等の測定条件は、全クロムと鉛が同一でした(同時測定)。全クロムの報告値は中央値とほぼ同じになった一方で、鉛の報告値は低値となりました。鉛が低値となる理由をご教示ください。

A1 (次項へ続く)

- ・鉛が低値になった理由として、2つの可能性があります。
- ・1つめは、今回の調査では、溶出液のpHがわずかに変化するだけで鉛の溶出量が変わるpH領域であったことから、pHが原因で低値になった可能性です(調査結果(本編)共通試料3のまとめの節参照)。「本年度調査における鉛の室間精度CV(21.5%)は、六価クロム(7.43%)、セレン(13.3%)、全クロム(8.30%)と比較して悪く、さらにそのヒストグラムもブロードなものであった。これは、鉛の溶出率がクロム(六価クロム)やセレンと比較して、溶出操作後のpHに大きく依存するためであると考えられる。

質問と回答(鉛)

A1 (前項からの続き)

今回のばいじん溶出液の最終pHは12付近であり、鉛の溶出液が比較的小さく、さらにその割合がpHに対して大きく変化する領域である(貴田ら、廃棄物学会誌、Vo. 7 No. 5 pp.410-421(1996))。このため、本年度調査試料の鉛の濃度は、溶出液の最終pHのわずかな変化や、振とう条件・放置時間・ろ過操作の違いに比較的大きな影響を受けたものと考えられる。」

- ・2つめは、今回の調査において、ICP発光分光分析装置では、イットリウムを内標準に使用した場合、平均値より1つ下の級の度数が最も高かったことから、イットリウムを内標準元素として使用すると鉛濃度を過小評価するような(鉛とイットリウムの信号強度変化が異なる)試料であったために低値になった可能性です。

質問と回答(セレン)

Q1

- ・ X社製ICP-MSでセレンを測定したところ、ノーガスモードおよびHeコリジョン法では、いずれも中央値を大きく過大評価する結果となりました。抽出からの再測定でも改善が見られなかったため、メーカー技術者による検討を行った結果、H₂リアクション法以外では適正值に近づけることが困難であることが判明しました。本試料はH₂リアクション法でのみ測定可能な特性を持つものであったのか、また他社製ICP-MSではH₂リアクション法以外でも測定可能であったか、ご教示ください。

A1 (次項へ続く)

- ・ X社での報告値は2例あり、いずれも過大評価で外れ値となっていました。ご質問があった機関と別のもう1機関ではメタンガスを使用していました。X社以外ではヘリウムまたはヘリウム・水素混合ガスを使用して測定可能でした(次項図参照、外れ値棄却後のため、X社以外の結果となります)。

質問と回答(セレン)

A1 (前項からの続き)

- ・ 今回のご質問については、他の機関ではヘリウムモードでも水素モードと同様の結果が得られていることから、コリジョン・リアクションセル技術の問題ではないようです。今回の試料がH₂リアクション以外で正確に測定できないという結論は、他社も含めた全体の結果からは、導かれないといえます。

ICP質量分析法-コリジョン・リアクションセル -使用ガスの種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. ヘリウム	36	0.0264	0.00309	11.7
2. 水素	109	0.0269	0.00300	11.2
3. ヘリウム・水素混合ガス	5	0.0257	0.00236	9.18
4. 酸素	0	-	-	-

質問と回答(全クロム)

Q1

- ・ 今回の調査において全クロムのみ精度が悪い結果となりました。機器の状態に起因する可能性を考えていますが、具体的な原因の特定には至っていません。ICP-MS分析において機器の状態確認や精度保証を目的として実施すべき、推奨される精度管理項目(システム適合性試験)がございましたら、ご教示いただけますでしょうか。

A1 (次項へ続く)

- ・ 精度管理項目の実施方法には様々な手法が考えられますが、一例として「JIS K 0133 誘導結合プラズマ質量分析通則」に収載されている「データの質の管理」において確認が求められる項目を例示します。それぞれの詳細については、原本や参考資料をご参照ください。

質問と回答(全クロム)

A1 (前項からの続き)

○定期的な装置性能の確認

a)感度、b)装置バックグラウンド c)酸化物イオン及び二価イオンの生成比、d)質量分解能及びアバンドンス感度、e)装置検出下限、f)短時間安定性、g)検量線の直線性、h)長時間安定性。

○正確な定量分析を行うための確認

a)スペクトル干渉の確認及び測定 m/z の選択及び補正法、b)非スペクトル干渉の有無確認及び補正法、c)測定時に作成した検量線の有効性の確認。

○採用した分析方法の妥当性の確認

a)データの質の管理用溶液の分析、b)方法検出下限及び定量下限、c)操作ブランク、d)バックグラウンド等価濃度(BEC)。

質問と回答(金属等)

Q1

・ICP-MS分析における検量線の処理方法として、①原点強制通過、②原点無視、③ブランク強制通過の3種類が考えられます。今回の調査において、各機関で最も多く用いられていた処理方法をご教示いただけますでしょうか。また、処理方法の違いによって分析結果に差が生じた事例、または差が生じる可能性についても、もし把握されていればお教えいただけますと幸いです。

質問と回答(金属等)

A1

- ・ 検量線の原点の処理方法については、解析を行っておりません。以下は一般的な記述となります。

検量線処理方法の違いによる影響につきましては、特に低濃度域において差が生じる可能性があります。

- ①原点強制通過: ブランク値やバックグラウンド信号が存在する状態で行った場合、切片成分を無視することになるため、低濃度試料で系統的な誤差が生じる可能性があります。
- ②原点無視(切片あり): ブランクや装置由来のバックグラウンドを含めて回帰できるため、一般的には安定した処理方法と考えられます。
- ③ブランク強制通過: 低濃度域で再現性が良好な結果となる場合がありますが、ブランク値自体が不安定な場合には、逆に誤差が増大する可能性があります。

質問と回答(金属等)

Q2

- ・ 溶出操作終了後のろ過操作について、ろ過速度が遅くなり、頻繁にろ紙を代えることになった場合、ろ過性を改善するために再度、遠心をかけてろ過することは妥当でしょうか。

A2

- ・ 現状の公定法では、3000重力加速度で20分の遠心分離操作に引き続き孔径1 μm のメンブレンフィルターでろ過することで、1 μm 以下の粒子状物質を含むろ液を用いて溶出液の濃度を評価することが規定されています。ご質問の再遠心分離操作により、ろ過操作中に凝集等により粒径が大きくなった粒子状物質が除去されることで、溶出液の濃度が過小評価となる恐れがありますので、再遠心分離操作の実施は妥当な対応とは言えません。メンブレンフィルターの材質によってもろ過速度が改善することがありますので、予備試験等によって事前に確認することが推奨されます。