



# 令和2年度精度管理解析結果 (砒素)

埼玉県環境科学国際センター

水環境担当



# 砒素物質情報

|                 |  |
|-----------------|--|
| 主な用途            | 砒素：半導体、合金添加元素<br>砒酸：木材防腐剤、医薬品の原料、染料の製造<br>五酸化二砒素：砒素化合物製剤、木材防腐、防蟻剤<br>亜砒酸：触媒、農薬、ガラスの脱色、脱硫剤、殺鼠剤、顔料、染料製造、媒染剤、漁網・皮革の防腐剤、医薬品、金属砒素、砒素化合物の製造、散弾用鉛の硬化剤 |
| 生産量等<br>(平成12年) | 砒素：約40 t<br>砒酸：約50 t   |
| 基準値の導出方法等       | JECFAにおいてTDI に相当するPTDI 0.002mg/kg/dayを設定している。<br>水の寄与率 20%、体重 50kg、飲料水量 2L/dayとして、基準値を0.01mg/L以下とした。   |

出典：環境省資料、別紙 2環境基準項目等の設定根拠等砒素物質情報

環境基本法に基づく水質汚濁に係る環境基準  
人の健康の保護に関する環境基準(「健康項目26項目」)  
砒素 基準値0.01mg/L以下

工場・事業場等排水の水質規制  
(水質汚濁防止法・埼玉県生活環境保全条例 濃度規制)  
排水基準  
砒素及びその化合物 砒素 0.1mg/L

# 配布試料の組成

～使用試薬(As)～

試薬を各濃度になる様、秤量添加。

設定濃度：0.01 mg / L

(排水基準値の1/10、  
人の健康の保護に関する環境基準値)

| No. | 名称                               | 化学式              | 調製濃度      |
|-----|----------------------------------|------------------|-----------|
| ①   | ヒ素(認証ヒ素標準液:JCS<br>Sヒ素標準液100mg/L) | As               | 0.01 mg/L |
| ②   | 硝酸<br>(Suprapur 441-1M)          | HNO <sub>3</sub> | 0.1mol/L  |
| —   | 超純水                              |                  |           |

# Asの分析方法



排水基準に係る検定方法 砒（ひ）素及びその化合物 規格六十一に定める方法  
人の健康の保護に関する環境基準 規格 61.2、61.3又は61.4に定める方法

| 分析装置                              | 機関数 |
|-----------------------------------|-----|
| ジエチルチオカルバミドエチル<br>ジチオカルバミド酸銀吸光光度法 | 0   |
| 水素化物発生原子吸光                        | 9   |
| 水素化物発生ICP発光分光分析法                  | 5   |
| ICP質量分析法                          | 16  |

分析装置は、ICP質量分析法が最も多かった。  
ジエチルチオカルバミドエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法は0機関だった。

# Asの分析手順



試料 空試験

酸分解

予備還元

定容

(内部標準物質添加)

水素化砒素発生

機器分析

| 分析方法                 | 機関数 |
|----------------------|-----|
| 水素化物発生<br>原子吸光法      | 9   |
| 水素化物発生<br>ICP発光分光分析法 | 5   |
| ICP質量分析法             | 16  |

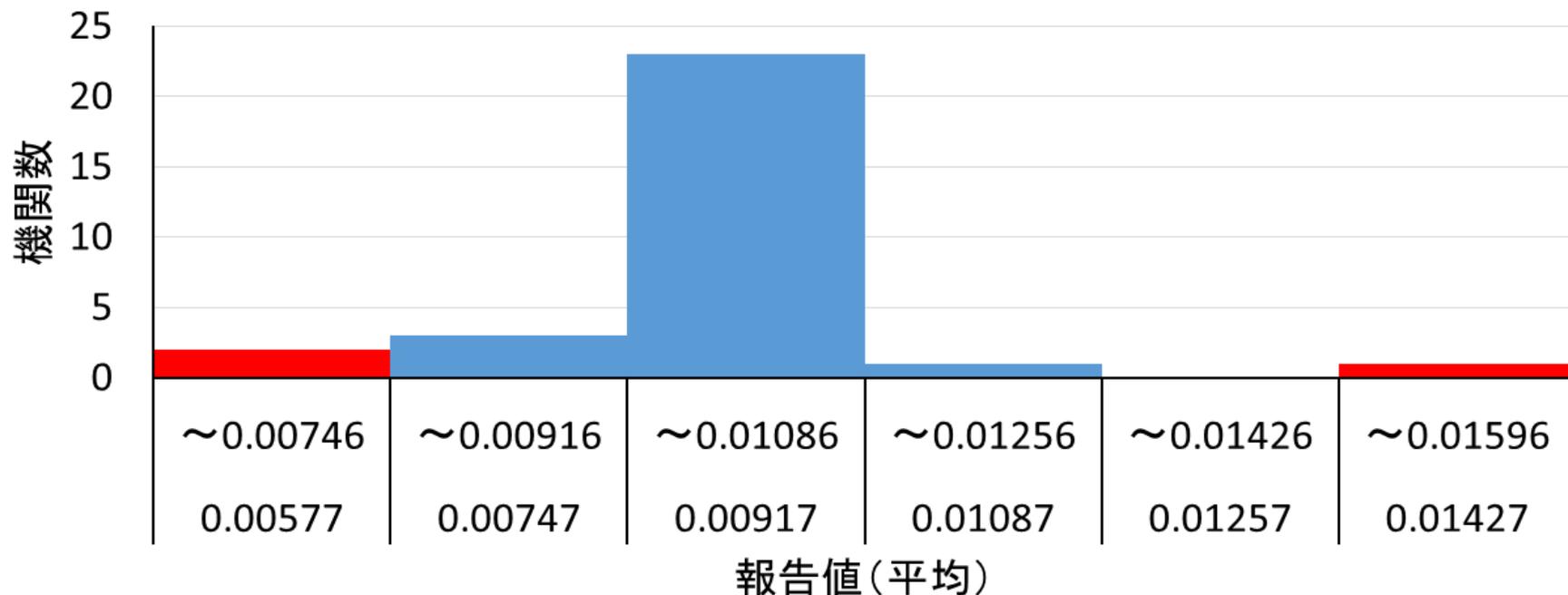
- 水素化物発生原子吸光
- 水素化物発生ICP発光
- ICP質量分析法



# 報告値の分布図



23機関が0.00917mg/L以上0.01087mg/L未満であった。

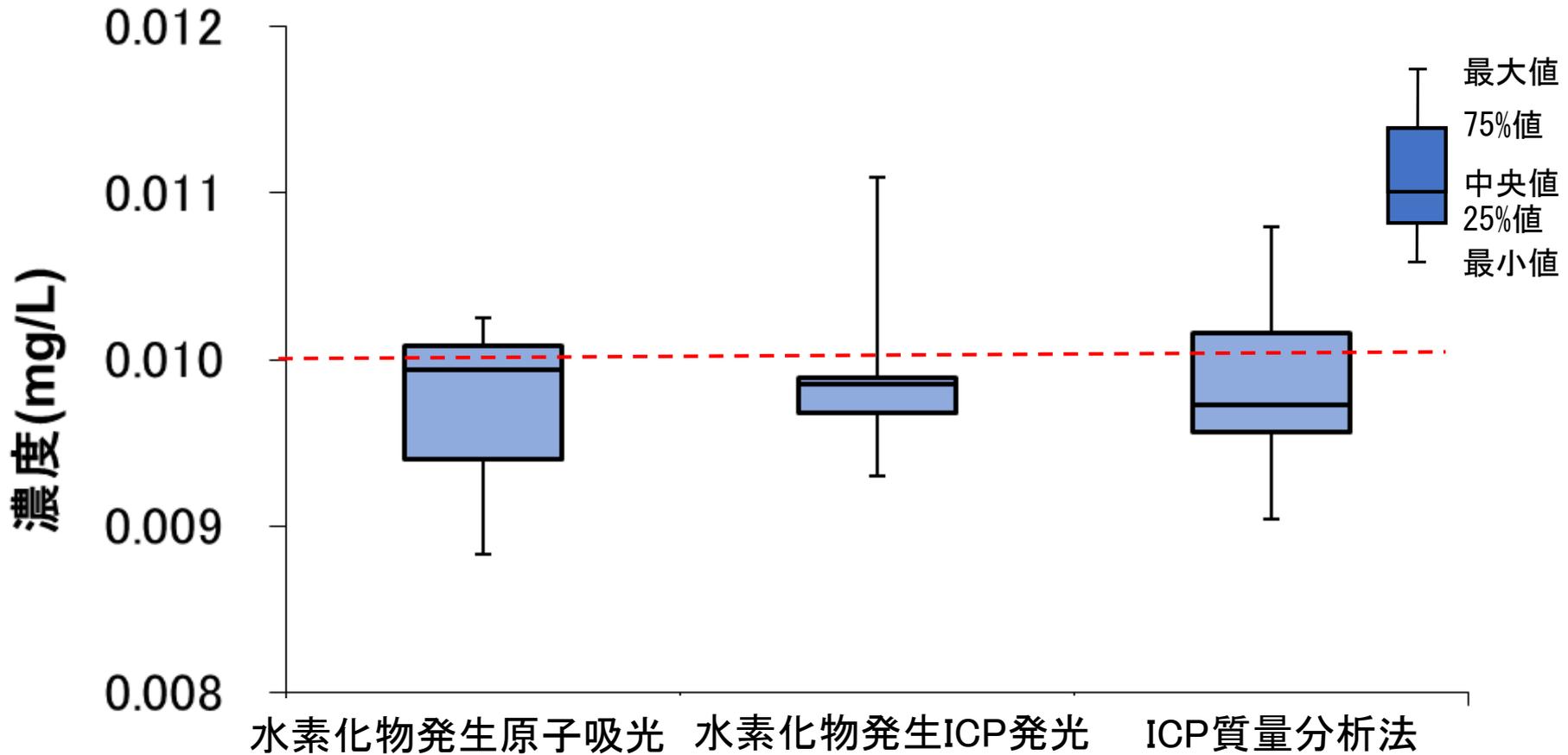


グラフ中の赤は、Grubbsの棄却検定により棄却された機関(3機関)

# 分析方法別報告値

|                            | Total                 | 水素化物発生<br>原子吸光法       | 水素化物発<br>生ICP発光法      | ICP質量分析<br>法          |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 機関数                        | 30                    | 9                     | 5                     | 16                    |
| 報告値平均<br>(標準偏差)<br>(mg/L)  | 0.00975<br>(0.00154)  | 0.00884<br>(0.00185)  | 0.00996<br>(0.000676) | 0.0102<br>(0.00147)   |
| 外れ値<br>報告機関                | 3                     | 2                     | 0                     | 1                     |
| 外れ除外平<br>均(標準編<br>差)(mg/L) | 0.00984<br>(0.000511) | 0.00971<br>(0.000561) | 0.00996<br>(0.000676) | 0.00985<br>(0.000453) |
| 外れ値分析<br>の特記事項             | —                     | 予備還元が行<br>われていない      | —                     | 絶対検量線<br>法を採用         |

# 分析方法間の比較 (外れ値除外)



全ての分析法で設定値よりも低濃度側に分布していた。

# 室内変動係数

3機関を除き、 $<5\%$ であった。外れ値を出した機関のCVが必ず大きいわけではなかった。

| 項目 | 室内併行測定精度CV (%)   |                |          |
|----|------------------|----------------|----------|
|    | 平均値(%)           | 最大値(%)         | 最小値(%)   |
| As | 1.444<br>(1.170) | 5.96<br>(3.19) | 0<br>(0) |

※ CVは標準偏差をそれぞれの平均値で割った値。

※ ( )内の数値はGrubbsの棄却検定により、検定統計量が5%限界値を超えるものを除外して計算した。

# 定量方法



ICP質量分析法は、内部標準添加検量線で定量した機関は外れ値を出していない。

## ICP質量分析法

|      | 絶対検量線 | 内部標準添加検量線 |    |     |
|------|-------|-----------|----|-----|
| 機関数  | 2     | 14        |    |     |
| 内部標準 | —     | Ga        | Y  | In  |
| 質量数  | —     | 71        | 89 | 115 |
| 機関数  | —     | 5         | 8  | 1   |
| 外れ機関 | 1     | 0         | 0  | 0   |

- ・水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法は絶対検量線による定量である。
- ・Asの質量数は、75である。

# 検量線の濃度範囲

## 検量線範囲(原点除く)(mg/L)

| 検量線(原点含む) | 最小濃度         | 最大濃度      |
|-----------|--------------|-----------|
| 4~9       | 0.00002~0.01 | 0.004~0.2 |

概ね、検量線の濃度設定範囲内で定量されていた。

定量する検体濃度（本精度管理における検体濃度は0.01mg/L）に合わせた検量線濃度の設定が望ましい。



# 内部精度管理

30機関中20機関が何らかの形で、自主的に内部精度管理を実施しているとの回答を得た。

回答例：

- ☑ 濃度既知の試料・標準試料による確認
- ☑ 計量管理者が既知試料を調製し、分析担当者が測定する
- ☑ 毎測定ごとに検量線の傾きや測定値を確認
- ☑ 異なる分析法での2重測定

本事業参加を業務振り返りの機会として、未実施の機関は、実施を検討していただきたい。

# 埼玉県精度管理追加調査 (As)



## 外れ値の原因の回答例

- ・汚染の有無(機器の使用・洗浄は十分か等)  
→再分析を行った結果、0.00967mg/Lとなり、  
平均値とほぼ同じ値であることを確認済み
- ・標準液濃度の差異(調製濃度の間違い等)
- ・水素化物発生法の前処理が不十分(試料中に  
硝酸が残っていた)

## 対応策

- ・計量管理者による分析操作と結果の確認
- ・職場内研修(OJT)の実施、円滑な引継ぎ
- ・過度に業務が集中していないか、見直し

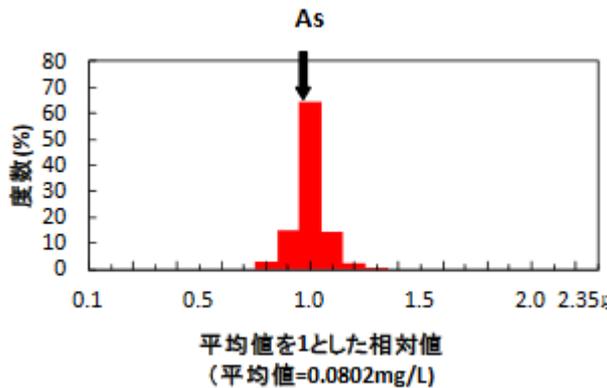
# 【参考】砒素に関する最近の実施事例一県初実施項目



## 環境省平成30年度環境測定分析統一精度管理

・基本精度管理調査 分析機関において分析頻度が高い項目である1試料とし、排水試料中の金属等（カドミウム、鉛、ひ素（0.0800 mg/L）、鉄、マンガン、総水銀、アルキル水銀及び全燐の8項目）を分析対象項目とした。下表は、空間精度等。

| 分析項目 | 棄却<br>Grubbsの<br>検定 | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度     |      | 最小値<br>(mg/L) | 最大値<br>(mg/L) | 中央値<br>(mg/L) | 調製濃度<br>(設定濃度)<br>(mg/L) |
|------|---------------------|-----|---------------|----------|------|---------------|---------------|---------------|--------------------------|
|      |                     |     |               | SD(mg/L) | CV % |               |               |               |                          |
| ひ素   | 前                   | 373 | 0.0826        | 0.0723   | 87.6 | 0.00412       | 1.44          | 0.0801        | 0.0800                   |
|      | 後                   | 351 | 0.0802        | 0.00580  | 7.23 | 0.0617        | 0.100         | 0.080         |                          |



- ・外れ値の原因としては、計算間違い又は報告間違いによると思われるものが多かった。
- ・標準液濃度の差異（標準液調製による間違い）と思われる大きい値の外れ値
- ・空試験値が大きくこの値の引きすぎたと思われる小さい値の外れ値、室内精度が大きくなったと思われる外れ値
- ・水素化物発生条件の違いと思われる小さい値の外れ値
- ・前処理が不適切のために小さい値となった外れ値等
- ・ICP-MS 法では塩化物イオンによるスペクトル干渉の低減(あるいは補正)等が不十分のために高値になる可能性。



# Asの分析方法（参考）

JIS K 0102:2010 61ひ素 (As)

61.1 ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法

定量範囲：As 2~10  $\mu\text{g}$ ，繰返し精度：2~10 %

61.2 水素化物発生原子吸光法

定量範囲：As 5~50  $\mu\text{g/L}$ ，繰返し精度：3~10 %

（装置及び測定条件によって異なる。）

61.3 水素化物発生ICP発光分光分析法

定量範囲：As 1~50  $\mu\text{g/L}$ ，繰返し精度：3~10 %

（装置及び測定条件によって異なる。）

61.4 ICP質量分析法

定量範囲：As 0.5~500  $\mu\text{g/L}$ ，繰返し精度：2~10 %，質量数75

塩酸，塩化物イオンなどの塩素を多量に含む試料では， $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ ，

$^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ などの多原子イオンのスペクトル干渉が大きくなるため，

これを補正する手法又は低減化する手法を用いる。

# 精度管理事業からの留意点



## ○分析方法について

- ・Asの精度管理は30機関の参加を得て実施した。参加機関は概ね正確に分析できていた(外れ値を報告した機関は3機関、全体の10%に相当)。
- ・今回の外れ値のうち、低い値(0.00577mg/L及び0.00582mg/L)は、水素化物発生原子吸光法であった。結果記入表には、予備還元操作を行っていないと記載されている点で共通していた。As(V)はAs(III)に比べて50~80%しかAsH<sub>3</sub>にならないため、予備還元は重要な分析上の操作といえる。→今回の配付試料は、As(III)で存在。
- ・大きい値(0.0153mg/L)は、ICP質量分析法において絶対検量線により定量されていた。

## ○内部標準物質の使用について

- ICP質量分析法において、内部標準物質を使用した機関の報告値は、外れ値がなかった。
- 一般に、内部標準物質の使用はマトリックスによる干渉の補正に有効である。

## ○希釈率及び検量線濃度範囲について

- 対象物質濃度に合わせ、適切な検量線範囲で分析することが必要である。

# まとめ



Asについて精度管理事業を30分析機関の参加で行った。

○報告値は0.00577～0.0153mg/Lであり、Zスコア>±3に該当する分析機関は3機関あった。棄却後の報告値は0.00883～0.0111

mg/Lであった。

○3機関を除いて変動係数<5%であり、ばらつきは小さかった。

○水素化物発生原子吸光法9機関のうち、外れ値を報告した機関は2機関であり、予備還元を行わなかった点が共通していた。

○ICP質量分析法の定量法は、内部標準法14機関、絶対検量線法2機関であった。内部標準物質を使用した機関からは、外れ値の報告はなかった。

○ICP質量分析法で共通準備操作(JIS K 0102 5.に規定された前処理)(酸分解)を行わなかったと回答した機関が1機関存在した(外れ値は報告していない)。

○今回の調査ではAsの平均分析経験年数は約7.3年であった。これに対し、外れ値を出した機関のAs分析経験年数は0.5～6年と若干短かった。