

令和5年度環境測定分析統一精度管理調査結果に基づく 環境測定分析方法等に関する提言等について

「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」(令和3年2月19日)の「4. 重点的な取組(3) 調査結果の積極的な活用」において、「(略) 得られた調査結果から、公定法に規定されている分析装置の性能等、必ずしも分析機関の努力だけでは解決できない問題に対しては、良好な測定分析精度が確認されている新規分析装置の公定法への導入や、必要に応じて、問題のある装置の改良や新規開発等、関係機関や業界への働きかけを行い、分析精度の向上を図る。」と定めている。

令和5年度調査結果の積極的な活用に関する検討結果は下記のとおりである。

記

令和5年度における環境測定分析統一精度管理調査の結果を踏まえ、その積極的な活用について検討を行った結果としては、分析機関が今後の環境測定分析において留意するとともに、改善していくべき事項(「留意・改善事項」)が見受けられた。以下にそれらを示し、「結果説明会」及び「ブロック会議」等において、それらの周知徹底を推し進めていくことにより、環境測定分析に関する精度の確認、向上及び信頼性の確保に資するよう取り組むこととする。

留意・改善事項

1. 模擬水質試料(一般項目等)

1) COD

試料量が多い(滴定値が多くなる)と分析結果は小さな値となり、試料量が少ない(滴定値が少なくなる)と分析結果は大きな値となる傾向がある。可能な範囲で予備試験を実施して適切な試料量とすることが重要である。

2) 全窒素・亜硝酸性窒素・硝酸性窒素

不適切な検量線の範囲が設定されたために外れ値となる例が多くあり、特に定量範囲を広くとることができる機器分析法では、直線性が得られる濃度範囲で検量線を作成する、下限値付近での定量は避ける等の注意が必要である。

流れ分析法については、標準液等を用いた還元率の確認、分解率の確認及び繰り返し性(CV)の確認が必要とされているが、いずれの確認とも実施率は半数以下であり、すべての機関での実施が望まれる。

亜硝酸性窒素、硝酸性窒素の分析結果算出における人為的なミスとして、イオン態から窒素態への換算忘れがある。分析結果の計算ミスや転記ミス等も含め、複数の担当者による確認が望まれる。

2. 土壌試料(溶出試験:一般項目等)

1) 検液の作成

溶出試験では抽出力が小さい水を用いるために、抽出条件が不適切であると分析対象成分の抽出が不十分となり、分析結果に影響を与えると考えられる。実試料の分析においては、必ず告示で指定された条件で溶出操作を実施することが不可欠である。

2) ふっ素

試料中の妨害物質を除去し、ふっ化物イオン以外の形態のふっ素化合物を分解するためには、蒸留操作が不可欠である。分析条件の詳細には記載されなかったが、蒸留温度を 145 ±5°C に保ち、留出速度を 3~5 mL/min に調節することは、回収率を安定させるために重要である。

また、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法については、試料と試薬の反応時間を十分に長くとること、検量線と試料の反応条件（温度や時間）を同じにすることは、精度の良い定量のために重要である。

3) 砒素

水素化物発生原子吸光法と水素化物発生 ICP 発光分光分析法の共通の留意点として、有機砒素化合物の無機化のための酸分解処理が挙げられる。今回の試料では有機砒素化合物の影響は問題とならなかったと推察するが、試料中に難分解性の有機砒素化合物が含まれている場合には、酸分解法の違いが分析値に影響を与えることが危惧されるために、適切な前処理操作の実施が必要となる。

ICP 質量分析法の留意点として、イオン干渉の除去が挙げられる。塩化アルゴン及び塩化カルシウムの多原子イオン干渉は、コリジョン・リアクションセルの適切な利用によりほとんど問題とならないが、二価イオン干渉については、コリジョン・リアクションガスにヘリウムを用いた場合、干渉の除去が原理的に不可能であり、水素を使用した際には砒素の感度低下が著しい。今回の試料では問題とならなかったと推察するが、砒素濃度が低く、二価イオン干渉の影響が大きい場合には、干渉補正係数の併用や化学分離によるネオジウムおよびサマリウムとの分離除去が必要となるので注意いただきたい。

3. 模擬水質試料（揮発性有機化合物）

詳細項目の中で物理的性質から揮発性が高いテトラクロロエチレンについては標準原液、検量線用標準液を冷凍保管することで室間精度CVが小さかったことから、冷凍保管が精度向上に有効なことが示唆された。最新の研究において、ページ・トラップ-GC/MS分析用検量線用標準液の調製や試料のバイアル瓶への分取に使用する器具・溶媒等を冷却して行うことの有効性が指摘されているので、同様の操作をヘッドスペース-GC/MS分析に適用することの有効性についての検討が待たれる。

本調査において、代替ガスを使用した機関では、以下のような特徴が認められた。GCカラムについては、全体的には長さ60 mが7割、長さ25 mが2割を占めていたが、窒素キャリアガスでは60 mカラム（内径0.25 mm又は0.32 mm）、水素キャリアガスでは25 m（内径0.2 mm）又は20 m（内径0.18 mm）のカラムを採用した機関がほとんどであった。一方、スプリット比では、10~300と幅広い数値が採用された水素ガスに対して、窒素ガスでは3~15と低めであった。また、ページ・トラップ分析で、ページガスに窒素ガスを用いる場合は、ページガス流量を多く、ページ時間を長くする傾向が認められた。

今回の調査では、代替ガスによる水中VOCs分析の可能性が示唆されたが、分析機関においては、引き続き適正な測定条件の情報を集積していくことが重要と考えられる。