

令和元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」(平成28年5月23日)の「4. 重点的な取組(2) 調査結果の積極的な活用」において、「(略) 精度管理調査の結果を踏まえ、公定法の改定等へ向けた「提言」を行う等により、調査結果を積極的に活用する。」と定めている。

令和元年度の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

令和元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、次年度開催予定の令和元年度の本調査事業における「結果説明会」及び「ブロック会議」の場等において、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. 共通事項

今回の調査でも、不十分な器具・機器管理、濃度計算の誤りが散見された。分析担当者以外の分析結果の確認の有無で検定すると、いくつかの分析項目で水準「有」の室間精度CVが「無」に比べて良好になることが確認されたので、分析結果の確認が全てのラボで実施されることが期待される。

2. 土壌試料(金属等)

1) 検液の作製

今回の土壌試料の溶出操作の実施にあたって、環境省告示19号の規定と異なる操作を行った回答が一部にあった。分析結果への影響は確認できなかったが、試料液調製は公定法に規定された操作を遵守することが重要である。

2) 鉛及びその化合物

フレイム原子吸光法では溶媒抽出処理 - 絶対検量線法、電気加熱原子吸光法ではマトリックスモディファイヤー使用 - 標準添加法、ICP発光分光分析法では標準添加法、ICP質量分析法では内標準添加法(Tl または Bi による)が良い結果を出すと言えそうである。過去の調査結果同様に、ICP発光分光分析法は、他の3方法より低値になる傾向が認められた。その原因として、共存元素による妨害が指摘されているが、妨害を回避する様々な方法(抽出、定量方法など)のうち、どれが有効であるかは調査毎に異なっている。ICP発光分光分析法

の偏りの要因については、本調査でも継続的な課題とする必要がある。

外れ値の原因のうち、多くは他の試料や元素にも共通する問題であったが、土壌中の鉛の分析に特有の問題も見受けられた。水試料など共存成分が希薄な試料では問題ない分析方法が、土壌の分析では問題となる場合があり、分析機関は前処理時の沈殿生成回避や機器分析時の波長及び内標準物質の選択に注意する必要がある。

3) 砒素及びその化合物

今回の調査では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、ICP 質量分析法を使用して砒素を分析する回答が多かった。しかし、ICP 質量分析法では、水素化物発生法と比べ、大きい平均値となり、スペクトル干渉が必ずしも除去できていないことが疑われた。土壌試料では、多原子イオン(ArCl、CaCl) や希土類 2 価イオン (Nd、Sm) によるスペクトル干渉に留意する必要がある、これらの干渉の適切な低減又は補正が望まれる。なお、一般的に水素化物発生法では操作により低値になる傾向があり、JIS K 0102 61 に準拠した適切な前処理や予備還元の実施が重要である。

3. 模擬水質試料（農薬）

1) イプロベンホス

主に固相抽出—GC/MS 法で分析して得られた室間精度 CV は、これまでの調査結果と比べて良好だった。今回の分析方法の解析・評価において問題が認められた事項を、分析方法の改善点として、以下の項目を反映させれば、分析精度のさらなる向上が可能になると考えられる。

- 水試料を負荷した後の固相の乾燥方法（時間を含む）を規定する
- 固相溶出液の脱水方法を規定する
- 検量線の近似方法（1次、2次）に応じた検量点数を規定する

今回の調査では、試料にマトリックスを添加しておらず、マトリックスの影響についての調査はされていない。環境水質中の農薬分析の精度をより実状に近い形で把握し、合わせてマトリックス効果を制御する技術を向上させるために、今後、マトリックスを添加した試料を用いた調査を実施する必要がある。

2) フェニトロチオン

今回の調査で、棄却された 5 機関のうち 1 機関は検量線の作成方法が不適切であり、検量線の最低濃度の指示値が試料の指示値よりも高く、検量線の範囲内で定量を行っていなかった。試料の前処理および測定方法だけでなく、濃度換算に至るまでの一連の正しい手順を標準作業手順書 (SOP) に記載し、装置状態を適切に管理する必要がある。また、正確な定量値を得るために、検量線の濃度範囲内で試料を測定することが重要である。

3) 参照項目

今回、LC/MS (/MS) 対象農薬の回答数は、GC/MS (/MS) 対象農薬の 1/3 以下で少なかったが、設定濃度が同レベルであれば室間精度 CV は凡そ半分で良好だった。LC/MS (/MS) は今後も普及することが想定されるため、本調査の室間精度 CV の良さが系統的な要因によるものかどうかを確認するとともに、今回対象だった ESI ポジティブモードの測定に適した農薬だけでなく、今後は、ESI ネガティブモード等その他の測定モードに適した農薬を対象とした調査を実施する必要がある。

4. 底質試料

1) PCB

本項目は前年度の追跡調査として行われた。今年度の総 PCB のパックドカラム-GC/ECD での室間精度 CV は昭和 59 年および昨年度の調査の室間精度 CV とほぼ同様の値だった。パックドカラム-GC/ECD における大きい室間精度 CV の原因の一つとしては、妨害ピークの影響が懸念されるが、パックドカラム-GC/ECD においてはピーク分離能が低く、ピークアサインによる妨害ピークの選別が困難であるため、クリーンアップによる妨害の除去がより重要であると考えられる。今後、注意事項、適切なクロマトグラムを周知するなどの対応を検討することが望まれる。

2) 総水銀

今回の調査では、回答数は少ないが(約 4%)、前処理なしで測定を実施する加熱気化原子吸光法の回答があった。この方法は分析条件によっては mg レベルの固体試料中の水銀を高感度かつ直接分析が可能であるが、試料が不均質であると分析値がばらつく可能性がある。今回の試料は比較的均質性が高いため、試料量が少なくても分析値に大きな影響が生じなかったが、一般的には、試料の均質性を確認し、分析データの試料代表性を確保する必要がある。この他にも試料からの水銀の加熱気化や金アマルガム上での濃縮・再気化が着実に行われていることにも留意する必要があると思われる。現在、加熱気化原子吸光法は底質調査方法には含まれていないが、簡便操作で分析できる可能性があり、底質・土壌など環境固体試料への適用を検証することが望まれる。