

令和5年度環境測定分析統一精度管理調査結果の概要

1. 調査の目的等

本調査は、環境測定分析の精度の確認、向上及び信頼性の確保に資することを目的として、昭和50年度より長期にわたり継続的に実施している。近年では、500前後の分析機関が参加する我が国でも最大規模の調査となっている。

加えて、多様な環境試料及び排水等を調査対象とするとともに、測定法の細部にまで踏み込んだ詳細な統計解析・評価を行い、公定法を含む測定手法の改善策についてホームページ、説明会や報告書等において提言するなど、他の精度確認調査にはない特徴を有している。

本年度調査では、全国の環境測定分析機関に対して参加を募り、応募のあった環境測定分析機関（以下「参加機関」という。）に対して、均質に調製した共通試料を配布し、各参加機関は推奨された分析方法等によって測定を行い、測定結果及び測定条件等の詳細な記録を提出する。

提出された結果は、環境測定分析等の専門家からなる調査部会・検討会において、前処理条件や測定機器の使用条件等との関係等の詳細を検討することにより、

- ① 参加分析機関及び分析データを利用する機関が全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度を把握する。
- ② 参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とする。
- ③ 調査部会が分析手法の改善すべき点を提案する。
等を指摘している。

調査結果については、「調査結果報告書」をとりまとめて参加機関等に配布するとともに、「調査結果説明会」や「ブロック会議」を開催し、分析上の留意点や分析結果に関して参加機関に技術的な問題点等をフィードバックしている。また、環境測定分析統一精度管理調査専用ホームページ (<https://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html>) において、「調査結果報告書」等の環境測定分析の精度向上に資する情報などを提供している。

2. 調査試料及び対象項目の概要

調査試料については、環境測定分析検討会が策定した「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）」において、「調査計画」として「基本精度管理調査」と「高等精度管理調査」に区分している。基本精度管理調査は分析の頻度が高い一般項目等を中心とした試料を優先的に実施し、高等精度管理調査は、環境省において、公定法の策定等を目的として試料を選定し実施する。なお、分析項目は詳細項目と参照項目に分類され、詳細項目は分析結果のほか分析条件やクロマトグラム等の提出も求めて調査・詳細な解析を行い、参照項目とは、分析結果のみの提出を求めている項目である。本年度試料の概略を下記に示す。

(1) 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として、本年度は以下の2試料とした。

① 共通試料1（模擬水質試料：一般項目等）

化学的酸素要求量（COD）、全窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素の4項目を調査対象とした。

試料の調製は、ラクトースー水和物、グリシン、亜硝酸ナトリウム及び硝酸カリウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化し、500 mL ガラス製瓶に約400 mL を入れ、配布用の模擬水質試料とした。参加機関へは瓶を各1本送付した。各参加機関は配布試料を水で10倍希釈し、測定用試料とした。

共通試料1（模擬水質試料：一般項目等）の分析方法については、環境庁告示第59号（最終改定令和5年）に定める方法とした。なお、今回の調査では、硝酸性窒素についてJIS K 0102-2(2022) 15.4 還元蒸留ーサリチル酸ーインドフェノール青吸光光度分析法に定める方法を選

択することも可とした。

② 共通試料 2 (土壌試料 (溶出試験) : 一般項目等)

ふっ素、砒素の 2 項目を調査対象とした。

土壌の処理施設において土壌を採取し、30℃を超えない温度で風乾し夾雑物を除去した。その後、100メッシュのふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化して、ポリエチレン製の瓶に約160 g入れた。参加機関へは瓶を各 1 本送付した。

共通試料 2 (溶出試験) : 一般項目等の分析方法については、環境庁告示第46号(最終改定令和 2 年)に定める方法とした。なお、今回の調査では、ふっ素について JIS K0102(2019 追補) 34.1.1 備考1. (小型蒸留装置を用いる蒸留操作) に定める方法を選択することも可とした。

(2) 高等精度管理調査

高等精度管理調査については、以下の 1 試料とした。

- ・ 共通試料 3 (模擬水質試料 : 揮発性有機化合物)

模擬水質試料中の下記の 9 項目を対象項目とした。

詳細項目 (5 項目) : ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、ベンゼン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、1, 4-ジオキサン

参照項目 (4 項目) : トリクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレン、1, 2-ジクロロエタン、四塩化炭素。

揮発性有機化合物の所定量をミネラルウォーターに溶かし、100 mL ガラス製瓶に約 121 mL を入れ、配布用の模擬水質試料とした。

共通試料 3 (模擬水質試料 : 揮発性有機化合物) の分析方法については、環境庁告示第 10 号 (最終改定令和 3 年) 又は環境庁告示第 59 号に定める方法とした。なお、今回の調査では、測定に用いるキャリアーガス、パージガス、加圧ガスについて、ヘリウム以外の代替ガス (水素、窒素) を使用することも可とした。また、代替ガスによる一斉分析の際の感度確認等も調査目的とするため、1, 4-ジオキサンの分析方法については、環境庁告示第 59 号付表 8 第 1 (活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法) を原則として不可とした。

3. 調査の経過と参加機関

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| ・ 調査への参加機関募集 | 令和 5 年 5 月 29 日～6 月 26 日 |
| ・ 試料及び関係文書・用紙 (実施要領等) の送付 | 令和 5 年 8 月 22 日 |
| ・ 分析結果報告の提出期限 (括弧内は用紙による期限) | 令和 5 年 9 月 29 日 (9 月 22 日) |
| ・ 外れ値に関するアンケート調査 | 令和 5 年 11 月 7 日～11 月 17 日 |
| ・ 調査結果 (中間報告) の公表 | 令和 5 年 12 月 27 日 |
| ・ 調査結果報告書の公表 | 令和 6 年 3 月 |

(令和 5 年度調査の参加機関及び回答機関数)

令和元年度より機関名を伏せた上で Z-スコアを結果報告書(資料編)に併記する事としている。下表では参加機関数に合わせて Z-スコアの記載を希望した機関数を併記した。

区分		参加機関数 (Z-スコア記載希望数*)	回答機関数	回収率 (%)
公的機関	都道府県	72 (70)	72	100
	市	61 (61)	61	100
民間機関		397 (378)	388	97.7
合計		530 (509)	521	98.3

*: Z-スコア記載希望数は内数。

4. 調査結果の概要

(1) 共通試料1（模擬水質試料：一般項目等）

共通試料1の調査結果を以下に示す。

平均値及び精度等（共通試料1：模擬水質試料）*

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)	添加濃度 (mg/L)	環境基準値 (mg/L)
			SD (mg/L)	CV%					
COD	436	6.84	0.257	3.75	5.87	7.78	6.85	—	湖沼：1～8 海域：2～8
全窒素	382	1.49	0.0520	3.49	1.32	1.67	1.49	1.47	湖沼：0.1～1 海域：0.2～1
亜硝酸性窒素	370	0.102	0.00364	3.59	0.0879	0.115	0.101	0.100	10（亜硝酸性窒素と硝酸性窒素の合計）
硝酸性窒素	367	0.994	0.0235	2.36	0.925	1.07	0.995	1.00	

*：Grubbsの検定及び統計的外れ値（室内精度）棄却後のもの。分析結果が「ND等」であるものは含まない。

- ・COD

回答数451機関に対し外れ値等の棄却数は15機関だった。

- ・全窒素

回答数406機関に対し外れ値等の棄却数は24機関だった。

- ・亜硝酸性窒素

回答数407機関に対し外れ値等の棄却数は37機関だった（「ND等」1回答を含む）。

- ・硝酸性窒素

回答数402機関に対し外れ値等の棄却数は35機関だった。

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) 共通試料 2 (土壌試料 (溶出試験) : 一般項目等)

共通試料 2 の調査結果を以下に示す。

平均値及び精度等 (共通試料 2 : 土壌試料) *

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)	溶出濃度 基準値 (mg/L)
			SD (mg/L)	CV%				
ふっ素	256	0.477	0.0375	7.86	0.357	0.582	0.484	0.8
砒素	270	0.00266	0.000343	12.9	0.00159	0.00379	0.00268	0.01

*:Grubbs の検定及び統計の外れ値 (室内精度) 棄却後のもの。測定回数が基本精度管理調査として実施要領に定められた併行測定回数の 3 回に満たないもの、分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

・ふっ素

回答数 272 機関に対し外れ値等の棄却数は 16 機関だった (併行測定回数 3 未満 1 回答を含む)。

・砒素

回答数 283 機関に対し外れ値等の棄却数は 13 機関だった。(併行測定回数 3 未満 1 回答、「ND 等」 1 回答を含む)。

1) 検液作成

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られ考えられる。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 $145 \pm 5^\circ\text{C}$ 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が必要である。

(3) 共通試料3 (模擬水質試料:揮発性有機化合物)

共通試料3の調査結果を以下の表に示す。

平均値及び精度等 (共通試料3: 模擬水質試料) *

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)	基準値等 (mg/L)
			SD(mg/L)	CV%				
ジクロロメタン	303	0.00670	0.00107	15.9	0.00315	0.0106	0.00658	0.02
テトラクロロエチレン	312	0.00158	0.000307	19.5	0.000745	0.00272	0.00155	0.01
ベンゼン	313	0.00247	0.000431	17.5	0.00118	0.00394	0.00245	0.01
シス-1,2-ジクロロエチレン	308	0.0133	0.00221	16.6	0.00651	0.0215	0.0131	0.04
1,4-ジオキサン	270	0.0190	0.00206	10.8	0.0134	0.0265	0.0191	0.05
トリクロロエチレン	300	0.00236	0.000392	16.6	0.00108	0.00376	0.00235	0.01
トランス-1,2-ジクロロエチレン	283	0.0112	0.00190	17.0	0.00490	0.0181	0.0109	0.04
1,2-ジクロロエタン	294	0.00159	0.000220	13.8	0.000823	0.00228	0.00158	0.004
四塩化炭素	292	0.000958	0.000217	22.7	0.000211	0.00174	0.000946	0.002

*:Grubbsの検定による棄却後のもの。分析結果が「ND等」であるものは含まない。

- ジクロロメタン
回答数 317 機関に対し外れ値等の棄却数は 14 機関だった。
- テトラクロロエチレン
回答数 324 機関に対し外れ値等の棄却数は 12 機関だった (「ND等」 1 回答を含む)。
- ベンゼン
回答数 324 機関に対し外れ値等の棄却数は 11 機関だった。
- シス-1,2-ジクロロエチレン
回答数 322 機関に対し外れ値等の棄却数は 14 機関だった。
- 1,4-ジオキサン
回答数 287 機関に対し外れ値等の棄却数は 17 機関だった (「ND等」 1 回答を含む)。

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、パージ・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、パージ・トラップ分析で、パージガスに窒素ガスを用いる場合は、パージガス流量を多く、パ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。