

平成 28 年度環境測定分析統一精度管理
関東・甲信・静支部ブロック会議

日時：平成 28 年 7 月 22 日（金）13:30～16:00
会場：山梨県庁 防災新館 408 会議室
（山梨県甲府市丸の内 1-6-1）

1 開会

2 挨拶

山梨県衛生環境研究所

浅川 洋美

3 議 事

(1) 環境測定分析統一精度管理調査について

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室室長

石関 延之

(2) 平成 27 年度環境測定分析統一精度管理調査結果について

(一財)日本環境衛生センター 環境科学部

紀平 あずさ

(3) 環境測定分析における留意点及び精度管理について

環境省環境調査研修所教官

藤森 英治

国立研究開発法人国立環境研究所

資源循環・廃棄物研究センター

山本 貴士

国立研究開発法人国立環境研究所

環境リスク・健康研究センターリスク管理戦略研究室

櫻井 健郎

4 質疑応答

(参)：参加者 (助)：助言者・有識者

(統一精度管理結果について)

(参) イオンの分析について、今回 PM2.5 抽出液試料を作成して配布したということで、機械的なバラツキはその結果から出てくると思いますが、現場として気になっているのはフィルターからの抽出によるばらつきだと考えています。冒頭、藤森先生から均質なフィルターを作成することはほぼ不可能と説明がありましたが、そのことについてこれまで検討したことがあるのかということや、文献等にその様な記載があるのか知見があればお聞きしたいです。

(助) 予算的な問題でフィルターを何百枚も用意して、そこに均一に均一なサンプルを捕集させるのは、まずできないという問題があると思います。抽出効率については抽出法を変えて抽出率が変わるか研修でやったことがありますが、あまり有意に差は無かったように感じます。ただ、実際にイオンクロマトグラフと ICP で測定したときに、全分析である ICP の値とイオンクロマトグラフの値が逆転するという現象が起こることがあります。原因について詳細にはわかりませんが、理論的には ICP の値の方が高くなるはずなので、イオンクロマトグラフの値が高めに出る傾向にあるんではないかと思います。最初に言ったように PM2.5 中のアルカリ土類金属の濃度はイオンクロマトグラフの感度のギリギリのところになっており、検量線の Y 切片

の値と報告値がほぼ一緒というような結果が多く見受けられました。このような場合、検量線が少し上下するだけで濃度が倍や半分になるので、イオンクロマトグラフで測定するときには検量線の低濃度部分の検量線をいかに引くかということがポイントになってくると思います。質問の答えとずれていますが、アルカリ・アルカリ土類金属に関しては、検量線について原点を通すのか切片を通すのかで、値が数倍変わってくる濃度レベルだと思います。今回は全国の平均値程度の値として設定していますが、実際にはそれよりも低い濃度を測定することもあると思いますので、イオン成分のアルカリ土類の結果はかなり怪しいのかなと個人的には思っています。なので、マニュアルにはありませんが、ICP-MSで金属成分と一緒に測るとということも一つのやりかたかなと思っていまして、確証はできませんが、イオン成分についてもICP-MSで測定できる項目については測っても良いというように将来的になるかもしれません。いずれにしても金属成分も含めて抽出率は非常に気になる点だと思いますが、そこを含めた精度管理は非常に難しいところです。今回の抽出液の模擬試料でこれくらいのばらつきがありますので、ここに抽出が入るともっとばらついて解析が不可能になってしまいます。ですので、今回は抽出液としてこのくらいのばらつきがあるということを詰めたあとに、実際にフィルターで配るかは別として、粉末試料を配って抽出からやってもらい、今回の結果と比較して抽出のばらつきを評価するという順番になるかと思います。今回の結果を踏まえて次の調査を設計することになると思います。

- (参) アセトアルデヒドを液クロで分析すると、ピークが二つ出る場合と、カラムの状態によってはピークが一つで肩をもった様な状態になる場合と、ピークが一本の場合がありますが、そのような場合にはどのように対応したらよろしいでしょうか。うちの場合だと、実試料を測定してピーク形状がおかしい場合にはLCMSで確認を行っています。
- (助) 私も自分でやったわけでは無いのでお答えするのは難しいところです。GCでシンとアンチの幾何異性体が分かれるということをお話ししましたがHPLCでも同じような現象が起こっている可能性もあります。実際、クロマトグラムを見せていただきましたが、ショルダーがあるものや、ピークが二本あるものがあつたので、HPLCの測定条件によっては分かれるということもあると思います。そのへんUVだと確認が難しいかもしれないので、LCMSをお持ちでしたらSIMで測定して同じ質量数のところに出ていれば、幾何異性体が分離したピークであろうということでも定量されるときにはそれらを一緒にして定量されるといいのかなと思います。
- (参) 今回の精度管理の内容とは外れてしまいますが、PM2.5の試料の中にシュウ酸が入っていたということで、1/4mol/Lのシュウ酸溶液を希釈して検量線として分析を行ったところ、水で抽出した試料や検量線に使った希釈シュウ酸イオンは要事調整して測定すると良い検量線になりましたが、数週間の冷暗所保存後に測定すると低濃度のスタンダードが全く出ませんでした。シュウ酸をイオンクロマトで分析することは可能かということと、シュウ酸が無くなっていく期間に関する知見がございましたら教えてください。
- (助) イオンクロマトグラフを用いたシュウ酸の定量は広く行われており、一般的にシュウ酸はイオンクロマトグラフで測定が可能です。希釈は用事にやってください。保管して使うということとは不適切だろうということで、いつまでということ保証で

きないのでどのくらい保存ができるかということはお答えできません。イオンクロマトグラフ以外には過マンガン酸カリによる酸化還元滴定や水酸化ナトリウムによる中和滴定がありますが、濃度的にそれらの方法は難しいので、現実的にはイオンクロマトグラフしかないと考えます。なるべく早く分析して、標準液等も要事調整してくださいとしか今は回答できません。

- (参) PM2.5 のカチオンの分析でいくつか分析方法があるなかで、実際には測定する分析項目に適した方法で測定することが望ましいでしょうが、すべての機器を持っていない機関や、どの方法が適しているかわからない機関もあると思いますので、どうしてその測定方法を選んだかアンケート等でわかっている場合には教えていただきたいです。
- (助) どうしてその方法を選んだかについては、アンケートで伺っていません。様々な機関が幅広く参加できるようにイオンクロマトグラフのみに限定はしませんでした。
- (助) 分析条件等は資料編に記載してあるので、参考にさせていただくのも一つの手かなと思います

(試料選定基準 (案) について)

- (参) 精度管理の今後のあり方について、精度管理を受けていることの評価システムを将来に向けて構築していただきたい。公的機関では品質管理が各自治体に任されていますが環境分析にも一定のわくを満たす評価が必要と考えます
- (助) 具体的に、結果をランク付けするということですか。
- (参) 当然、公的機関は自分が測定できる項目は精度管理を受けるべきだと思いますが、特に高度精度管理など負担が大きいという面もあると思いますので、精度管理を受けているということについて評価していただけるシステムが必要ではないかと考えます。
- (助) 自治体が精度管理に参加しているということの評価してくださいという意味か。具体的に評価システムとして何をするかといったときに、参加している分析機関を国として評価して下さいという話だとなかなか表に出しにくいです。国としては、少なくとも県や政令市などの地域住民に直接情報発信をしなければいけないところは、積極的に参加してもらわなければならないし、当然参加してもらいたい機関の精度がめちゃくちゃでは困るので、精度を担保するためにもこの調査を続けていく必要があると考えています。この調査に積極的に参加していただいて自分たちの精度を維持管理すると同時に全国的に同じ結果が出るようなシステムを作りたいということがこの調査の目的だと思っていますので、評価システムの具体的なイメージがわかりません。具体的なイメージがあればメールでも構わないので教えて下さい。
- (参) どちらの Kategorii の質問になるか曖昧ですが、現状、精度管理は実試料を送付いただいて、それを分析してその精度を管理するというところでやっているかと思います。公的機関だと試料の分析を外部に委託して、委託業者から送られてくる分析結果を元に指導するということがありますが、仮の報告書を公的機関に送付してそれが正しく分析された結果なのか SOP がちゃんと合っているかという精度管理をやってみてもいいのでは無いですか。
- (助) それは、外部委託をした機関に対しての精度という意味合いですか。

- (参) 外部機関が正しくできているかは、この精度管理である程度わかるかと思いますが、我々が管理できるかどうかの精度管理ということです。
- (助) 難しいと思います。この精度管理自体も結果報告だけではなくプロセスも含めてトータル的にその結果を評価分析していますので、結果報告だけで全てがわかるとは思えません。
- (助) 自分たちがデータをチェックする側として、ちゃんと能力があるかということを確認したいということですね。おっしゃることはわかりますが、どういったものをこちらで用意してそれをやるのか。例えばいくつか誤りを含む報告書を送ってそのうち何個見抜けたということですか。
- (参) そうです。
- (助) かなり難しいと思います。
- (助) 外部に委託している側の精度管理が難しいという問題については認識しており、平成17年ごろから先生方にご参加いただいて部会からの分科会を設け、全国の自治体様に委託されているときの外部精度管理的なものをどうされているかというアンケート調査をさせていただきました。その結果等を本調査のHP等に公開していますのでご参考にしていただければと思います。あと、先生方もおっしゃっていましたが、毎年この調査をさせていただいて、やはり要因として大きくあるのが計算ミスといった測定以外の要因です。でてきた分析結果について、それを内部で確認する立場の方々がどのようにチェックするかシステムの構築みたいなものも必要になってくるのかなと思います。
- (助) 外部精度管理は、基本のご自分のところで作られている内部精度管理の仕組みがまず基になると思います。そこの経験で外の資料を見てどう読み解くかに限られてくると思います。外部精度管理は仕組みでやるしかないの、形式的なものを出してもらって確認するしかないと思います。ただ、そこで中身をどう読み解くかというのは普段の経験から、気づけるかどうかだと思います。その部分は仕組みにはしにくい面があります。以前やられているということなので、それをご参考にしていただくのは有益かと思います。
- (参) 最近、人の入れ換えが激しくて、精度管理調査でも特に基本精度管理調査に参加したいとの意向が強く、水質試料の一般項目を新人が来たときに受けさせたいという意向もありまして、基本精度管理項目の頻度を上げて頂けたら参加しやすいと考えています。ハードルが高い分析だと、内部でも参加したいというコンセンサスが得辛く、新たに試薬を購入しなければならなくなると出費もありますので、なかなか内部的にもOKがでなかつたりします。
- (助) 一般的に普段よく測定している項目をもうちょっと入れてくれると参加しやすいということですね。この試料選定基準のなかでも、参加機関からの要望が高く、多くの機関において測定監視している一般的な試料と書いてあり、まさにこの部分をもうちょっと入れてもらいたいということですね。

5 閉会