

令和３年度 環境測定分析統一精度管理調査 北海道東北ブロック会議 議事録

日時 令和３年 10 月 27 日（水）

会場 紙上開催

1 開会 (進行 山形県環境科学研究センター)

2 議事

(1) 環境測定分析における留意点及び精度管理について

- 1) 模擬排水試料（一般項目等）
- 2) 模擬水質試料（農薬）
- 3) 模擬大気試料（無機元素）

3 質疑応答（別紙のとおり）

4 要望事項（別紙のとおり）

5 情報交換（別紙のとおり）

6 閉会（次期開催機関 秋田県健康環境センター）

令和3年度環境測定分析統一精度管理北海道・東北ブロック会議  
質疑応答・要望事項・情報交換

3 質疑応答

(1) 【排水（一般項目等）】

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 件 名 | 排水中の全窒素、全りんの測定について等)<br>(岩手県環境保健研究センター)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 内 容 | 連続流れ分析で排水中の全窒素、全りんを測定しています。排水試料の中に、塩分濃度が高い（ほぼ海水）のサンプルが混ざってくることがありますが、標準液や一般的な試料とはマトリックスが大きく異なるサンプルを測定する場合の注意点等についてご教示願います。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 回答者 | 環境測定分析検討会統一精度管理調査部会<br>専門員 中里 哲也 氏（国立研究法人産業技術総合研究所 環境創成研究部門 環境計測技術研究グループ長）<br>専門員 杉田 和俊 氏（麻布大学 獣医学部 講師）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 回 答 | <p>共存物質の影響についてのことと思われます。方法にもよるが、JIS 等に各共存物質の除き方の説明があります。</p> <p>なお、塩分が高いのが、直ちに何かの影響があるとは言いきれません。分析法によって異なりますが、海水は色々なものが混在しているので、それを取り除くことを考えます。</p> <p>まずは、添加回収試験で評価し、問題なければそのままよい。問題があるようであれば、いくつかのマスキングを行います。それでも解決しない場合、濃度に余裕がある場合、定量の範囲に余裕がある場合は、希釈して測定します。共存物質の濃度を下げて、影響を減らすようにします。</p> <p>○全りん分析への共存物質の影響</p> <p>モリブデン発色法では、海水試料でヒ素(V)、鉄(III)、多量のアンモニウムイオン、カリウムの影響が大きくなります。(参考 JIS K 0102 46.1.1 の備考1等)</p> <p>この他には塩化物イオンの影響の可能性もありますが、海水濃度レベルでは影響は小さいと思われますが、りんが高濃度の場合は影響が出ることもあるようです（工場排水試料を想定）。この塩化物イオンの影響が有る場合は、JIS K 0102 46.1.3 の注13 では亜硫酸ナトリウム溶液を添加して除去処理を行っています。</p> <p>○全窒素分析への共存物質の影響</p> <p>紫外吸光光度法では、臭化物イオン、クロムの影響の可能性があり</p> |

|  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <p>ます。(JIS K0102 45.2 備考3では、臭化物イオン 10 mg/L, クロム 0.1 mg/L 程度で妨害)。</p> <p>このような試料には、除外処理が難しいので別な分析法を選択いただくほうが良いと思います。(中里専門員)</p> <p>「排水試料の中に塩分濃度が高いサンプルが混じることがある」とあります。多分、海沿いの工場で、海水を冷却水などに用いている場合などが想定されます。</p> <p>このような試料の分析が常態化されているようなら、添加回収試験を行いマトリックスの影響を検討する、あるいは前処理として塩分が影響しない、少ない方法として総和法など蒸留を行う方法と比較検討することなどが考えられます。</p> <p>また、常態化していない突発的に持ち込まれた試料では、流れ分析の利点を生かし標準添加法などを試みてもいいと思います。(夾雑成分によっては完全にはマトリックスの影響を排除しきれないと思いますが・・・)</p> <p>また、事前に検討する時間があれば、共存する金属イオンなどを含まない人工海水(塩化ナトリウム溶液)などでその影響を検討し、測定値に影響する要因を考察するのも手だと思います。(杉田専門員)</p> |
|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

## (2)【排水(農薬)】

|     |                                                                                                                                     |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 件 名 | <p>農薬の統一精度管理結果について</p> <p>(岩手県環境保健研究センター)</p>                                                                                       |
| 内 容 | <p>今回の農薬の統一精度管理結果では、使用した標準液のメーカー、または特定ロットで値にかたよりがあったように思います。トレーサブルな農薬混合標準がありましたらご教示願います。</p>                                        |
| 回答者 | <p>環境測定分析検討会統一精度管理調査部会</p> <p>同 事務局</p> <p>専門員 小林 憲弘 氏(国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部第三室室長)</p> <p>専門員 杉田 和俊 氏(麻布大学 獣医学部 講師)</p>              |
| 回 答 | <p>A社に伺いましたところ、JCSS 品の農薬混合標準液はラインアップに無いというお答えをいただきました。B社は単品では認証標準品はありますが、農薬混合標準では見当たりませんでした。C社の混合標準液は、認証標準物質として販売されています。D社の混合標準</p> |

液は ISO/IEC 17025 のもとで認証され、日本の国家標準ではないですが、SI トレーサブルとなっています。今回の結果の差は、混合標準液の物質数によるマトリックス効果の違いが影響している可能性も考えられますので参照ください。（ブロック会議資料 39 頁参照）

また、ご質問に書かれている「特定ロットで値にかたよりがあった」という結果につきましては、今回はロットによる解析はしておりませんので、ご了承ください。（事務局）

事務局回答では、国内、海外メーカーの農薬混合標準品の認証の有無を紹介されていますが、国内と海外ではそもそも認証のシステムが異なるので「海外メーカーは認証標準品を販売しているが、国内メーカーは販売していない」といった回答は無意味だと思います。国内では製品毎に認証が必要になるため、単品の認証標準品はあっても、混合液として認証を取得すること自体がそもそも非常に困難です。一方、海外では事業者として認証が可能であったり、包括認証を受ければ混合品に含まれる物質数や濃度に関係なく認証を取得できるシステムもあります。

そのため、混合液の組み合わせによっては分解する農薬もありますが、海外の混合液はそういった検証がなされていないものも存在します。一例として、B 社では混合標準液の安定性試験で分解が確認されたため、混合液には含めていないチオファネートメチル等の農薬も、海外の農薬混合標準品には含まれていることがあります。

また、濃度保証がされていたとしても、それは製造時点のものであり、輸送時・保管時の濃度変化については考慮されていません（特に海外品）。

したがって、試薬メーカーが認証を取得していることと、使用時の混合標準液の濃度を保証していることとは無関係であり、一般論として「トレーサブルな標準品を用いればよい」とはなりませんので注意が必要です。実際には、ユーザーの保管時における濃度変化（分解）や、渡辺先生のまとめに書かれていましたように農薬の数による濃度の違いも重要だと思いますので、標準品による濃度の差をユーザーが確認する必要があります。（小林専門員）

小林先生がおっしゃるように、海外と日本ではシステムが違うので単純にトレーサブルか否かの判断は難しいように思います。（メーカーの主張を簡単に否定できないと思います）

|  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <p>また、塩素系農薬の一部では産総研などで認証標準があるので比較も可能だと思います。しかし、りん系等の分解しやすい農薬では、安定性も含め確な数字を求めることはできないと思います。</p> <p>元々の質問が「トレーサブルな農薬混合標準がありましたらご教示願います」とのことなので、事務局の方でも回答されているように、試験所認定を受けて製造しているところもあるが混合標準そのものにトレーサビリティは求められない、といったところだと思います。ある意味、混合ではなく単一の標準原品を購入し、トレーサビリティの取れた天秤等ではかり取り調製したものがもっとも正しいかもしれません。（杉田専門員）</p> |
|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

### （３）【大気（無機元素）】

|     |                                                                                                                                                                                                                                  |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 件 名 | <p>ICP 質量分析法による無機元素試料の分析における共存成分に起因する干渉について</p> <p>（宮城県保健環境センター）</p>                                                                                                                                                             |
| 内 容 | <p>昨年度の模擬大気試料の分析で、カルシウムの分析値が設定濃度よりも大きめの値となった。これは、コリジョン・リアクションガスとしてヘリウムを使用する場合の試料中に共存するストロンチウムの干渉の影響と考えられ、補正をする場合は、事前にカルシウムとストロンチウムの干渉を想定し、ストロンチウムの単元素標準液を測定する必要がある。実際の PM2.5 試料を測定する際の注意事項として、同じような想定すべき干渉の事例があれば、教えていただきたい。</p> |
| 回答者 | <p>環境測定分析検討会統一精度管理調査部会</p> <p>専門員 越川 昌美 氏（国立研究法人国立環境研究所 地域環境保全領域 土壌環境研究室 主幹研究員）</p> <p>専門員 藤森 英治 氏（環境省 環境調査研究所 主任教官）</p>                                                                                                         |
| 回 答 | <p>PM2.5 の分析マニュアルでは、分子イオンの干渉については表が掲載されているが、そもそも、分子イオンはヘリウムモードだと、かなりよく干渉を除くことができます。ヘリウムで補正できない（干渉を除けない）のは２価イオンの干渉で、２価イオンが問題になるものとして、ヒ素もあげられます。（越川専門員）</p> <p>ヒ素には、サマリウムの２価イオンが干渉します。実試料中のサマリウムがヒ素の濃度に影響を与えるということは、あまり考えられ</p>    |

|  |                                                                                                                                                                                                                       |
|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <p>ませんが、皆さんがお使いの標準液 XSTC-1667 又は-1668 を使っていると思います。1667 にはヒ素が、1668 にはサマリウムが入っています。これを使うときに混ぜたくなりますが、混ぜないことが大事です。</p> <p>スペクトル干渉で問題になるとすれば、モリブデンの酸化物がカドミウムにかかるとかが注意点になるが、試料中の濃度に依存するところがあるので、そこは各自で確認するのがよい。(藤森専門員)</p> |
|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

#### 4 要望事項

|     |                                                                                                |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 件 名 | <p>水質中の有機フッ素化合物について</p> <p>(岩手県環境保健研究センター)</p>                                                 |
| 内 容 | <p>有機フッ素化合物が要監視項目に追加されたことから、同物質の調査項目への採用を要望します。</p>                                            |
| 回 答 | <p>環境測定分析統一精度管理調査ホームページにあります、「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」別紙 1 調査計画より、有機フッ素化合物の調査は来年度実施予定です。</p> |

|     |                                                                                                                                                                   |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 件 名 | <p>配布試料量について</p> <p>(岩手県環境保健研究センター)</p>                                                                                                                           |
| 内 容 | <p>令和 3 年度の試料ですが、100mL の模擬排水試料から 3 項目繰り返し 3 回の測定を行いました。10 倍希釈をすることになっているものの、試料量がぎりぎり、通常実施しているほう素のろ過を行うことができませんでした(共洗いが十分できないため)。今後は、余裕のある容量を配布していただけるよう要望します。</p> |
| 回 答 | <p>配布資料は、多めの量で配布することといたします。</p>                                                                                                                                   |

#### 5 情報交換

会員機関で内部精度管理、機器メンテナンス等について情報交換を実施した。