

日時 令和5年6月19日（月）13:30-15:30

会場 環境省

Web会議室（Webex）

1 開会 (司会進行 京都府保健環境研究所)

2 開催の挨拶

京都府保健環境研究所

技術次長 近藤 博文 氏

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室

室長 鈴木 延昌 氏

3 令和4年度環境測定分析統一精度管理調査結果について
一般財団法人 日本環境衛生センター

梶 史生 氏

4 環境測定分析における留意点及び精度管理について

(1) 模擬水質試料（一般項目等）

麻布大学獣医学部獣医学科 公衆衛生学第1研究室

講師 杉田 和俊 氏

(2) 土壌試料（金属等）

環境省環境調査研修所

主任教官 藤森 英治 氏

(3) 模擬水質試料（PFOS等）

国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部第三室

室長 小林 憲弘 氏

5 質疑応答

(1) 模擬水質試料（一般項目等）

Q1 事前質問①

当所の砒素の値は外れ値とはならなかったものの若干高い値となりました。ICP-MSで測定したため、分子イオン干渉（ArCl）の影響を十分排除できなかったと考えられます。真値に近い値を報告された機関では、どのような条件で測定されたのかご教示ください。

A1（西尾専門員）

ICP-MSで測定における分子イオン干渉（ArCl）の低減・補正の方法としては、すべての回答がコリジョン・リアクションセルの使用であり、他の方法（補正式による方法等）は少なかったです（また、試料溶液の希釈も大きく変わらず、分析結果への影響はみられませんでした）。そこで、コリジョン・リアクションの分析条件（ガスの種類や流量等）を調べましたが、分析結果への影響はみられませんでした。したがっ

て、添加濃度（真値）に近い値を報告された機関と高い値の分析条件の違いははっきりとわかりませんでした（分析条件は概略同一であったと考えられます）。

しかし、上記のようにコリジョン・リアクションセルの使用が一般的となっていることから、使用においては分析条件を検討し、スペクトル干渉の低減・補正が適切であるかを事前に確認する。次に、スペクトル干渉が必ずしも確実に除去できない場合には更なる操作（可能な限りの希釈や補正式の方法との併用等）の必要性が考えられます。

Q2 事前質問②

当所は全燐を流れ分析法で測定しました。今回の精度管理試料では固定で硝酸を使用しているので、窒素の分析ルートの汚染が懸念されます。全燐の試料を作成する際に無固定の試料で調製していただくことは可能でしょうか。

A2（事務局）

「全燐の試料は流れ分析で分析するので硝酸の汚染が心配である」というご意見は他にも承っております。次回は硝酸を添加しない試料を配布するよう検討いたします。

Q3 当日質問①

カドミウムのところで、内標準法と標準添加法を比較して内標準法が一番精度が良いとされていたが、マトリックスの影響を完全に除去するためには標準添加方法が良いと考えています。また、カドミウムや鉛は、ほとんど分子イオン干渉がないので内標準法で充分と考えられるが、砒素は標準添加法が適していると思っています。

A3（杉田専門員）

基本的にはマトリックス除去には標準添加法が一番がいいが、日常業務ではサンプル数が数倍になる、1回測定しないと濃度範囲がわからないなど操作が煩雑になり難しいところがあります。ICP-MS や ICP 発光を使った場合は、それなりの高温で原子化あるいは発光が行われるので、比較的マトリックスの影響が少なく内標準法でも非常に良い結果が得られていると考えられます。分析してみて、結果に疑問を持った時は標準添加法等他の方法を試してみてください。砒素の場合、原子吸光や ICP 発光では水素化物発生法がよく使用されているが、マトリックスイオンの影響で水素化物がうまく発生しない場合もあります。担当者として疑問に思った場合は ICP-MS や内標準法等の他の方法で分析してマトリックスの影響があるかないかをきちんと確認しておくべきです。

(2) 土壌試料（金属等）

Q1 事前質問①

土壌試料の砒素において ICP-MS による測定を行う場合、サマリウムやネオジムの質量数 150 の 2 価物によるスペクトル干渉が考えられますが、対処法（分析法、前処理法等）を教えてください。

R4 年度精度管理では検液を希釈し、リアクションガスに水素を使用して測定しましたが、測定結果から干渉を取り除けたかどのようにして判断すれば良いか併せてご教示お願い致します。

A1（藤森専門員）

（スペクトル干渉対処法について）

ICP-MS におけるスペクトル干渉が問題となる場合の対処法としては、干渉を与える成分の化学分離と、ICP-MS 測定における干渉除去法の適用に大別できます。

・化学分離の一例として、陽イオン交換樹脂を用いる分別除去法があります。これは、溶液中で陽イオンである Sm と Nd を陽イオン交換樹脂に吸着し、陰イオンである As を素通りさせることで、As と Sm 及び Nd を分別する方法です。（藤森英治：ICP-MS を用いる土壌試料中砒素及びセレンの定量分析—陽イオン交換分離による希土類元素の二価イオン干渉の除去— 分析化学, 67(7), 423-429 (2018).)

・ICP-MS 測定における干渉除去法としては、コリジョン・リアクションセル技術と、干渉補正係数を用いる数学的補正が代表的な方法として挙げられます。コリジョン・リアクションガスとして一般的に用いられるヘリウムと水素を比較すると、一般的には二価イオンの低減には水素が効果的ですが、水素により As の感度が著しく低下するために As の分析に水素を使用するのは推奨されません。ArCl⁺や CaCl⁺によるスペクトル干渉の除去のためにヘリウムを使用することが必須ですが、Sm と Nd の二価イオンの低減は不十分ですので、この場合は干渉補正係数を用いる数学的補正を併用することが必要となります。数学的補正の詳細については上記の論文を参照して下さい。

・この他にも、酸素リアクションを用いるマスシフト法や高分解能 ICP-MS を用いる方法もあります

（リアクションガスの効果確認について）

測定試料への As の添加回収試験では、干渉除去の効果を確認することはできませんので、以下の様なモデル溶液を用いる確認試験が必要となります。土壌試料中 As の分析に対するスペクトル干渉には、ArCl⁺, CaCl⁺, Nd²⁺, Sm²⁺などが考えられます。As 1 ng/mL 溶液に干渉種 (Cl, Ca, Nd, Sm) を共存させたモデル溶液（例えば As の 0.1 mol/L 塩酸溶液）を測定し、設定値（1 ng/mL）に対する回収率を算出することで干渉除去の可否を判断することができます。干渉種のみを含む溶液を測定し、As が検出されないことでも干渉除去の効果を確認できます。

ただし、リアクションガスに水素を使用した場合には、分析対象である As の感度が著しく低下しますので、微量の As を分析する際にはその点も留意して下さい。

Q2 当日質問①

今回は内標準にロジウムを使いました。日常業務でも土壌を分析するとき、イットリウムとロジウムを内部標準として添加しており、イットリウムが高い場合はロジウムを内部標準としています。今回の結果を見ると、内部標準にイットリウムを使用している場合は若干低いが、試料にイットリウムが含まれていたためでしょうか。

A2 (藤森専門員)

土壌抽出液中にはイットリウムが含まれているので、内部標準はイットリウム以外が良いと考えられます。ロジウムは砒素と同様に水素と反応するので、リアクションガスに水素を使用するときはロジウムを使用しない方がよいでしょう。白金族の元素は水素等の反応性のガスを使う場合は、内部標準として使用するには注意を要します。

Q3 当日質問②

事前質問 1 について、今回はリアクションガスに水素を使ったので砒素が低かったことがわかりました。二価イオンの濃度が高かった場合、干渉を除去できているかどうか確認する方法がありますか。もしくは、コリジョンガスにヘリウムを使って算術的に補正するほうがよいでしょうか。

A3 (藤森専門員)

二価イオンが除去できているかどうかは、ネオジムやサマリウムの 10ppb 溶液を測定して砒素のところに干渉が出てくるかどうかの一つの判断材料になります。ヘリウムをコリジョンで使用するときは二価イオンの除去はできないので、ネオジムの 10ppb 溶液を測ったときに砒素として 1ppb 出てくるとすると、サンプルに 5ppb ネオジムが入っていたとしたら、砒素として 0.5ppb 出てくるのでこれを差し引くという補正方法もあります。多原子イオン干渉についても、干渉を与える元素の標準液を測定し、今回で言うと砒素のところにどれくらいでてくるか確認するとよいでしょう。カドミウムに対するモリブデン、スズも同様です。

Q4 当日質問③

試料に干渉を与える元素、砒素であればネオジム、サマリウムの標準液を添加して干渉を与えないか確認するという方法でよいでしょうか。

A4 (藤森専門員)

その方法でよいです。干渉が残ればサンプルのネオジム、サマリウムを測定して補正して下さい。今回試料には、ネオジム、サマリウムはほとんど含まれておらずヘリウムモードで砒素に対して数%しか干渉がなかったので、今年度の試料は二価イオン干渉は問題になっていないと考えられます。

(3) 水質試料 (PFOS 等)

Q1 当日質問①

今回の 3 物質であれば固相抽出カートリッジは SDB カラムでもいけるということでしたが、今回の物質より側鎖が長いものや短いもの場合は、陰イオン交換樹脂等他の種類のカラムを選択する必要があるということでしょうか。

A4 (小林専門員)

炭素鎖が短いものを対象にするときはイオン交換系のカラムを使用した方が良いと考えています。逆相系のカラムは調べたことはありませんが、PFAS でよく使われている WAX カラムは炭素鎖 4 以上のものに関しては十分回収できることを確認しています。

Q2 当日質問②

有機フッ素系化合物は五千種類ほどあると言われていて、海外では日本より低い基準が設定されているところもあり、今後多成分の分析やより低濃度の測定が求められる可能性もあると考えられます。測定全般について注意することなどあればアドバイスをお願いします。

A5 (小林専門員)

環境省の委員会や厚労省の検討会でも今後対象とする物質を増やすか検討しているが、公式には決まっています。WHO では、総 PFAS という考え方をに入れて規制していくことが示されています。日本でもその考え方を取り入れる枠組みは示されているが具体的にどの化合物を規制対象とするのかは今後検討されます。PFOS、PFOA と同じ骨格構造を持ち、炭素鎖が違うものは水環境から多く検出されており、そういったものを規制対象に加えることはありえます。EU では、炭素鎖が 4 から 13 までのものでスルホン酸とカルボン酸合計 20 化合物のトータルで規制するというのも提案されているので、このあたりが一つの目安になると考えられます。基準値を下げるかどうかは、実際に分析可能かということと、排出の管理がそこまでできるのかという点を踏まえて時間をかけて検討していくことになると思います。

分析で気を付けることは、ブランクレベルのコントロールです。分析機器の高性能化と濃縮倍率を上げることで低濃度まで測ることはできますが、ブランクレベルが問題になってきます。定量下限を下げるためには、装置の感度をよくするよりコンタミやキャリーオーバー等の装置や器具の管理が重要と考えています。

5 次期開催機関挨拶

愛知県環境調査センター 企画情報部長 高井 賢治 氏

6 閉会