

日時 令和5年7月14日（金）13:30-15:30

会場 環境省

Web会議室（Webex）

1 開会 (司会進行 広島市衛生研究所)

2 開催の挨拶

広島市衛生研究所

所長 上田 茂 氏

環境省水・大気環境局環境管理課

課長補佐 桑原 厚 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) 土壌試料（金属等）

国立研究開発法人国立環境研究所

地域環境保全領域

主幹研究員 越川 昌美 氏

(2) 模擬水質試料（PFOS等）

名城大学薬学部衛生化学研究室

教授 神野 透人 氏

(3) 模擬水質試料（一般項目等）

(元) 一般財団法人日本環境衛生センター

西尾 高好 氏

5 質疑応答

(1) 土壌試料（金属等）

Q1 事前質問①

砒素において、「抽出操作-振とう終了からろ過等までの放置時間」について、『0時間』と『30分以上1時間未満』で放置した場合の水準間で偏り（平均値の差）及び精度の違いが見られた（危険率5%）」とありますが、このことについては、どのような理由が考えられるのでしょうか。

抽出操作-振とう終了からろ過等までの放置時間 (h)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度 SD (mg/kg)	室間精度 CV%
1. 0.2 未満	62	6.28	0.749	11.9
2. 0.2 以上 0.5 未満	49	6.41	0.486	7.58
3. 0.5 以上 1 未満	116	6.55	0.520	7.94
4. 1 以上 2 未満	11	6.33	0.586	9.27
5. 2 以上	4	6.28	1.46	23.2

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率5%）。
平均値の差：1と3 精度の違い：1と2、1と3、2と5、3と5

A1 (越川専門員)

環境省告示第 19 号には「振とう終了後 10 分から 30 分程度静置後、必要に応じ遠心分離し、上澄み液を孔径 0.45 マイクロメートルのメンブランフィルターでろ過」と書かれていますので、振とう終了後 10 分から 30 分静置することは適切です。また、水抽出では静置中の再吸着の可能性があります。今回の 1 モル濃度塩酸抽出では再吸着の可能性は低いです。

静置する目的は、静置しているあいだに懸濁粒子が凝集するため、フィルターが目詰まりしにくくなることです。静置時間が短く、フィルターが目詰まりすると、フィルター孔径より小さい粒子がろ過により除去されたために、今回の砒素の分析値が低くなった可能性があります。カドミウムや鉛は、大半が溶解していたために、微粒子除去の影響がなかったと考えられます。

(藤森専門員)

静置は、ろ紙の目詰まりを防ぐことが第一の目的だと思いますが、水抽出であればまだしも、塩酸抽出の場合は再吸着はあまり心配する必要は無いと思います。過去のデータでは、砒素はカドミウムや銅（今回は鉛ですが）と比較して塩酸による抽出率があまり高くないという実験結果があります。静置時間が短いことでメンブランフィルターの孔径よりも小さい粒子がろ過により除去されてしまうことで、砒素の分析値が若干低くなった可能性も否定できません。

抽出法の違いによる分析結果の比較（分析試料：H24 統一精度管理調査試料）

元素	全分解	農用地土壌分析		告示第 46 号 (純水)	告示第 19 号 (1 M HCl)
		1 M HCl	0.1 M HCl		
As	11.6±0.2	0.769±0.011 (6.6 %)	0.0104±0.0002 (0.090 %)	0.0150±0.0015 (0.13 %)	2.01±0.01 (17.3 %)
Cu	129±2	69.3±1.3 (53.7 %)	13.8±0.4 (10.7 %)	0.379±0.005 (0.29 %)	84.4±0.4 (65.4 %)
Cd	1.89±0.05	1.61±0.03 (85.6 %)	1.36±0.03 (71.9 %)	0.00282±0.00014 (0.15 %)	1.74±0.03 (92.1 %)

Q2 当日質問①

本市では土壌の調査は行っていないが、他の自治体では調査されている所はありますか。

A2 (各自治体)

約半数の自治体の実施されているとのことでした。

(2) 模擬水質試料 (PFOS 等)

Q1 事前質問①

前処理に使用するメタノールは、残留農薬・PCB 試験用を使用しているが、PFOS・PFOA 分析用を用いた方がよいでしょうか。

A1 (小林専門員)

PFOS・PFOA分析用の溶媒や精製水は、PFOS・PFOAのブランク濃度が保証されていますが、現在ご使用のものと比べてブランク値に違いあるかどうかは実際に試験をして判断された方が良いと思います。

Q2 事前質問②

混合標準液やサロゲート混合液は、A社製品を使用しているが、価格が高額であり、購入に苦慮している。メーカー間の違いはあるでしょうか。また、ロット差による影響はあるでしょうか。

A2 (小林専門員)

メーカーによって直鎖体の濃度が明確に示されているか、分岐異性体をどの程度含むか等の違いがあります。使用目的に適した標準液を選定する必要があります。また、ロット差については知見がないため、申し訳ありませんが、お答えすることができません。

Q3 当日質問①

事前質問②に対して、神野専門員の研究室ではどこのメーカーの製品を使用しているか、可能であれば教えていただけないでしょうか。

A3 (神野専門員)

研究室で測定していないため、お答えできません。

Q4 当日質問②

PFOAについてお聞きします。希釈後試料の分析結果において、保存容器によって室間精度が大きく異なるのはなぜでしょうか。容器への吸着があるのでしょうか。

希釈操作-希釈試料の保存容器の素材	回答数	平均値(μg/L)	室間精度 SD(μg/L)	室間精度 CV%
1. ガラス	65	1.30	0.172	13.3
2. ポリエチレン	8	1.32	0.0505	3.81
3. ポリプロピレン	34	1.34	0.186	13.9
4. その他	5	1.15	0.152	13.3

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。精度の違い:1と2、2と3

A4 (神野専門員)

測定結果の平均値が減少する傾向はみられないため、平均値に影響を及ぼす強い吸着が起こるということはないと思われます。室間精度が大きく異なる明確な理由は不明です。

(3) 模擬水質試料（一般項目等）

Q1 事前質問①

六価クロムは当日測定するようにしていますが、当日測定できない場合、冷暗所保存でどのくらいの期間保存が可能でしょうか。

A1 （中里専門員）

保存中に損失・汚染やクロムの価数変化の可能性があり、また、これらの変化は試料の pH や共存物質、保存容器の材質などに依存するため、できる限り速やかに分析を行っていただければと思います。

Q2 事前質問②

ICP-MS のカドミウムについて、弊所では内標準としてインジウムを使用しています。調査結果（本編）によると、インジウムは添加濃度よりも低く検出される傾向にあり、タリウムやロジウムの方が添加濃度に近いと記載がありました。内標準でこのような差がみられたのはなぜでしょうか。

A2 （中里専門員）

内標準元素の選択は、目的元素と質量数が近く、スペクトル干渉がなく、試料溶液中の濃度が添加濃度より十分低く、プラズマ中で同様な挙動を示し感度変動が類似している、などの条件で選択するのが原則ですが、マトリックスの濃度や種類によっては異なる挙動を示す場合があります。今回の高濃度で多種類の塩が含まれている試料の条件では、インジウムよりもロジウムの方がカドミウムに類似した挙動を示し内標準元素として適していると考えられます。一方、試料条件が異なる鉄鋼や米の酸分解試料条件ではインジウムを内標準元素としても良好な定量結果が得られた報告もあります。また、平成 30 年度統一精度管理調査での塩の濃度が低く種類が少なかった模擬排水試料の条件では、ロジウムとインジウムの間で平均値は大きな差は見られませんでした。

初めて定量する種類の試料は、ロジウム等の質量数の近い候補元素をいくつか選択し、感度の変動傾向など補正が適切に行えるかを事前確認すると良いと思います。

Q3 事前質問③

全燐の分析用試料は pH が 1 程度であり、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法にて中和せずに測定した場合、中和して測定した場合より低い値の結果となりました。調査結果（本編）において中和の有無については、「影響は大きくないと考えられる」とされているが、今回の模擬試料に限らず pH の影響はあまり大きくないと考えてよでしょうか。

A3 （西尾専門員）

全燐分析を対象とした試料を採取する場合には、硝酸酸性とすることがないことから、今回の試料は一般的な試料の形態ではないと考えられます。このように今回の試料は pH が低くかったが、下記 [参考] が示すように、その影響は大きくなかったと考えられます。

ペルオキシ二硫酸カリウム分解法は本来酸性での反応であり、アルカリ性では影響が大きく（分解力が弱く）、酸性では pH の影響はあまり大きくないと思われませんが、その影響は試料の性状により異なると思われれます。したがって、酸性・アルカリ性にかかわらず、JIS K 0102 に示すように中和処理するのがよいと考えられます。

[参考] 「分析実施にあたっての留意した点及び問題と感じた点」に酸に関連した処理の記載があり（「中和した」及び「0.1mol/L 硝酸を水に変えて 10 倍希釈した」となし（「処理に関する記載がなかった」及び「処理しなかった」）のふたつに区分したデータ比較を次に示します（対応した処理等を行った回答は 10% 強とあまり多くなく、処理等の有無による結果の違いはみられませんでした）。

酸への処理等	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 (mg/L)	室間精度 CV%
あり	46	0.0484	0.00503	10.4
なし	301	0.0496	0.00452	9.1

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率 5%）。

Q4 事前質問④

全燐の測定について、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法後のモリブデン青吸光光度法で、本試料を 880 nm、50 mm セルで測定したところ、定量下限値 (0.003 mg/L) 付近の吸光度のブレが大きく、数値が定まらない状態でした。なにか改善策はないでしょうか。

A4 (西尾専門員)

低濃度 (0.05mg/L) であったため、測定していた吸光度が小さい (0.01~0.1 程度) 回答が約 40% (0.01~0.05 程度では約 25%) と、全体的に小さい吸光度での測定が多くなっていました (質問の 880nm、50 mm セルでの測定も 0.05 程度の小さい吸光度での測定と想像されます)。しかし、小さい吸光度でも、3 回の室内併行測定によるばらつきは全体的に大きくなっていません。通常では、吸光度のブレが大きくなった原因の主なものとしては、機器 (分光光度計) での不安定さが考えられます。

構成されているセル、光源、分光器、検出器等の点検するのがよいと思います (例えば、セルに汚れ等がないか、光源の劣化等がないか、フローセルとして測定している場合にはポンプや吸引部分や管等による流れが安定している

か・・・)。

なお、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法の定量下限値 0.003 mg/L は非常に安定した機器での測定が必要と考えられます。通常は 10 mmセルで定量下限値 0.05 mg/L 程度であり、今回の試料濃度では、定量下限値 0.003 mg/L とすれば良好に測定できたと思いますが。

Q5 当日質問①

砒素を測定する際に ICP-MS を使用されていない自治体はありますか。また、ICP-MS で干渉を抑制するためにヘリウムと水素、どちらを使用されますか。

A5 (各自治体)

ICP-MS を使用していない自治体が 1 つあります。また、ヘリウムを使用している自治体は 7 割、水素を使用している自治体は 3 割程度でした。

6 次期開催機関挨拶

鳥取県衛生環境研究所

次長 九鬼 貴弘 氏

7 閉会