

日時 令和6年8月30日（金）13:30-16:00

会場 Web会議室（Webex）

1 開会 (司会進行 鳥取県衛生環境研究所)

2 開催の挨拶

鳥取県衛生環境研究所

所長 池山 恒平

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5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環境科学部

係長 梶 史生 氏

4 各共通試料の分析上の留意点について

(1) 共通試料1 模擬水質試料（一般項目）

国立研究開発法人産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域

環境創生研究部門 環境計測技術研究グループ 上級主任研究員 中里 哲也 氏

(2) 共通試料2 土壌試料（溶出試験）（一般項目等）

東京薬科大学

客員教授 藤森 英治 氏

(3) 共通試料3 模擬水質試料（揮発性有機化合物）

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 当日質問①

イオンクロマトが硝酸性窒素、亜硝酸性窒素測定法の主流になっていたが環境水でも妨害なく測定できるのでしょうか。地下水であれば問題ないと思いますが、河川や汽水湖の試料でも問題なく測れますか。

A1（中里委員）

ターゲット等に対して、共存物質の濃度がどれぐらいあるかによって状況が変わる。極端な例で海水では塩化物濃度が非常に高いため、イオンクロマトグラフでいくとおそらく最初の方に塩化物イオンのピークが大きく出て、その後に出てくる硝酸イオンなどがほとんど見えない、ショルダーピークに乗る状態になり正確な分析にならないと思われます。

そのため共存物質の濃度が高い場合、希釈する必要があります。希釈できない場

合、例えば海水で塩化物が邪魔な場合は銀のイオンをコーティングした固相カラムをとおすと塩化銀の反応で塩化物イオンだけトラップできます。他のイオンはそのまま通過するため測定できるということが考えられます。

また、低分子の有機酸なども電気伝導度で測定する場合イオン性のものは全て検出されるため誤ったピークとして見てしまう場合があるため分離のカラムを確認する必要があります。

(2) 土壌試料（溶出試験）（一般項目等）

Q1 当日質問①

当所でのフッ素測定で流れ分析法を用いて測定を実施していますが、他の項目測定の場合と比較してベースラインが安定しないことがあります。ベースラインが安定化する方法をご教授願います。

A1（藤森委員）

一般的には、送液ポンプの安定性や、気泡が入ることが、流れ分析のばらつきの原因として考えられます。

Q2 当日質問②

ヒ素の分析方法について、ICP 質量分析法はコリジョン・リアクションセルを使う際にヘリウムモードと水素ガス両方課題があるとお伝えいただきましたが、水素化物での原子吸光光度法がいろいろなマトリックスがある場合は適しているということでしょうか。

A2（藤森委員）

どちらがお勧めということではなく、適切に ICP 質量分析法で測れるのであればどちらでも構いません。今回の場合、有機ヒ素が含まれていなかったため、一般的な条件で酸分解して水素化物でやるということでは値がでています。

例えば汚染土壌の場合は、どのような有機ヒ素化合物が含まれているかわからないためどちらが良いかは一概には言えません。

ICP 質量分析法で確実に測る方法として考えられるのは、ヒ素は陰イオンでカルシウムやネオジウムなど陽イオンなのでイオン交換分離でヒ素とそれ以外を分離して測ることが考えられる方法になります。

また、ヒ素の分析で有機物が共存するとヒ素の感度が上がってしまうという、炭素による増感効果があります。高温の酸分解で完全に有機物を除去するか、すべての溶液を 1%酢酸溶液にして炭素濃度を揃えて感度を揃えるという方法をとる必要があります。

ICP 質量分析法を使った方が酸分解の手間がなくなります。ただし、どんな干渉が考えられるか理解して ICP 質量分析法で測定することが個人的におすすめ

します。非常に安定な有機ヒ素化合物が含まれないのであれば、水素化物発生法も有効な手段だと思います。

追加で、原子吸光を使用する場合は、有機ヒ素化合物を完全分解するために 400 度以上のホットプレートで酸分解するようなハードルが高い処理が必要になります。

Q3 当日質問③

当所の調査研究で土壌の分析方法について検討しています。模擬汚染土壌を作成したいのですが作成方法について知っておられましたら教えていただけますでしょうか。

A3 (藤森委員)

過去に日本分析化学会から汚染土壌の模擬試料の認証標準物質が出ていた。そういう作成法を参考にさせていただけるといいかと思います。

例えば黒ボク土に重金属の塩を焼結させた微粉末を混ぜて均質化するというような方法で作っていたと思います。

模擬の標準物質の作成フォームを参考にさせていただければいいかと思います。ただ単に溶液を添加しただけではダメだった気がします。

(3) 模擬水質試料 (揮発性有機化合物)

Q1 事前質問①

VOC 分析に使用する精製水について。超純水よりもミネラルウォーターを使用する理由は何でしょうか。また、飲用を分析用に使用するのは可能でしょうか。

A1 (木村委員)

超純水よりもミネラルウォーターを使用するケースが多いのは、超純水製造装置を設置している部屋の使用環境が良くないと (有機溶媒を使用している etc) ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン等、抽出溶媒として使用する成分のブランクが上がるケースがあるためです。採取地点によって成分が異なるため、ミネラルウォーターを使用するとしても、ブランクの確認をする必要があります (例えばサントリー 天然水について、採取地点は「南アルプス」、「北アルプス」、「奥大山」「阿蘇」があります)。また、PT には硬度の低い水を使用した方がよいため、ブランクと合わせて硬度の確認もした方が良いです (装置内への Ca、Mg 分の付着の懸念)。飲用水かどうかは関係ありません。

(小林委員)

超純水よりも (海外の) ミネラルウォーターを使う理由は、海外のミネラルウォーターは日本製と異なり殺菌処理をしていないため、水中の常在菌が有機物を消費しており、超純水よりも有機物濃度が低いことが多いからです。今回の調査では超純水を

使った場合に試料の測定値は、少し高い値となりましたが、ミネラルウォーターとの間に有意差は見られませんでした。ブランクを確認して使えば、超純水でも問題ないと思います。飲用のミネラルウォーターは分析に使われています。

(渡辺委員)

今回の調査では、参加機関の 60%がミネラルウォーターを、35%が超純水を使用していました。超純水を使った場合に試料の測定値は、ベンゼンでやや高い値となりましたが、ミネラルウォーターとの間に有意差は見られませんでした。室間精度についても有意差は見られませんでした(解析データ参照)。ブランクを確認して使えば、超純水でも問題ない結果といえます。ミネラルウォーターを使用する場合においても、銘柄・ロット毎にブランクレベルの事前確認が不可欠です。また、一般にヨーロッパ産のミネラルウォーターは硬度が高いために、ページ・トラップ導入装置を使った分析を長期間繰り返すとページ管内面に塩が析出、蓄積することがあります。

(4) 令和6年度環境測定分析及び環境分析一般に関する質問等

Q1 事前質問①

環境水の種類が異なる場合、MDL、MQL は各種類のサンプルで取り直す必要があるでしょうか。(例：河川水、地下水、海水)

A1 (渡辺委員)

環境水の種類によって性状や共存物質が異なるため、それらの対象物質への影響も異なる可能性があります。原則は、環境水の種類毎に MDL、MQL を算出する必要がありますが、実際の試験は容易とはいえません。要調査項目等調査マニュアル(環境省)の精度管理の章には、比較的詳細に MDL、MQL 算出試験方法が説明されたおり、参考になると思われます。このマニュアルによれば、試験用試料に含まれる測定対象物質の濃度は、各測定対象項目の目標 MDL の 5 倍以下であることが求められます。5 倍以上の濃度で含まれる場合は、類似のマトリックスを含む試料で代替する必要があります。例えば、測定対象が VOC の場合、試料を煮沸後、清浄な環境で冷却したものを代替試料として使うことが考えられます。そこに対象物質の S/N が 5～15 倍になるように添加したものを試験試料とします。ヘッドスペース(またはページ・トラップ)-GC/MS 法による VOC の一斉分析では、各 VOC の検出感度(ピーク面積/試料濃度)が大きく異なるために、市販の同一濃度の混合標準液を 1 種類の添加量の調整で S/N に関する要件を満足させることができません。そのために、添加量を変えた数種類の試験液を調製する必要があります。こうして算出した MDL、MQL は、分析法の堅牢性を担保する指標であり、試料マトリックスが測定値に及ぼす影響の大小を反映する指標ではありません。後者を評価するには、添加回収試験を実施する必要があります。

Q2 事前質問②

地下水の PFOS、PFOA 測定に関して、河川水と異なる注意点及び、浅井戸と深井戸の違いによる注意点や夾雑物の分析への影響についてご教示ください。

A2 (小林委員)

河川水と地下水の水質の差や、浅井戸と深井戸の違いによる分析上の注意点について、一般化された知見は持っていませんが、基本的には河川水と同じと考えて差し支えないと思います。ただし、共雑物については試料により異なりますので、クロマト上に定量の妨害となるピークが見られる場合には移動相グラジエント条件の変更等を検討して下さい。

(渡辺委員)

地下水及び井戸水の試料採取操作に関して特有の注意点はありません。保存容器はガラス製、テフロン製ではなくポリエチレンまたはポリプロピレン製を使用しますが、これは河川水と同様です。分析操作に関しては、濾過と濾過残渣の抽出、抽出液のクリーンアップを省略できます。固相抽出の通液に使用するチューブはテフロン製を使用しない。PFOS、PFOA の環境挙動、とりわけ地下水系での挙動については、研究段階だといえますが、地下水で汚染が見つければ、影響が長期化、広域化する可能性が指摘されています。汚染を把握するためには、このことを考慮して、調査期間、井戸の地理的な範囲を決める必要があると考えられます。

Q3 事前質問③

令和6年度調査の模擬大気試料ではトラベルブランクを使用していませんが、通常試料における輸送や洗浄装置のキャリーオーバー等によるブランクはどのように扱う予定か教えてください。

例 1) 各検査機関で保管しているブランク用容器を模擬検体と同日に加圧希釈し、ブランク値として模擬検体の検査結果から引く。

例 2) 模擬検体を測定後（もしくは送付前に）、模擬検体が入っていた容器を洗浄し、加圧希釈してブランク値として模擬検体の検査結果から引く。

A3 (事務局)

「トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを分析し、トラベルブランク値とする。」(「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」参照) 従いまして、例1の方法が適正な操作となります。

(渡辺委員)

参考のためにトラベルブランク試料作成 SOP を例示しておきます。

1. 洗浄し、13Pa 以下に減圧した 6L キャニスターに精製水 100 μ L を添加した後、加湿ゼロガスを 80kPa に充填し、密栓（袋ナット）をしてサンプリング現場へ持ち運ぶ

2. 実試料用キャニスターにマスフローコントローラを取付け、サンプリングを開始するまでの間密栓を取り外す（バルブは閉じたまま）

3. サンプリングを開始したら密栓をして、試料採取キャニスターの側に置いておく

4. サンプリングを終了したら実試料用キャニスターからマスフローコントローラを取り外す間、密栓を取り外す

5. 密栓をしてラボに持ち帰り、実試料と同様に加圧する

キャニスター洗浄装置のキャリーオーバーについて

操作ブランク試料に含まれる可能性があるブランクの由来としては、①キャニスター洗浄装置に供給するゼロガス（窒素）、②キャニスター洗浄装置から洗浄用キャニスターに供給する加湿ゼロガス、③キャニスター洗浄装置のキャリーオーバー、④分析装置（プレコンセントレーター-GC/MS）、⑤内標準ガス試料が考えられます。①+④+⑤はプレコンセントレーターに窒素ポンペを接続して測定、①+②+④+⑤は洗浄装置のキャニスター取り付け口を接続して測定、④は、濃縮量をゼロにして測定することで定量的に把握することができると思われます。ただし、キャニスター等とプレコンセントレーターの接続、分析装置内にリークがないことが前提です。③は、高濃度の混合標準ガスを充填したキャニスターを洗浄工程（例：13Pa 以下に減圧した後加湿ゼロガスを 200kPa まで充填）を施したキャニスターを工程毎に測定し、洗浄工程を繰り返しても①+②+④+⑤を反映するブランクレベル以下に下がらない場合に、対処（洗浄条件の変更、各部の温度設定等の変更）を検討することになります。

Q4 事前質問④

GCMS のキャリアガスとしてヘリウムを使用しているが、近年ヘリウム不足により、価格の高騰、供給困難な状況である。代替のキャリアガスとして、水素、窒素などが挙げられるが、VOC 測定においてどちらのガスが良いのか(それぞれのメリット、デメリットなど)知見があれば教えてほしい。

また、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」で VOC 測定方法を改訂する予定はあるのか。(令和 6 年 3 月、酸化エチレンの測定方法の改訂にて、GC のキャリアガスに水素が追加されたため。)

A4 (事務局)

容器捕集法におきましては、現在は代替ガスの使用は不可となっております。

(環境省)

今年度、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」の改訂に向けた検討は特段行っておりませんが、VOC 測定方法を改訂する予定はありません。

(渡辺委員)

プレコンセントレーター-GC/MS で代替ガスに水素ガスを使用しない理由は、プレコンセントレーター内の捕集管に GC キャリアガスを流しながら加熱脱着する過程で

測定対象物質の化学変化や爆発等を回避するためと考えられます。窒素キャリアであればこの問題は起きませんが、クロマトの分離能の低下が問題になります。VOCに特化した法則ではありませんが、GCの分離能は、高い順に水素>ヘリウム>窒素です。ヘリウムガスキャリアを用いてEI法で得られるマススペクトルライブラリーデータとの一致度については、高い順に窒素>水素です。

Q5 事前質問⑤

大気試料のVOC測定について、検量線の濃度範囲を超えて検出された際は、濃縮装置での試料導入量を減らして対応するが、濃縮装置の可能な最小試料導入量でも検量線の範囲を超えてしまった場合の対応方法についてご教示ください。(そのような事例に遭遇したことはないが、念のためお聞きしたい)。考えられる対応方法として以下の2つがあるが、この場合どちらが良いか教えてほしい。

- ・検量線の濃度範囲を上げる。
- ・大気試料をさらに希釈する。

A5 (事務局)

検量線が良好な直線になる場合でも、高濃度検量線用ガスを導入した際のメモリーを避けるため、さらに希釈を行うことを推奨いたします。

(小林委員)

検量線の上限濃度を上げる場合は、上述のようにメモリー効果等の問題がないかどうか事前確認が必要なため、試料測定後の対応は困難です。具体的には、キャリーオーバー(メモリー効果)、各濃度点の真度等を事前に評価して下さい。評価目標を満たさない場合は、濃度範囲(下限あるいは上限)や、フィッティング方法の変更を行った後で、再度、評価目標を満たしているか確認して下さい。検量線の評価については下記を参考にして下さい。

<https://www.env.go.jp/content/900546879.pdf>

(渡辺委員)

GC-MSに導入する試料(濃縮量)の計測方法は、低温濃縮装置(プレコンセントレーター)の型式によって違います。最小濃縮量はメーカーに精度を担保可能な量を確認した上で設定してください。一方、最大濃縮量は、試料に含まれる水分に起因する測定結果への悪影響が発生しない量を自前で確認した上で設定してください。

6 意見交換等

Q1 当日質問

今回の精度管理の項目ではないですが、排水中の重金属などをICP-MSで測定するときに、亜鉛の添加回収率が低くなった。試料添加でなくブランク添加で超純水に添加したうえで他の試料と一緒に酸分解してICP-MSで測っている。濃縮して定容しているだけですが、添加回収率が70%台になる。(80%が所内の精度管理の規定)同じ

ように添加回収率が低くなる機関や原因がわかれば教えていただきたいです。

A1 (藤森委員)

空試験の回収率はどのように算出されていますか。

→添加量としては10ppbになるように添加して測っています。

それは添加回収率ということで、そのブランクは取っていますか。添加したものと、全く無添加の超純水だけというのは測っていますか。

→測っています。

それを差し引いたときという感じですか。他のケースでは大丈夫ですか。

→そうです。ただブランクがほとんど出ていないです。ヒ素やセレンも低く出ますが、95度くらいなので揮発しているかと考えています。

95度くらいだと揮発しないです。その他のケースでは大丈夫ですか。

→鉛、カドミ、クロムはほぼ100%出ています。

考えられるのは3つの元素(亜鉛・ヒ素・セレン)の共通の特徴としてはイオン化エネルギーが高いというところがあります。今回の原因かどうかは不明ですが、3つの元素を測るうえで非常に重要なことが2点あります。まず1つはイオン化エネルギーが高いものを測るときに高温のプラズマを使うということ、もう1つは酸の濃度を測定溶液と標準液で必ず一致させることが重要になってきます。今回の3つの元素が低め、かつから試験値がでないということから考えると、プラズマの中で干渉が起きている可能性があります。

→酸の濃度は検量線と試料で統一、プラズマの方でしょうか。

ブランクが問題なく、他の元素が回収率問題なく、今回の3元素が低いというのですぐに思いつく要因はそれぐらいです。実サンプルでも同じように低いですか。

→サンプル添加も低いです。

簡易的に確かめる方法としては10ppbを2倍、5倍とかに薄めた時同じ濃度になるかとか、空試験を標準添加みたいに濃度を変えて添加回収率を求めた時にどうなるかを確認してみたいです。

7 次期開催機関挨拶

山口県環境保健センター

環境科学部長 橋本 雅司 氏

8 閉会