

令和5年2月24日

令和4年度環境測定分析統一精度管理調査結果に基づく 環境測定分析方法等に関する提言等について

「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」(令和3年2月19日)の「4. 重点的な取組(3) 調査結果の積極的な活用」において、「(略) 精度管理調査結果を分析機関で積極的に活用できるものとする手法について検討し、結果が得られたものから順次対応する。」と定めている。

令和4年度の調査結果の積極的な活用に関する検討結果は下記のとおりである。

記

令和4年度における環境測定分析統一精度管理調査の結果を踏まえ、その積極的な活用について検討を行った結果としては、分析機関が今後の環境測定分析において留意するとともに、改善していくべき事項(「留意・改善事項」)が見受けられた。以下にそれらを示し、結果説明会」及び「ブロック会議」の場等において、それらの周知徹底を推し進めていくことにより、環境測定分析に関する精度の確認、向上及び信頼性の確保に資するよう取り組むこととする。

留意・改善事項

1. 共通事項

棄却された回答の多くは、計算違いや不適切な操作が原因であると思われるものであり、情報共有を含めた確認体制の再点検が必要と感じられた。また、日常的な装置の点検やバリデーション(検量線の傾き、検量線の直線性、装置検出下限値等の確認)を実施すれば防げられると思われるケースも散見された。

分析においては、分析対象である試料(性状、共存物質等)に関する情報を共有したうえで、適切な前処理及び測定方法を選択し、最適化された分析条件を一定にしたうえで、得られた測定値について生データを含めて慎重に確認することが非常に重要である。

2. 模擬水質試料(一般項目等)

1) 六価クロム

外れ値等棄却後の354回答の平均値は0.0196 mg/Lで添加濃度値(0.0200 mg/L)に近く、室間精度CVは7.11%であった。回答のヒストグラムは平均値をピークとしたシャープな山型で、また、Grubbsの検定の上限值と下限値の比率は1.7倍であった。

最も回答数が多かったジフェニルカルバジド吸光光度法については、濃度が低い試料条件に適した50mm長の測定セルの使用など、高感度化対策が大部分の機関で実施されていた。その結果棄却率は低く、また、棄却後の平均値は添加濃度に近い値となり、こうした対策の有効性が示された。

今回の試料条件では測定妨害となる三価クロムや重金属はほとんど存在しなかったが、上記の測定妨害がある試料の場合はこれら前処理が不可欠で、着実に行う必要がある。また、

環境基準を指標とした六価クロムの分析を想定した場合、測定妨害物質存在下での低濃度六価クロムの測定条件や分析法の整備がもう少し必要と思われる。例えば、液体クロマトグラフ ICP 質量分析法は、JIS K 0102 の 2019 年の改正で加わった新しい分析法で、キレート処理と液体クロマトグラフ ICP 質量分析法を組み合わせることで、六価クロムと三価クロムを同時に簡便かつ高感度に分析でき、上記の測定妨害や前処理操作を軽減できる。今回の調査では回答は無かったが、工場排水など共存物質濃度が高い試料でも適用可能と考えられ、今後環境水などでの実証が進むことを期待したい。

2) カドミウム

外れ値等棄却後の 348 回答の平均値は 0.00287 mg/L で、添加濃度 (0.00300 mg/L) に近く、室間精度 CV は 7.21 %であった。回答のヒストグラムは平均値をピークとしたシャープな山型で、また、Grubbs の検定の上限値と下限値の比率は 1.8 倍で、概ね良好な精度が得られていた。

今年度のカドミウムの調査結果は、過去の類似条件の調査結果と比較して平均値は添加濃度に近く、室間精度 CV も最も小さかった。これは ICP 質量分析法の回答数の割合が増えており、定量下限値が小さいため、希釈だけでマトリックスの影響を容易に軽減できるためと思われる。ICP 質量分析法の平均値は絶対検量線法、標準添加法はほとんど同じで添加濃度に近いものであったが、内標準法ではイットリウムなど一部の内標準元素を用いた場合では小さい値となっており、マトリックスの影響が大きい今回のような試料条件では元素の選択が重要である。

電気加熱原子吸光光度法、ICP 発光分光分析法では、絶対検量線法で平均値が小さくなる傾向があり、標準添加法 (ICP 発光分光分析法では内標準法も) で平均値が添加濃度に近くなった。これらの分析法では ICP 質量分析法と比較して定量下限値が大きい機関の割合が大きく、今回のカドミウム濃度レベルでは試料の希釈率も制限されるためマトリックスの影響が大きいと思われる。標準添加法、内標準法ではマトリックスの影響の補正効果があり、前処理においては溶媒抽出法やキレート樹脂法といった分離濃縮操作がマトリックスの影響の低減に有効である。

その他、分析手法の種類によらず分析に悪影響を与える因子としては、不適切な検量線範囲の使用があった。検量線下限値付近での定量や検量線上限濃度が高すぎるなどである。また、ICP 発光分析法や ICP 質量分析法において装置の試料導入部などの整備不良と思われるカドミウムや内標準元素の検出強度が不安定となった例があった。装置性能を十分に発揮させるために留意してほしい。

3) 鉛

外れ値等棄却後の 351 回答の平均値は 0.00950 mg/L、室間精度 CV は 8.89 %であった。回答のヒストグラムは平均値を中心としたきれいな山形を描いており、相対値 0.85~1.15 の範囲に約 90%の値が入っていた。

今回、ICP 質量分析法での回答数が増えた影響か、鉛濃度が環境基準程度と低いにもかかわらず、室間精度 CV はこれまでで最も小さかったほか、Grubbs の検定で許容される範囲が狭くなり、これまで許容されてきた範囲の値でも棄却される結果となった。

棄却された理由として特に目立ったのは、マトリックスが多い試料であるにもかかわらず、マトリックスからの分離操作を行わず、また、マトリックスの影響を受けやすい絶対検量線法を用いて定量していたことである。鉛に対して感度が良くないフレーム原子吸光法や ICP 発光分光分析法による定量であっても、きちんとマトリックスの分離操作を実施し、

適切な範囲に収まるよう濃縮を行ったり、標準添加法や内標準法などマトリックスの影響を低減する定量方法を選択したりすることで、今回のような濃度が低い高マトリックス試料であっても十分定量できたはずである。その他、内標準元素の選択など、定量値に影響を及ぼす因子があったので、今回の結果を参考にしてさらなる分析技術の向上を目指してもらいたい。

装置検出下限値 (ILOD) 及び分析法定量下限値 (MLOQ) については、今回の目標とした環境基準値より高い値の回答も複数あった。試料濃縮倍率等を考慮しなかった回答が含まれていたと考えられるが、分析結果が MLOQ を下回ることがないように、常に意識しながら分析を行うようにしてもらいたい。

4) 砒素

棄却後の平均値は 0.00518 mg/L、中央値 0.00513 mg/L であり、平均値・中央値とも試料への添加濃度 0.00500 mg/L より若干大きな値であった。室間精度 CV は 8.15% であった。

外れ値の原因としては、計算間違い及び報告間違いの単純なミス、不適切な検量線・定量 (検量線の極端な下方での定量、検量線の濃度範囲が広すぎる等)、また詳細はわからないが前処理 (予備還元を含めて) が原因の可能性があると推定されるもの等がみられた。これらを回避するためには原因の確認作業とともに、各機関で作成されている操作手法や分析結果の確認の体制を見直すことが望まれる。

ICP 質量分析法では、水素化物発生法 (原子吸光法、ICP 発光分光分析法) との違いがみられ、大きい平均値となっていた。ヒストグラムをみると、ICP-MS 法は大きめの値が水素化物発生法よりも多く含まれており、スペクトル干渉が必ずしも確実に除去できていないことを疑わせる結果が含まれていたと考えられる。今回の試料では多原子イオン (ArCl 等) によるスペクトル干渉に留意し、この適切な干渉の低減又は補正 (コリジョン・リアクションセルによる適切な操作等) が必要である。

なお、水素化物発生原子吸光法と水素化物発生 ICP 発光分光分析法の 2 法に違いはみられなかったが、ヒストグラムをみると 2 法とも小さめの値が含まれる傾向があった。このように、水素化物発生法では操作により小さい値になる傾向があり、適切な分析操作が望まれる。

5) 全磷

棄却後の平均値は 0.0495 mg/L、中央値 0.0496 mg/L であり、平均値・中央値とも試料への添加濃度 0.0500 mg/L と概ね一致し、室間精度 CV は 9.31% であった。

今回の試料は、磷濃度は低く、共存物質が多く、有機の磷化合物を含むためか、室間精度 CV は過去よりもよりも大きな値となった。なお、今回の試料は低濃度であったが、感度を上昇させる操作 (酸による濃縮、溶媒抽出、長光路セルの使用等) を行っていない回答もあり、このことが室間精度 CV を過去よりも大きくした原因のひとつと考えられる。

外れ値の原因についても、感度不足と想定されるものが多くみられた。これらは、感度を上昇させる操作を行わずに測定 (例えば、通常の 10 mm セルで測定) し、非常に小さい吸光度における定量となっており、濃度が低い試料での分析方法を見直すことが必要である。また、計算間違い又は報告間違いも多くみられており、これを回避するためには各機関で構築されている確認の体制を見直すことが望まれる。

流れ分析法は、標準液等を用いた分解率 (回収率) の確認や繰り返し性 (CV) の確認が必要とされているが、確認の実施率としては分解率 (回収率) が約 1 割とほとんど実施されておらず、繰り返し性も約 4 割の実施と少なかった。今回の調査結果では室内の繰り返し性が

大きくなると室間精度も大きくなる傾向がみられ、また過去の結果では流れ分析法の平均値が小さい傾向がみられていたこと等から、自動分析ではこの分解率や繰り返し性 (CV) の室内における確認は重要であり、すべてにおいて適切な実施が必要である。

3. 土壌試料 (金属等)

1) カドミウム

外れ値等棄却後の平均値は 4.67 mg/kg、室間精度 CV は 6.12 %であった。回答のヒストグラムは左右がほぼ対称なシャープな形状であった。

溶出操作については、試料量、塩酸量、振とう方法や時間、ろ過のフィルター孔径などが詳細に指定されており、大半の回答が指定に従っていた。今回は指定に従わない影響は明確でなかったが、溶出操作の指定を守ることは重要であるため、今後は試料量 6 g 以上、重量体積比 3%、容器と溶媒の容量比 1.5 倍以上、などを守っていただきたい。これは他成分についても同様である。

Grubbs の検定で棄却される又は室内精度が 10%以上となる 10 回答のうち、内標準法は 7 回答であった。上記の回答において、内標準物質は、ICP 発光分光分析法では 5 回答すべてがイットリウムを使用し、ICP 質量分析法では 1 回答がイッテルビウム、1 回答がインジウムを使用していた。これらを内標準として使用して正しい値を得た回答もあるのは事実であるが、イットリウムとイッテルビウムは土壌中に比較的高濃度で存在するため、内標準に使用することが適切でない場合がある。内標準法で正しい結果を得るためには、予備分析で内標準物質を入れない試料を分析しておき、内標準に使用しようとしている元素の測定液中濃度が十分に低くなるように、検液の希釈倍率、内標準物質の種類、内標準物質の濃度を選択するべきである。

過去の調査結果も踏まえると、フレーム原子吸光法では「溶媒抽出あり絶対検量線法」、電気加熱原子吸光法では「モディファイア使用で標準添加法」、ICP 発光分光分析法では「標準添加法」、ICP 質量分析法では「内標準法 (インジウムの回答が最も多い)」が良い結果を出すといえそうである。

ICP 発光分光分析法は、他の 3 つの方法より低濃度になる傾向が、過去および今回の調査でみとめられている。その原因として、共存元素の妨害が指摘されている。ICP 発光分光分析法により夾雑成分濃度が高い試料の分析を精確に行うためには、標準添加法の適用や、溶媒抽出による夾雑成分の分離・除去が有効である。

2) 鉛

外れ値等棄却後の平均値は 17.3 mg/kg、室間精度 CV は 9.23 %であった。回答のヒストグラムは、平均値の階級がピークにはなるが左右が非対称であり、平均値の 1 つ上の階級の回答数が平均値の 1 つ下の階級の 1.5 倍であった。分析方法別の内訳を調べると、平均値の 1 つ上の階級で最も多いのが ICP 質量分析法であり、平均値の 1 つ下の階級で最も多いのが ICP 発光分光分析法であった。ただし、ICP 発光分光分析法および ICP 質量分析法のどちらの方法でも、最も度数が多い階級は平均値の階級であった。全体を見ると回答は平均値を中心に分布しているが、ICP 発光分光分析法では平均値より小さい値を出す回答が多く、ICP 質量分析法では平均値より大きい値を出す回答が多かった。ICP 発光分光分析法で分析値が低くなる要因としては、共存成分による発光強度の減感が考えられる。ICP 発光分光分析法により夾雑成分濃度が高い試料の分析を精確に行うためには、標準添加法の適用や、溶媒抽出による夾雑成分の分離・除去が有効である。

過去の調査結果も踏まえると、フレーム原子吸光法では「溶媒抽出あり絶対検量線法」、

電気加熱原子吸光法では「モディファイア―使用で標準添加法」、ICP 発光分光分析法では「標準添加法」、ICP 質量分析法では「内標準法(タリウムまたはビスマス)」が良い結果を出すといえそうである。

3) 砒素

棄却率は鉛と同様に、カドミウムよりも小さい結果であった。外れ値等棄却後の平均値は 6.42 mg/kg、室間精度 CV は 9.78 %であった。回答のヒストグラムは左右対称であり、中央値 (6.48 mg/kg) は平均値とほぼ一致していた。

水素化物発生原子吸光法と水素化物発生 ICP 発光分光分析法の共通の留意点として、有機砒素化合物の無機化のための酸分解処理と、水素化物発生のための予備還元操作が挙げられる。今回の調査においては、前処理操作(酸分解法)は分析値に影響を与えておらず、なおかつ前処理操作なしでも分析値に違いが認められなかったことから、有機砒素化合物の影響は問題とならなかったと推察される。ただし、試料中に難分解性の有機砒素化合物が含まれている場合には、酸分解法の違いが分析値に影響を与えることが危惧されるために、適切な前処理操作の実施が必要となる。予備還元操作についても、本年度の試料では適切に実施されていたと思われる。

ICP 質量分析法における砒素の分析においては、多原子イオン干渉が最も大きな問題となる。土壌塩酸抽出試料においては、ArCl 及び CaCl の塩酸に起因する多原子イオン干渉と、ネオジウムとサマリウムの二価イオン干渉が主な干渉となる。ArCl と CaCl の多原子イオン干渉は、コリジョン・リアクションセルの適切な利用によりほとんど問題とならないが、二価イオン干渉についてはコリジョン・リアクションガスにヘリウム及び水素を使用した際にそれぞれ課題があるために注意が必要となる。

本年度の試料は砒素の濃度に対する二価イオン干渉の寄与がそれほど大きくないために、分析結果に影響がなかったと考えられるが、試料中の砒素濃度が低く(例えば 1 mg/kg 以下)、二価イオン干渉の寄与が無視できないような試料では、干渉補正係数の併用や化学分離によるネオジウムおよびサマリウムとの分離除去が必要となるので注意いただきたい。

棄却された回答の多くは、計算違いや不適切な操作が原因であると思われるものであった。また、日常的な装置の点検やバリデーション(検量線の傾き、検量線の直線性、装置検出下限値等の確認)を実施すれば防げられると思われるケースも散見された。改めて指摘するまでもないが、分析目的に合致した分析法と前処理法を適切に選択し、最適化された分析条件を一定にしたうえで、得られた測定値について生データを含めて慎重に確認することが非常に重要である。

環境試料中微量元素の分析を精確に実施するためには、分析対象物質や測定対象元素に応じた装置の最適化が必要となる。特に、内標準元素の選択、プラズマ条件、測定に用いる波長や質量数(m/z)、スペクトル干渉への対策法の選択などは分析値の信頼性に大きな影響を与えるので、実試料の分析の際には定性分析の結果を活用するとともに、認証標準物質や模擬試料を用いた詳細な事前検討の実施を強く推奨する。

4. 模擬水質試料 (PFOS・PFOA 等)

1) PFOS・PFOA

PFOS・PFOA の外れ値棄却後の平均値(室間精度 CV) はそれぞれ 1.04 ng/L (15.1%)、1.31 ng/L (13.2%) であった。回答のヒストグラムはいずれも平均値を中心とした山形の分布であったが、直鎖体は比較的シャープな形状であったのに対し、分岐異性体は幅が広い形状となった。この傾向は特に PFOA で顕著であり、PFOA の分岐異性体のヒストグラムは平均値の

0.8 倍付近が最大値とした幅広い分布となり、その範囲は平均値の 0.4 倍から 2 倍程度であった。

PFOS・PFOA等の有機フッ素化合物の分析では、直鎖体・分岐異性体の定性・定量方法に留意する必要があるが、今回の調査で提出されたクロマトグラムの中には、直鎖体と分岐異性体との分離が不十分なものがあつた。さらに、外れ値とはなっていないものの、ピーク形状やピーク積分に問題があるケースや、検体によって保持時間がずれているものもあつた。定量時のクロマトグラムの目視での確認や、定量結果報告前の複数人でのチェックを行うとともに、カラムを含めた装置全体のメンテナンスを定期的実施して装置状態を良好に保ち、分析値の信頼性確保に努めていただきたい。

環境省の要監視項目の測定で求められる分岐異性体の定量に関しては、分岐異性体の感度が直鎖体と同等であると仮定し、直鎖体の検量線を用いて定量してよいとされている。しかし、実際には直鎖体と分岐異性体の感度は同等ではなく、特にLC/MS/MSを使ったSRM(MRM)法において、個別の異性体や測定条件によって感度が異なることがわかっている。すべての分岐異性体の標準物質が入手できる場合に分岐異性体の標準物質を用いて定量することは差し支えないとされているが、入手可能な分岐異性体の標準物質が限られている現状では、直鎖体の標準物質を用いて定量せざるをえない。今回の調査では、配布試料中の総PFOAの濃度に対して分岐異性体濃度の占める割合が低く、定量結果の平均値及び室間精度CVにそれほど大きな影響を及ぼさなかったと考えられるが、分岐異性体を含めたPFOS・PFOAの精確な定量値を得るためには、各分岐異性体の標準物質を用い、それぞれを相互に分離して最適化した測定条件を用いることが必要である。これはPFOS・PFOA等の有機フッ素化合物分析における今後の課題と考えられる。

現状では、直鎖体の濃度に関して正確な定量ができていのかどうかを確認することで、分析精度を評価することが可能である。そのためには、クロマト上で直鎖体と分岐異性体のピークが分離可能な条件を設定して分析を行い、両者のピークを分けて積分した上で、それぞれの濃度を求める必要がある。さらに、環境試料中の分岐異性体存在状況について研究が進み、モニターすべき分岐異性体を絞り込むことができれば、効率的かつ効果的なモニタリングが実施できると考えられる。

その他の留意点としては、PFOS・PFOA等は、LC/MS/MS法により高感度な検出が可能な一方、分析操作中に汚染されやすく、使用する器具類の適切な選択や、メタノール等による入念な洗浄とともに、精製水や試薬中のブランクにも注意を払う必要がある。また装置から溶出するPFOS・PFOAが妨害となる場合があり、LCポンプと注入口の間に固相カラム(リテンションギャップカラム、ディレイカラムとも呼ばれる)を装着して、装置ブランクと測定試料中のPFOS・PFOAを分離する方法が対処法として用いられる。汚染や吸着によるロスに注意しながら丁寧に操作を行うこと、装置のメンテナンスを実施して装置状態を良好に保つことが、良好な結果を得るポイントである。また、試料の前処理においては、PFOS・PFOAに関しては逆相・陰イオン交換のどちらのメカニズムの固相抽出も可能であるが、それぞれで使用溶媒やpH調整方法が異なるため、正しい方法を選択する必要がある。また、今回、サロゲート内標物質の回収率が70%未満あるいは120%以上の機関が合わせて一定程度(全回答数の14%)あつたことから、サロゲート内標を使用することが推奨される。

2) PFHxS

外れ値等棄却後の 66 回答の平均値は 0.935 ng/L、室間精度 CV は 11.9 %であつた。回答のヒストグラムはやや広がっているもののほぼ正規分布であつた。

PFHxS は、平均値が添加濃度 (0.913 ng/L) とほぼ同等の値となり、その室間精度 CV は分岐異性体では 20% を超えたものの、トータル及び直鎖体では 10 から 15% 程度であった。クロマトグラムを見ても概ね良好な分離を示していた。しかし、分岐異性体の室間精度 CV は直鎖体に比べると大きくなっていた。分岐異性体の含有量は少ないため、直鎖体以上の感度が求められることやピーク形状や分離状況の改善(均質な分離条件の検討等)が望まれる。