

令和 7 年 2 月 6 日

令和 6 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) 得られた調査結果から、公定法に規定されている分析装置の性能等、必ずしも分析機関の努力だけでは解決できない問題に対しては、良好な測定分析精度が確認されている新規分析装置の公定法への導入や、必要に応じて、問題のある装置の改良や新規開発等、関係機関や業界への働きかけを行い、分析精度の向上を図る。」と定めている。

令和 6 年度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 6 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」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

外れ値の原因として挙げられるものには「装置の整備不良」、「不適切な検量線の利用」、「計算ミス」、「転記ミス」等がある。これらは、内部精度管理が実施され、記録することで起きにくくなると考えられる。内部精度管理の確実な実施を推奨する。

2. 個別事項

1) 模擬排水試料(一般項目等)

(1) 全燐

共通事項で示したとおり、Grubbs 検定で棄却された回答については、その多くが試料の希釈倍率に関する計算間違いが原因と推定された。日常の業務で全燐濃度が比較的低い試料を扱っている機関においては、希釈操作に慣れておらず、計算間違いが生じてしまったものと考えられた。

室内精度 CV が 10%をやや超えた回答については、選択した分析方法の定量範囲と比較して検出濃度が低すぎる(希釈倍率が高すぎる)や試薬ボトルやチューブの交換・洗浄の管理不足が原因として考えられた。外れ値となった機関では必要に応じて分析条件や SOP の再検討を行うことが望まれる。

(2) ほう素

共通事項で示したとおり、装置の整備不良、不適切な検量線の利用(相関係数が低い、検量線下限付近や上限超の定量など)、希釈計算の誤りといった、分析者側の不適切な対応により誤った分析結果となる場合もあるので留意すべきである。

メチレンブルー吸光光度法は回答数が非常に少ないが、棄却率が40%と高く、棄却された報告値は添加濃度よりもはるかに低かった。メチレンブルー吸光光度法はほう素の化学形態に大きく依存し、特にテトラフルオロほう酸塩は、前処理の蒸発乾固・融解操作が行われないと損失する可能性があるため、ほう素の化学形態や共存物質等の試料条件に関する情報を整理したうえで、適切な前処理及び測定を行うように留意すべきである。

今回の調査では「ほう酸のみを分析対象としているアゾメチン H 法では分析できない物質が含まれるため、同分析法を選択することは不可」とした。排水の分析方法としてアゾメチン H を選択する場合は、ほう酸のみが分析対象となること、汚濁の少ない試料に適用すること等に留意すべきである。

(3) カドミウム、鉛、鉄

共通事項で示したとおり、測定結果の転記ミス、単位間違い、希釈率の計算間違い等が、外れ値の多くの原因となっており、不適切なデータの取り扱いに注意すべきである。また、日常的な装置の調整やバリデーション(検量線の傾き、検量線の直線性、装置検出下限値等の確認)の実施を推奨する。さらに、雰囲気からの汚染防止や使用器具等の洗浄の徹底等による空試験値レベルのコントロールも非常に重要である。

ICP 発光分光分析法では、共存カルシウムに起因する非スペクトル干渉による信号強度の変動(減感)が問題であり、特に鉛においてその影響が顕著であった。そのため、試料の希釈、化学分離(溶媒抽出法や固相抽出法)による夾雑物質からの分離・濃縮、適切な内標準元素の選択、装置条件の最適化など、分析条件の最適化が必要となる。同法の分析結果が低値になることは過年度の調査においても指摘され、継続的な課題として挙げられている。分析担当者は自身の用いる装置について、どこまで希釈すれば影響が無くなるか等、影響の出方やその抑制方法をあらかじめ検討、確認したうえで、実際の分析にあたるよう心掛けて頂きたい。

鉄の分析法において、現行の JIS K 0102 では ICP 質量分析法は入っていないが、分冊化に伴う改正の際に、工業用水において ICP 質量分析法が採用された。今後、排水基準に係る検定方法としても本法が採用される見通しであることから、今回調査の鉄の分析法として同法を選択することも可とした。結果、多くの機関が同法を採用し、精度は良好であった。

2) 模擬水質試料(農薬)

共通事項で示したとおり、外れ値の原因として最も多かったのは単位間違いや計算間違いであり、この傾向は例年と同様であった。なお、配布試料は水で1000倍希釈して測定用試料とすることが定められているが、規定以下の希釈倍率で試験を行った回答が全体の数%あった。分析精度を正しく把握するために、参加機関は規定を順守した上で測定する必要がある。

分析法として「液体クロマトグラフ質量分析法」、「キャリアーガスとして水素および窒素を用いたガスクロマトグラフ法・ガスクロマトグラフ質量分析法」を選択した回答が少数ではあるが存在した。回答数が少ないため、今回の調査結果から分析精度を評価することは難しいが、これらの方法で農薬分析が可能であることが徐々に実証されつつあると考えられる。引き続き、液体クロマトグラフ質量分析法及び水素等の代替ガスを用いたガスクロマト

グラフ法・ガスクロマトグラフ質量分析法の分析結果を集積していく必要があると考える。

3) 模擬大気試料（揮発性有機化合物）

本調査対象8物質の室間精度CVは、14から32%となっていた。物質間の室間精度CVの違いの要因としては、キャニスターからの回収率の違い、ブランクレベルの違い、検量線下限付近や上限超の定量などが疑われた。そこで、キャニスターからの回収率に関しては、キャニスターの回収試験を実施し、成績が十分（90～110%）なキャニスターを使用することを推奨する。また、定量においては、検量点での検量線の乖離率が±15%以内になるように検量線濃度範囲を見なおすことを推奨する。

本調査で室間精度CVが20%を超過した項目、過去の調査において20%を超過していたクロエチレン（平成30年調査：26.6%）、アクリロニトリル（今回は調査対象外、平成26年調査：22.5%）については継続して精度管理調査が必要と考える。