

平成 25 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」（平成 23 年 5 月 23 日）の「4. 重点的な取組（2）調査結果の積極的な活用」において、「（略）精度管理調査の結果を踏まえ、公定法の改定等へ向けた「提言」を行う等により、調査結果を積極的に活用する。」と定めている。

平成 25 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

平成 25 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、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、平成 26 年度の本調査事業における「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。

なお、原因がはっきりしなかったこと等により、留意・改善事項とはならなかったものも見受けられた。これについても、平成 26 年度以降に調査する必要があるもの（「追跡調査事項」）として、合わせて以下に示す。

①留意・改善事項

○水質試料（カドミウム、鉛及び亜鉛）

試料中に多量の塩類等を含んでいる場合には、これらマトリックスからの分離（溶媒抽出又はキレート樹脂による固相抽出）又は標準添加法による定量等を行う必要がある。このことは、特に原子吸光法や ICP 発光分光分析法で有効である。

○水質試料及び底質試料（砒素）

（ICP 質量分析法）

試料中の塩化物濃度に対して砒素濃度が相対的に低い場合には、塩化物イオンからのスペクトル干渉がコリジョン・リアクションセルを利用しても確実に除去できていないために高値となり、慎重な対応が必要である。

（水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生 ICP 発光分光分析法）

前処理（酸分解）や予備還元の実行を行わなかったことが原因で小さい値となり、公定法に規定されている前処理及び予備還元の実行を行うことが必要である。

○底質試料（有機塩素化合物）

四重極質量分析法（GC/QMS）は高分解能質量分析法（GC/HRMS）に比べて室間精度（CV）の値が大きい傾向が見られ、それは GC/QMS のサロゲートを用いない内標準法の結果によると考えられ、サロゲートの使用が望まれる。

②追跡調査事項

○水質試料（ノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール及びLAS）

「ばらつきの大きい項目（ノニルフェノール、C14-LAS等）があった」、「これまでの類似項目の調査結果と比較するといずれの項目も回答数が少なく、これから分析開始する機関があり、今後回答数が増えると想定される」こと等から、実態調査の面から再度の調査（追跡調査）が必要と考えられる。その場合には、ノニルフェノールでは異性体、LASでは同族体により精度が異なっていたことから、このことを踏まえた調査が望まれる。

「平成 24 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」の作成にあたって

●水質試料

○カドミウム、鉛及び亜鉛

(留意・改善事項)

試料中に多量の塩類等を含んでいる場合には、これらマトリックスからの分離（溶媒抽出又はキレート樹脂による固相抽出）又は標準添加法による定量等を行う必要がある。このことは、特に原子吸光法やICP発光分光分析法で有効である。

(参考)

例えば、カドミウムに関する分析方法別の準備操作及び定量方法の解析結果を表1、2に示す。

調製濃度は0.0025 mg/Lであり、マトリックスからの分離（溶媒抽出又はキレート樹脂による固相抽出）を行わないと低値（表1）、また絶対検量線による定量も低値の傾向（表2）であった。また、マトリックスからの分離（溶媒抽出又はキレート樹脂による固相抽出）を行わない又は絶対検量線法による定量を行った場合、室間精度（CV%）が大きい傾向であった。

表1 準備操作（分析方法別）に関する解析（水質試料：カドミウム）

溶媒抽出等の方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
電気加熱原子吸光法				
1. 溶媒抽出	9	0.00253	0.000450	17.8
3. キレート樹脂による固相抽出	7	0.00257	0.000364	14.2
5. 実施しない	33	0.00243	0.000460	18.9
ICP発光分光分析法				
1. 溶媒抽出	36	0.00243	0.000282	11.6
3. キレート樹脂による固相抽出	27	0.00242	0.000300	12.4
5. 実施しない	54	0.00229	0.000453	19.8
ICP質量分析法				
1. 溶媒抽出	5	0.00247	0.000108	4.4
3. キレート樹脂による固相抽出	18	0.00239	0.000197	8.2
5. 実施しない	181	0.00233	0.000215	9.2

表2 分析方法別の定量*方法に関する解析（水質試料：カドミウム）

定量方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
電気加熱原子吸光法				
1. 絶対検量線	21	0.00227	0.000428	18.8
2. 標準添加	28	0.00262	0.000396	15.1
3. 内標準	0	-	-	-
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	46	0.00234	0.000410	17.5
2. 標準添加	10	0.00253	0.000565	22.3
3. 内標準	61	0.00235	0.000310	13.2
ICP質量分析法				
1. 絶対検量線	4	0.00236	0.000381	16.2
2. 標準添加	8	0.00256	0.000211	8.3
3. 内標準	191	0.00233	0.000205	8.8

●水質試料及び底質試料

○砒素

（留意・改善事項 1：ICP質量分析法）

試料中の塩化物濃度に対して砒素濃度が相対的に低い場合には、コリジョン・リアクションセルによる塩化物イオンからのスペクトル干渉が確実に除去できていないために、水素化物発生法（水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生ICP発光分光分析法）よりも高値となり、慎重な対応が必要である。

（留意・改善事項 2：水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生 ICP 発光分光分析法）

前処理（酸分解）や予備還元の実行を行わなかったことが原因で小さい値となり（底質試料では小さい値の外れ値が多く）、適切な前処理及び予備還元の実行が必要である。

（参考 1：ICP質量分析法）

水質及び底質試料中の砒素の分析方法別の結果（平成25年度の結果）を表3、4に示す。土壌試料中の砒素の分析方法別の結果（平成24年度の結果）を表5に示す。また、試料中の砒素濃度の結果（平成25、24年度の結果）を表6に示す。

水質試料ではICP質量分析法の平均値は水素化物発生法よりも高値であったが（表3）、底質試料では違いがなかった（表4）。この違いは、水質試料中の砒素濃度（塩化物イオンに対する濃度）が底質試料よりも一桁が低い（表6）ためと考えられる。

なお、平成24年度の農用地土壌試料では、砒素濃度は底質試料よりも一桁低く（水質試料程度であり）（表6）、ICP質量分析法の平均値は水素化物発生法よりも高値であった（表5）。

表3 分析方法に関する解析（水質試料：砒素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 水素化物発生原子吸光法	150	0.00744	0.000984	13.2
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	67	0.00746	0.000792	10.6
3. ICP質量分析法	143	0.00787	0.000864	11.0

表4 分析方法に関する解析（底質試料：砒素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S. D. (mg/kg)	CV %
1. 水素化物発生原子吸光法	118	6.11	1.04	17.1
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	43	5.69	0.955	16.8
3. ICP質量分析法	43	6.08	1.14	18.7

表5 分析方法に関する解析（平成24年度の土壌試料：砒素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S. D. (mg/kg)	CV %
1. 水素化物発生原子吸光法	170	0.774	0.208	26.9
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	64	0.726	0.220	30.3
3. ICP質量分析法	66	1.00	0.281	28.0

表6 試料中の砒素濃度

試料	As濃度 (mg/L)	塩化物イオン濃度 (g/L)	As/塩化物イオンと相対値 (mgAs/gCl)	備考
H25水質	0.0075	1.9	0.0039 (1.0とする)	試料中の濃度
H25底質	1.2	35(1 mol/L塩酸)	0.0343 (8.7)	試料液(1 mol/L塩酸溶出液)中の濃度
H24土壌	0.16	35(1 mol/L塩酸)	0.0046 (1.2)	試料液(1 mol/L塩酸溶出液)中の濃度

(注) H25水質（表3）及びH24農用地土壌（表5）はICP質量分析法と水素化物発生法に違いがあったが、H25底質（表4）ではなかった。

（参考2：水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生ICP発光分光分析法）

水質及び底質試料中の砒素の前処理の有無別の結果を表7、8に示す。

水質試料では前処理を行わないと低値の傾向であった（表7）。底質試料ではその傾向は見られなかったが、前処理を行っていない回答が多く（表8）、その実施は必要である。

なお、底質の小さい値での外れ値は9回答あり、そのうち7回答は水素化物発生法であった。これらの7回答は、「前処理を行っていなかった」又は「予備還元を行っていなかった又は不適切な予備還元であった」ことが外れ値の原因であり（表9）、適切な前処理及び予備還元の実施は重要である。

表7 分析方法（前処理）に関する解析（水質試料：砒素）

分析方法 前処理の実施	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
1. 行う	139	0.00747	0.000995	13.3
2. 行わない	9	0.00708	0.000785	11.1
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. 行う	65	0.00748	0.000788	10.5
2. 行わない	2	0.00667	-	-

表8 分析方法（前処理）に関する解析（底質試料：砒素）

分析方法 前処理の実施	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S. D. (mg/kg)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
1. 行う	79	6.06	1.00	16.6
2. 行わない	39	6.20	1.12	18.1
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. 行う	34	5.72	1.02	17.9
2. 行わない	9	5.60	0.02	12.0

表9 分析方法別の回答数と外れ値の原因（底質試料：砒素）

分析方法	回答 数	外れ値(Grubbs)		小さな値(水素化物発生法) 原因と回答数
		小さな値	大きな値	
1. 水素化物発生原子吸光法	122	4	0	前処理なし(1)、予備還元なし(2) 不 適切な予備還元(1)
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	48	3	2	前処理なし(2)、不適切な予備還元(1)
3. ICP質量分析法	45	2	0	-
4. その他の方法	3	0	0	-
計	218	9	2	-

●底質試料

○有機塩素化合物

(留意・改善事項)

GC/QMSがGC/HRMSに比べて室間精度（CV）の値は大きい傾向があり、サロゲートの使用が望まれる（特に、GC/QMSにおいて）。

(参考)

分析方法別の解析結果を表10に示す。GC/QMSがGC/HRMSに比べて室間精度（CV）の値は大きい傾向であった。

GC/QMS及びGC/HRMS法について、定量方法別の解析結果を表11に示す。室間精度（CV）が

大きくなるのは主にGC/QMSのサロゲートを用いない内標準法の結果によると考えられ、サロゲートの使用が望まれる（p, p'-DDTではGC/QMSのサロゲートを用いない内標準法の結果の回答は少なかったが他の方法よりも高値であり、p, p'-DDE 及びp, p'-DDDでは室間精度CV%が他の方法よりも大きかった）。

表10 分析方法に関する解析（底質試料）

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
p, p'-DDT				
1. 溶媒抽出-GC/QMS	7	10.9	1.61	14.8
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	7.81	0.522	6.7
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	11.4	-	-
p, p'-DDE				
1. 溶媒抽出-GC/QMS	10	12.4	2.46	19.8
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	13.3	1.59	11.9
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	16.9	-	-
p, p'-DDD				
1. 溶媒抽出-GC/QMS	10	8.42	3.10	36.9
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	7.40	2.22	29.9
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	7.66	-	-

表11 分析方法別の定量方法に関する解析（底質試料）

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
p, p'-DDT				
溶媒抽出-GC/QMS				
1. 絶対検量線	1	9.04	-	-
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	2	12.3	-	-
4. サロゲートを用いた内標準法	4	10.6	0.969	9.1
溶媒抽出-GC/HRMS				
1. 絶対検量線	0	-	-	-
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	2	7.81	-	-
4. サロゲートを用いた内標準法	5	7.81	0.475	6.1
p, p'-DDE				
溶媒抽出-GC/QMS				
1. 絶対検量線	2	12.8	-	-
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	6	12.1	3.13	25.8
4. サロゲートを用いた内標準法	2	12.9	-	-
溶媒抽出-GC/HRMS				
1. 絶対検量線	0	-	-	-
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	2	13.2	-	-
4. サロゲートを用いた内標準法	5	13.4	1.83	13.7
p, p'-DDD				
溶媒抽出-GC/QMS				
1. 絶対検量線	2	10.2	-	-
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	5	8.47	3.70	43.6
4. サロゲートを用いた内標準法	3	7.16	2.20	30.7
溶媒抽出-GC/HRMS				
1. 絶対検量線	0	-	-	-
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	2	9.08	-	-
4. サロゲートを用いた内標準法	5	6.73	2.20	32.6

●水質試料

○ノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール及びLAS

(追跡調査事項)

「室間精度の良くない項目（ノニルフェノール、C14-LAS等）があった」、「いずれの項目も回答数が少なく今後大きく増えると想定される」ことから、実態調査という面からも、再度の調査（追跡調査）が必要と考えられる。

(参考)

・室間精度

平成25年度の結果は、ノニルフェノールが平均値0.730 $\mu\text{g/L}$ (室間精度CV20.6%)、4-t-オクチルフェノールが0.351 $\mu\text{g/L}$ (CV14.0%)、LASが5.22 $\mu\text{g/L}$ (CV12.2%)であり、ノニルフェノールのCV%が大きかった(表12)。

LASの同族体(C10-LAS~C14-LAS)は0.346~1.76 $\mu\text{g/L}$ (CV11.1~21.7%)であり、Cの数とともにCV%は大きくなっており、C14-LASのCV%は20%を超えていた(表12)。

なお、4-ノニルフェノールの13異性体は参考値としていたが、異性体別の平均値0.0243~0.119 $\mu\text{g/L}$ (CV20.8~43.1%)であり、室間精度は異性体番号12のみ極端に悪かった(異性体番号12を除くとCVは20.8~28.6%であった)。

・回答数

ノニルフェノールの回答数は94、4-t-オクチルフェノールは39、LASは72、いずれも回答数は100以下であり(表12)、過去の類似の項目(例えば、平成22年度の要監視項目の農薬であるジクロロボスの回答数は182)よりも少なかった。これは、これから分析を開始しようとしている機関も多く、また、分析は行ったが報告しなかった機関が多かったと考えられる。

表12 ノニルフェノール等の結果(水質試料)

項目	回答数	外れ値等による棄却数	平均値 (外れ値を除く)	室間精度CV (外れ値を除く)	設定値 (調製濃度)
ノニルフェノール	94	5	0.730 $\mu\text{g/L}$	20.6 %	0.75 $\mu\text{g/L}$
4-t-オクチルフェノール	39	3	0.351 $\mu\text{g/L}$	14.0 %	0.31 $\mu\text{g/L}$
C10-LAS	72	2	0.641 $\mu\text{g/L}$	11.1 %	0.65 $\mu\text{g/L}$
C11-LAS	72	2	1.76 $\mu\text{g/L}$	11.6 %	1.8 $\mu\text{g/L}$
C12-LAS	72	2	1.66 $\mu\text{g/L}$	12.8 %	1.7 $\mu\text{g/L}$
C13-LAS	72	2	0.807 $\mu\text{g/L}$	16.9 %	0.85 $\mu\text{g/L}$
C14-LAS	72	3	0.346 $\mu\text{g/L}$	21.7 %	0.40 $\mu\text{g/L}$
LAS	72	2	5.22 $\mu\text{g/L}$	12.2 %	5.40 $\mu\text{g/L}$