

令和2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28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。

令和2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2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、次年度開催予定の令和2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、計算違いや記載ミスが原因であると思われるものであり、日常的な装置の点検やバリデーション(検量線範囲、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。計算間違いについては、報告前の確認が不十分であったことも一因であり、内部精度管理体制の整備の必要性も考えられる。

2. 模擬排水試料(一般項目等)

1) COD

外れ値の原因としては、試料量が不適切、水浴中の温度が低い又は反応容器設置位置による温度のばらつき、計算間違いが、それぞれ複数みられた。SOP(標準作業手順書)において分析操作を厳密に規定するとともに、報告前の確認を含めた内部精度管理体制の整備が必要と考えられる。

試料量と滴定値には密接な関係にあり、試料量が多い(滴定値が多くなる)と分析結果は小さな値となり、試料量が少ない(滴定値が少なくなる)と分析結果は大きな値となる傾向であった。予備試験を実施して適切な試料量とすることが重要である。

塩化物イオンのマスキング方法(添加する銀塩の種類、添加量)については、硝酸銀に比べて硫酸銀では大きい値となった。硫酸銀ではその添加量が影響しており、硫酸銀は告示法で規定された量よりも多量に添加した場合に大きな値となっていた。硫酸銀を使用する場合には、添加量に留意することが望まれる。

2) BOD

今回の試料は模擬排水試料（試薬を用いて調製した試料）であるため、植種を行うことが基本であり、大部分は植種液を使用していた。植種液としては、市販の植種菌製剤を用いて調製したもの（市販品）と河川水や下水等から採取した試料から調製したもの（市販品以外）に大別され、市販品と市販品以外の結果を比べると市販品は低値であり、過去（平成 23、29 年度）と同様の傾向であった。解析結果からは、植種液から植種希釈水の調製にあたって「適切な BOD (0.6~1 mg/L) とする」、「適切な活性度であることを確認する（混合標準液の BOD が 210~230 mg/L）」ことが重要と考えられた（ただし、市販品では適切な BOD・活性度であっても市販品以外より低値になる傾向もみられた）。市販品の使用については、事前の検討（植種希釈水の調製方法、試料への適否等）を行い、適切と判断した場合に可とすることが重要と思われる（なお、JIS では植種液として市販品以外の下水や河川水等の使用については植種希釈水の調製方法等を含めて例示されているが、市販品についての例示はない）。

3) 全窒素

棄却後の測定結果(平均値)を見ると、設定濃度と大きなズレはなく概ね良好な結果が得られていた。今後の課題は、実際の排水或いは環境水を用いた試料による調査の実施であり、より現実に近づけることであろう。その場合、試料水の適格性(適正濃度)や安定性の確保が重要である。

4) 亜硝酸性窒素

イオンクロマトグラフ法の室間精度 CV は他の方法よりも大きく、特に試料の 20 倍以上に希釈した場合に大きくなっており、分析試料調整時の器具の精度によるばらつき、検量線下限付近での定量によるばらつきが大きくなることもあるため注意が必要である。また、検出器について、電気伝導度法は分光光度法より室間精度 CV が大きくなっている。特にサプレッサー付電気伝導度法は高感度分析が可能であることもあり、高倍率希釈を行うことになり、上記の通り希釈によるばらつきの影響が大きくなると思われる。移動相については水酸化カリウム溶液の場合の室間精度 CV は炭酸塩緩衝液よりも大きかったが、検出器のほとんどが電気伝導度計であり、試料の高倍率希釈を行っていたことが要因の一つと思われる。また、高感度分析時にはカラム、サプレッサー、溶離液生成器など装置の整備不良により安定性や分離性能を損なうことがあるため注意が必要である。ナフチルエチレンジアミン吸光光度法については、有栓形メスシリンダーではなく精度が低い目盛り付き試験管を用いて不正確となった回答もあった。流れ分析法については空試験値が高い回答があった。装置の整備・管理に留意してほしい。

この他に、使用する水が蒸留水の場合にしばしば汚染が見られた。また、試料保管温度が 5℃以上であれば濃度変動が生じやすいと思われる。亜硝酸性窒素分析は採取後直ちに行うことが原則であり、試料の保存期間はできるだけ短くすべきである。

5) 硝酸性窒素

棄却やばらつきが大きくなる分析方法特有の原因としては、イオンクロマトグラフ法は共存イオンとの不十分な分離、装置のコンディショニング不足、曲線近似で作成した検量線、などがあつた。また、流れ分析法は少なすぎる試料導入量による検出強度不足、還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法は蒸留の不足や汚染といった管理不足と思われる回答があつた。また、還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法は共存するアンモニアの蒸留除去および亜硝酸の定量の操作を別途行う差分法で、操作も複雑であるため人為的なば

らつきが生じやすいので、蒸留含めた各操作に注意を払う必要がある。

6) アンモニア性窒素

棄却やばらつきが大きくなる分析方法別の原因としては、イオンクロマトグラフ法は共存イオンとの不十分な分離、電解型電気的サプレッサーおよび水を再生液として用いた高感度分析の場合の試料の高倍率希釈に由来する試料調製時のばらつきや汚染の影響、などがあった。中和滴定法は、高倍率希釈による滴定終点の不明確化や操作によるばらつき、流れ分析法は高倍率希釈試料の少量試料導入によるばらつき、インドフェノール青吸光度法は、汚染や蒸留操作の不正確さ、共通試料の分取量の少量化によるばらつき、があった。また、イオンクロマトグラフ法以外の分析方法の前処理として行う蒸留法は、試料の高倍率希釈は室間精度 CV が大きくなる傾向にあった。今回の試料では共存する有機窒素化合物による影響はなかったため、蒸留操作は必須ではなかったが、もし共存する有機窒素化合物が分解しアンモニアを発生し正の偏りを生じる場合は、アンモニアを分離回収できる蒸留法が前処理として有効となる。この他にばらつきが生じる原因として、試料保管温度がある。20℃以上であれば室間精度 CV は大きくなり、汚染、損失、窒素の化学形態変化が生じやすいため試料採取後のできるだけ早期の分析が望ましい。

3. 模擬水質試料（農薬）

1) シマジン

棄却原因として、記入、計算ミスに加えて、昨年度の調査と比べて設定濃度が半分であったことから、棄却された機関の中には、適切な検量線作成および濃縮倍率を設定できていなかったものがあったと考えられる。

要因別の解析では、機器分析開始日および分析終了日までの日数が早い程、前処理開始から機器分析までの日数が短い程、室間精度 CV が良好であり、試料到着後、できるだけ早く分析を行い、前処理後にできるだけ早く分析を行った方が、良好な結果が得られる傾向にあった。前処理方法に関しては、抽出溶媒の種類、抽出後の脱水の有無、定容に用いた溶媒で、室間精度 CV に有意差がみられたことから、適切な前処理条件の設定が、検査制度のポイントの一つであることが今回の結果から明らかになった。また、機器分析に関しては、SIM よりも SRM、絶対検量線法よりも内標準法、直線（重み付けなし）や二次曲線よりも直線（重み付けあり）の検量線を用いた方が、室間精度 CV が良好であった。

2) イソプロチオラン

今回の調査では、過去と比較してもっとも設定濃度が低かったが、令和元年度と同様に室間精度 CV は良好であった。

結果が外れ値となった回答の原因には、計算や分析操作の勘違いが含まれていた。このようなミスを防ぐためにも、各々においてチェック体制の再検討・確認をすることが必要である。また、機器測定条件が不適切であったために外れ値となった回答も見られたが、日頃より内部精度管理を行う等の対策により結果が改善される可能性があると考えられる。本調査の結果が、各参加機関における分析精度管理の更なる向上に反映されることを期待する。

3) フェノブカルブ

フェノブカルブの分析方法としては、直接導入（前処理なし）-LC/MS/MS が普及してきているが、依然として固相抽出-GC/MS(/MS)が主流である。固相抽出-GC/MS(/MS)の室間精

度 CV をさらに向上させるには、固相から溶出する前の乾燥状態をコントロールすること、固相のアセトン溶出液に含まれる水分を除去する方法を確立すること、試料検液溶媒と検量線作成用標準液の溶媒の種類を統一すること、GC/MS(/MS)ピークが左右対称でシャープな形状になるように GC をメンテナンスすることが重要である。

4) フィプロニル

今回の調査結果では、外れ値として棄却された回答は4回答で、ヒストグラムは前回の調査結果と同様に二峰性を示した。外れ値を除いた平均値は $0.0214 \mu\text{g/L}$ で、設定濃度 $0.0200 \mu\text{g/L}$ に対して 107% (前回調査では 75.3%) と大きく改善された。また、室間精度 CV についても、21.4%から 15.9%となり改善が見られた。

外れ値の原因としては、検量線最低濃度付近または検量線範囲外での定量、標準液の調製ミスが可能性として考えられた。

精確な定量値を得るためには、検量線範囲内で定量することは必須である。また、装置における自動積分結果や計算濃度の出力結果だけでなく、クロマトグラムを目視で確認することや、検量線の直線性、切片、傾き、決定係数に加えて乖離率が許容範囲内であることを確認すること、分析担当者以外の第三者による確認体制を整備することなども有効である。ミスを防ぎ、より精確な分析値を得るために、分析者・分析機関で分析手順・分析結果を十分に確認・精査し、精確度の向上に努めることが望まれる。

5) 参照項目

参照項目とした3種類のネオニコチノイド系農薬 (アセタミプリド、クロチアニジンおよびジノテフラン) については、環境基準値、指針値は設定されていない。しかし、生活環境動植物に係る農薬登録基準の設定について検討されており、欧米各国で規制強化が進んでいるなど社会的関心が強い。今回、アセタミプリド、クロチアニジンおよびジノテフランについて、概ね満足できる精度の分析方法が存在することが確認できた。

4. 模擬大気試料 (無機元素)

1) ニッケル

m/z 58を測定に使用している回答があったが、試料溶液に鉄が共存する場合には 58Fe^+ による同重体干渉が問題となる。環境分析においては、ニッケルを含む試料には一定程度の鉄が共存すると考えられるので、ニッケルの測定に m/z 58を使用するのは不適切である。また、空試験値の影響が若干認められたが、これはニッケルがステンレスの構成成分として様々な用途で使用されていることを反映していると思われる。ニッケルの空試験値が高濃度に検出された場合、鉄やクロムが同時に検出された場合にはステンレスからの汚染が考えられるので、実験室環境の改善や使用器具類の変更が必要である。

2) 亜鉛

詳細項目5項目の中で顕著に室間精度 CV が悪く、ICP 質量分析法による回答の室間精度 CV は 15.8%と非常に大きいものであった。全体的な分析法の課題は、共通試料3の詳細項目の中で最も大きいと考えられる。

ICP 質量分析法による亜鉛分析の課題としては、大きくブランクコントロールと装置条件の最適化の二つが挙げられる。まず、亜鉛は環境中に普遍的に存在する元素であり、また微量元素分析で汎用的に使用される樹脂やゴム製品 (実験用手袋やポンプチューブなど) に不純物として含まれることから、操作ブランクの低減 (ブランクコントロール) が困難

な元素の代表例に挙げられる。空試験値を低減するためには、実験室環境を清浄に保ち、使用器具類の洗浄を十分に実施したうえで、使用する試薬や超純水の品質を統一し、できるだけ希釈や前処理の手順を簡素化することが重要である。ICP 質量分析装置の測定条件に関しては、亜鉛は比較的イオン化エネルギーが高く、試料溶液の組成の変化（酸濃度を含む）や、プラズマ条件の変化により信号強度が大きく影響を受けることが知られている。そのため、検量線作成用標準液と試料溶液について酸濃度や主成分組成を厳密に統一することや、できるだけ高温のプラズマ条件を使用することが望ましい。今回の調査では、プラズマ温度の指標として酸化物の生成比を要因の一つとして解析を行ったが、実際に酸化物生成比 0.5%未満の水準で室間精度 CV が良好な結果が得られている。したがって、一般的に環境分析においては高温のプラズマ条件（ロバスト条件と呼ばれる）を使用することが推奨される。ただし、ロバスト条件と測定感度はトレードオフの関係があるので、多元素分析を実施する際には適切な条件の設定が重要となる。

3) 鉄

検量線の直線性が悪く、空試験値のばらつきが大きい場合に外れ値となることが多い。また、試料の直前の高濃度標準溶液の影響が残ったと疑われる場合もあったが、検量線のグラフと式だけではなく、シーケンス（測定した順に、検体名と生カウントを記録した表）を保存し、必要に応じて確認すると、そのようなトラブルに気づくことができる。

外れ値棄却後の回答についての解析では、鉄濃度の平均値に明確な違いが見られた要因がほとんどなかった。ICP 質量分析法でも ICP 発光分光分析法でも、どの内標準元素 (Co、Y、In、Ga、Ge、Rh、Sc) やコリジョンガス (He、H₂) を使用しても、器具や装置を清浄に保ち、装置を安定した状態に調整し、検量線の直線性や内標準元素の測定条件を最適化していれば、良い値が得られたといえる。

4) 鉛

今回の試料は ICP 質量分析法として測定可能であるが、比較的低濃度（調製濃度は 1.00 ng/mL）であった。通常、検量線の中央付近での定量が望ましいが、鉛 1.00 ng/mL は希釈しなくても定量範囲の下方での定量となると考えられる。このようなことから、ICP 質量分析法では多項目の同時測定が可能であるが、多くは鉛よりも高濃度であり、「他の項目では希釈し測定しても鉛は希釈しない」、「鉛は他項目よりも低濃度での検量線を作成する」、「検量線の直線性に留意する」等の配慮が必要と考えられる。

汚染が外れ値の原因であった場合、空試験値が大きく、ガラス器具、ペリスタリックポンプのチューブやコーン等の汚染例が示めされていた。外れ値を除いた解析でも、空試験値が大きくと室間精度 CV が大きい傾向であった。このようなことから、空試験値が大きい場合には、洗浄、交換等の適切な対応が必要と考えられる。

5) アルミニウム

検量線の直線性が悪く、空試験値のばらつきが大きい場合に外れ値となることが多い。また、試料の直前の高濃度標準溶液の影響が残ったと疑われる場合もあったが、検量線のグラフと式だけではなく、シーケンス（測定した順に、検体名と生カウントを記録した表）を保存し、必要に応じて確認すると、そのようなトラブルに気づくことができる。

外れ値棄却後の回答についての解析では平均値に明確に影響する要因は見られなかった。ICP 質量分析法でも ICP 発光分光分析法でも、コリジョン・リアクションセルを使用してもしなくても、どの内標準元素 (Be、Co、Y、In、Ga、Ge、Li、Rh、Sc) やコリジョンガス (He、

H₂)を使用しても、器具や装置を清浄に保ち、装置を安定した状態に調整し、検量線の直線性や内標準元素の測定条件を最適化していれば、良い値が得られたといえる。

6) 参照項目

カルシウムの室間精度 CV は 33.6%と詳細項目を含めても著しく大きい値であった。ICP 質量分析法によるカルシウムの分析においてもっとも大きな問題となるのは、共存成分に起因するスペクトル干渉である。カルシウム測定に用いられる m/z 40, 43, 44 に対して、それぞれ $^{40}\text{Ar}^+$, $^{86}\text{Sr}^{2+}$, $^{88}\text{Sr}^{2+}$ が干渉する。今回の共通試料にはストロンチウムが共存物質として添加されており、 m/z 43 と 44 を測定に使用する場合にはストロンチウムの二価イオン干渉に対する対策が必須となる。

コリジョン・リアクションガスとして水素を使用できる場合は、 m/z 40 における $^{40}\text{Ar}^+$ の干渉を大幅に低減できるため、カルシウムの同位体存在度が高い（感度が高い） m/z 40 が使用可能であり、干渉低減と高感度分析の相乗効果により、精確な分析が可能となることが期待される。一方、コリジョン・リアクションガスとしてヘリウムを使用する場合は、 $^{40}\text{Ar}^+$ の低減効果が小さく m/z 40 が使用不可能なため、カルシウムの測定に m/z 43 又は 44 を使用する必要があるが、これらの m/z はカルシウムの同位体存在度が低く（感度が低く）、またストロンチウムの二価イオン干渉はヘリウムでは低減できないため、二価イオン干渉の影響が大きい。ストロンチウムの同位体存在度は質量数 86 が 9.86%、質量数 88 が 82.6% であり、二価イオン干渉の影響は m/z 44 の方が顕著に受けるため、ストロンチウムの二価イオン干渉が問題となる場合には、 m/z 43 の使用が比較的望ましい。また、ストロンチウムの二価イオン干渉はコリジョン・リアクションガスとしてヘリウムを使用しても低減できないため、干渉補正式を用いる数学的補正が必要となる。二価イオン干渉分は、ストロンチウムの単元素標準液をそれぞれ m/z 86 又は 88 で測定して m/z 43 又は 44 における補正係数を算出し、試料中ストロンチウムの信号強度をそれぞれ乗じることで見積もることができる。

マンガン、銅、ナトリウム、カリウムについては、平均値は設定濃度とほぼ一致しており、室間精度 CV も 10%以下と、全体的には概ね良好な結果であった。

ナトリウムとカリウムについては、他の項目よりも室間精度 CV が若干大きな値であった。これらのアルカリ金属は、ICP 質量分析装置のインターフェイス部（サンプリングコーン）へのメモリーが問題となることが知られており、一旦高濃度試料を噴霧すると、バックグラウンド信号がなかなか低下しないため、特に検量線作成前後におけるバックグラウンド信号の変化に十分注意する必要がある。