

令和3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3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3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. 模擬排水試料(一般項目等)

1) COD

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 3.55%であり、ばらつきは非常に小さく、良好な結果であった。

COD分析において試料量と試料の滴定量は密接な関係にあり、試料量が多い(滴定量が多くなる)と分析結果は小さい値となり、試料量が少ない(滴定量が少なくなる)と分析結果は大きい値となる傾向であった。したがって、適切な試料量を取り、適切な滴定量とすることが必要であり、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、添加する銀塩の種類による影響はこれまでの結果と同様であり、硝酸銀と硫酸銀で平均値に違いがみられ、硫酸銀の添加でCODが高値となる傾向がみられる。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。

これまでの調査では、試料中の主な COD 源である有機化合物は糖類のグルコース又はラクトースの2種類であり、また共存させている塩化物イオンも COD 値に対して多量でなく、良好な結果が得られている。今後、他の各種の有機化合物とした試料や、海水程度のような多くの塩化物イオンを含む試料を用いた調査を実施して精度確認するのがよいと考えられる。

2) BOD

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 21.2%であり、同じ試料中の他項目に比べてばらつきは大きくなっていた。

本年度の調査については、前年度に市販品の植種液を使用した機関の BOD が低値を示す傾向であったことから、「前年度の BOD の分析結果のばらつきが窒素化合物によるものであったかを調べる」としており、そのために BOD（硝化抑制あり）を主な対象項目とした調査であった。しかし、BOD（硝化抑制あり）のばらつきの程度は過去の BOD の結果と大きく変わらず、市販品と市販品以外の平均値及びばらつきの差並びに硝化抑制への効果等に関して、目的としたことはわからない結果であった（試料は前年度と同様、糖類・有機窒素化合物・無機窒素化合物を含む複雑な試料であり、各物質の BOD への寄与（酸化率）ははっきりとわからなかった）。

今後の調査における試料に関しては、①植種液（市販品）の適用に関する調査としては、先ず基本的な確認が必要と考えられる。具体的には、糖類（炭素質）のみの単純な試料又は BOD のわかった標準液のような試料を用いることが考えられる。また、②各種の試料における BOD 測定の精度確認の調査としては、実際の環境試料等に含まれる各種の糖類（ラクトース、グルコース以外の糖類）やアルコール、有機酸等の有機物、各種の窒素化合物等を含む試料を用いることが考えられる。

3) TOC

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 3.99%であり、良好な結果であった。ヒストグラムはバンド幅が小さく、対称性も高く、これは、TOC 濃度が 100 mg/L を超える高濃度であり、有機炭素源がラクトースとグリシンで、比較的単純であったことが原因と考えられる。

今後の課題としては実際の河川水や飲料水における TOC の濃度と夾雑成分を合わせた試料を用いた精度管理調査である。実際の河川水に合わせた夾雑成分を含む試料による精度管理調査が望まれる。

4) 全磷

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 2.79%であり、良好な結果であった。

しかし、日常的に分析している項目であることを考えると、濃度の算出ミスやそれを見過ごしたチェック体制の不備は大きな問題点である。報告値の確定・確認を如何にシステムチックに行うかである。特に、スポット的に測定したデータについて、正しい結果を報告するための精度管理が必要である。

今後の課題としては、分析方法による測定精度の差を小さくすることと実際の河川水中の濃度レベルでの精度管理であり、現実的なマトリックスでの測定であると考えられる。

5) ふっ素及びその化合物

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 7.76%で、前回（23.7%）と比較して

小さくなった。回答のヒストグラムは、蒸留前処理操作を必須としたことから、前回調査で二峰性を描いたのと異なり、平均値を中心に低濃度側に裾が広がった分布を描いた。

今回は実施要領において蒸留を必須としたため、ほとんどの回答が蒸留操作を実施しており、蒸留操作を行わなかった回答は Grubbs の検定で小さい値として棄却されたが、その分析法はイオンクロマトグラフ法がほとんどであった。Grubbs の検定で大きい値として棄却された回答には、希釈倍率等をかけ忘れるなどの計算ミスが多く、中でも蒸留操作を行わなかったことと同様に実施要領に記載された最初の 10 倍希釈が行われていないと思われる回答も見受けられた。計算ミスが残っているなど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。

今回も、流れ分析法とその他の分析法による平均値の違いが明確に表れる結果となり、その差は蒸留操作にあると見受けられた。今後蒸留操作を行う際は、適宜添加回収試験を行い、回収率の確認を行うなどの対策を講じることが必要である。

6) ほう素及びその化合物

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 4.06% で、前回 (7.87%) よりも小さくなった。回答のヒストグラムは平均値を中心とし、相対値 0.85~1.15 の範囲に約 99% の値が入る鋭い山型を描いていた。

今回の模擬排水試料には、通常の排水には含まれないテトラフルオロホウ酸アニオンが含まれており、アズメチン H 吸光光度法を使用した 9 回答うち 8 回答が Grubbs の検定で小さい値として棄却された。ICP 発光分光分析法や ICP 質量分析法は、主な前処理操作がろ過及び希釈と煩雑なものではないが、室内精度で 4 回答が棄却されおり、更に結果の確認不足が原因である計算ミスや報告書への記載ミスで 7 回答が棄却されていた。

いずれの分析方法にも言えることだが、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することや、結果の確認を適切に行うことが必要である。

3. 模擬水質試料 (ノニルフェノール等)

1) ノニルフェノール

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 27.1% であり、若干大きな値となった。

棄却された回答の原因は、いずれも確認不足によるものである。室間精度 CV へ影響が認められた要因として、固相抽出の充填剤の種類・通液速度・溶出溶媒量、カラムクリーンアップのカラムの種類・前捨ての有無、GC/MS 注入方式、サロゲート調製溶媒、質量分析のイオン検出法及び試料の応答値/検量線最高濃度応答値が特定された。また、平均値に影響を及ぼす要因として、標準原液の調製方法があり、標準原液を自家調製した場合に対し、標準原液を購入した場合の平均値はより良好な値であった。これらの要因を全般的に最適化することにより、さらなる精度の向上が期待されるものと考えられる。また、適切な検量線の範囲で各々の異性体を定量することによって、総和としてのノニルフェノールについても良好な結果が得られるものと考えられる。

分析機関においては分析精度の向上のため、従前の調査で得られた分析上の注意点の継承がなされているか確認することが望ましい。

2) LAS

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 11.8% で、過去の結果と比較して同程度であった。

外れ値の評価としては、例年同様に報告単位や記入ミス、分取量や検量線標準液の濃度計算のミスがあった。報告単位や濃度計算のチェックだけでなく、SOP に使用器具を明記するとともに、SOP を順守して試験を行う必要がある。不適切な濃度範囲の検量線作成や、検量線の下限濃度を下回る面積値（面積比）での定量など、不適切な定量方法によるものや、試料の汚染によると考えられるものがあった。正確な定量を行うために、試料中の LAS の定量は必ず検量線の濃度範囲内で行う必要がある。濃度が未知の試料を測定する場合には、事前に予備試験を行なって試料のおおよその濃度を確認し、試料に適した濃度範囲の検量線を作成するなど対策が必要である。

要因別の解析では、特に実験用手袋材質の種類や固相カラムのメタノール浸漬による洗浄などのブランク低減化の有無では平均値にも差が見られ、空試験応答値／対象物質応答値平均が小さい程精度が良好であったことから、LAS の分析においてはブランクレベルの低減が良好な分析精度を得る上での必要なポイントであると考えられる。

ノニルフェノール同様、これらの分析上の注意点の継承がなされているか確認することが望ましい。

4. 模擬大気試料（無機元素）

1) ニッケル

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 8.38% と、前年度（3.99%）と比較して大きくなったが、概ね良好な結果であった。一般的には酸分解等の前処理操作を含む金属類の室間精度 CV は 10% 程度であるため、本調査における室間精度 CV は妥当なものであると考えられる。室間精度 CV については、アルミニウムを除く他の無機元素も同様の傾向であった。

今回の調査においては、試料液の調製におけるろ過や蒸発乾固等の操作がばらつきの要因となっていた。一般的に、前処理操作が煩雑になるほど分析値のばらつきが大きくなると考えられるため、前処理操作は必要に応じて最小限にすることが望ましい。また、試料の秤取量が 50 mg 以上の回答で平均値が有意に低値となったことから、試料量が多いほど酸分解が不十分となったことが示唆される結果となった。ICP 質量分析法の分析条件においては、コリジョン・リアクションセルのガス流量が不適切な場合や、セリウムまたはバリウムによる酸化物イオン生成比が高い回答において平均値が高い傾向がみられることから、装置条件やプラズマ条件が不適切な場合にスペクトル干渉の影響が大きくなることが示唆された。

2) 亜鉛

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 8.51% と、前年度（16.6%）と比較して室間精度 CV が良好となった。

これまでの調査結果から、一般的に酸分解等の前処理操作を含む金属分析の室間精度 CV は 10% 程度であり、本年度の調査で実施したマイクロ波加熱酸分解が模擬 PM2.5 粒子の前処理法として適切に実施されていることを示していると考えられる。ただし、分析者の経験度が室間精度 CV に若干影響を与えており、分析操作の熟練が信頼性確保のために重要であることが示唆された。

本年度の調査では、比較的高濃度に亜鉛を含む模擬 PM2.5 粒子を使用したために測定溶液中の亜鉛濃度が高濃度であり、ブランクの影響が比較的軽微であったと考えられる。また、参加機関において模擬 PM2.5 粒子の溶液化処理を実施したことから、試料溶液と検量線作成用標準液の酸濃度の統一が徹底され、令和 2 年度に問題となったプラズマ条件の変化の影響を受けにくかったと推察される。ただし、実際の PM2.5 試料の分析においては、亜鉛濃

度は令和 2 年度の調査と同レベルであると考えられることから、ブランク値の低減に対する対策を十分に講じる必要がある。

3) 鉄

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 9.25% で、前年度 (3.60%) と比較して室間精度 CV が大きくなったが、概ね良好な結果であった。

要因別の解析で統計的に有意な違いが表れた項目が少なかった。平均値に有意な違いが表れた項目であっても、その差は僅かであった。精度の有意な違いが表れた項目も、回答数が少ない場合に室間精度 CV が高くなる場合があり、真に分析値の確度や精度に影響を及ぼす要因を明らかにすることは困難であった。言い換えると、ヘリウムコリジョンモードと水素リアクションモード、ICP 質量分析法と ICP 発光分光分析法、様々な試料分解方法は、どれを使用しても、正しい値を得ることができると言える。すなわち、どの手法を選択しても、操作中の汚染や損失に留意した正確な前処理と機器分析、正確な計算を実施すれば、正しい値が得られたと言える。

4) 鉛

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 8.35% で、前年度 (4.22%) と比較して室間精度 CV が大きくなったが、概ね良好な結果であった。

鉛については、棄却率は比較的 low だった。主な棄却理由は、ICP 質量分析法などによる元素分析値から粒子試料濃度へ変換する際の希釈率計算の誤りがほとんどであった。鉛測定において室間精度が大きくなる主な要因としては、前処理については、操作数が増える過剰操作、加熱処理、または乾固処理の場合であり、ICP 質量分析については、検量線の不備(下限付近での定量、上限を超えた定量)、高い酸化物生成率、といった可能性があると思われるため、測定時にはこれらの点を留意して行ってほしい。

過去の調査との比較については、模擬分解液の測定であった昨年度と比較して室間精度 CV は大きくなった。粒子試料の分解をする前処理が加わったことが要因の可能性があるとと思われる。全体として前処理(粒子試料分解)及び ICP 質量分析が確実に行われたと思われる。

5) アルミニウム

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 27.9% と、前年度 (4.28%) と比較して室間精度 CV が大きく、かつ今回の共通試料 3 の調査において最も大きくなった。しかも、平均値が認証値より大幅に低く、ヒストグラムが平均値の一つ上のランクの度数が最も多いという結果であった。

ろ過を実施しない方が認証値に近く精度が良かったという結果から、フィルター孔径より大きく、溶液中に懸濁できる程度に小さいサイズの粒子にアルミニウムが含まれたと推察される。また、マイクロ波加熱酸分解による溶液化の過程で、分解不十分や一旦溶解したアルミニウムが残存するフッ化水素酸起源のフッ化物イオンと反応し、フッ化アルミニウム (AlF_3) として再析出等が原因として考えられる。空試験応答値/対象物質応答値の比が低い方が精度が良かったことから、空試験値が高くしかもばらついている場合に空試験値を過大評価して試料中濃度を過小評価する可能性があると考えられる。アルミニウムを高濃度に含む試料のマイクロ波加熱酸分解法においては、フッ化物の再析出が懸念されるため、今後の詳細な検討が必要である。

6) カルシウム

本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV は 6.29%と、前年度 (33.6%) と比較して室間精度 CV が小さく、室間精度 CV は共通試料 3 の無機元素の中で小さい部類に属した。

カルシウムについては、棄却率は比較的高かった。主な棄却理由は、ICP 質量分析法などによる元素分析値から粒子試料濃度へ変換する際の希釈率計算の誤りが多く、その他としては前処理及び分析条件の不備(酸分解処理が不十分、ICP 質量分析時の高い酸化物生成率、酸除去処理無し・低希釈率試験液の分析による影響)が考えられた。カルシウム測定において平均値からのずれや室間精度 CV が大きくなる主な要因としては、粒子試料の秤取時の秤量精度や静電気対策、前処理については、低温でのホットプレート分解や分解容器の清浄度であり、ICP 質量分析法については、質量数の選択、補正式の不適用、高い空試験値、検量線の不備(下限付近での定量、上限超えた定量)、高倍率希釈、内標準元素の選択、高い酸化物生成率、といった可能性があると思われるため、測定時にはこれらの点を留意して行ってほしい。特に定量分析で使用する質量数は、コリジョン・リアクションセルで使用するガス種に応じて適切に選択してほしい。また、今回の試料では測定干渉の影響が小さかったが、カルシウム感度が低く共存のストロンチウム由来の干渉が生じる質量数 44, 43 の測定では補正式による補正も適切に実施する必要がある。過去の調査との比較については、模擬分解液の測定であった昨年度と比較して、粒子試料の分解をする前処理が加わっているにも関わらず室間精度 CV は改善されている。全体として前処理が確実に行われ、かつ ICP 質量分析の部分も、昨年度の調査で見られた ICP 質量分析時の測定干渉も補正が確実に行われて改善したと思われる。

7) 参照項目

参照項目のマンガン、銅、ナトリウム、カリウムは本年度調査における外れ値棄却後の室間精度 CV はそれぞれ 6.10%、9.65%、7.57%、7.77%と、前年度 (4.71%、3.90%、5.37%、6.73%) と比較してやや大きくなったが、10%以下となり概ね良好な結果であった。

外れ値の原因としては他項目と同じく、計算ミス、記入ミスが有ったので留意されたい。詳細項目と同じく前処理におけるろ過、乾固がばらつきの原因であることから、酸処理により十分に分解できたことを確認することが必要であり、さらに酸の加熱除去の過程で完全乾固させないことが望ましい。

今回のように高濃度の試料の場合は、ICP 発光分光分析法、炎光光度分析法であっても分析可能であったが、実際の PM2.5 試料における無機元素濃度はより低濃度であり、ICP 発光分光分析法、炎光光度分析法による測定は困難であることが予想されるので注意が必要である。