

令和7年度環境測定分析統一精度管理調査 北海道・東北ブロック会議 議事録

日時 令和7年7月22日(火) 13:30-16:00

会場 環境省 Web会議室(Webex)

1 開会 (司会進行 北海道立総合研究機構)

2 開催の挨拶

北海道立総合研究機構 エネルギー・環境・地質研究所 所長 山越 幸康 氏
環境省水・大気環境局環境管理課 課長補佐 福田 功 氏

3 令和6年度環境測定分析統一精度管理調査結果について

一般財団法人日本環境衛生センター 環境科学部 計測技術課 係長 梶 史生 氏

4 各共通試料の分析上の留意点等について

(1) 模擬水質試料(一般項目等)

東京薬科大学 客員教授 藤森 英治 氏

(2) 土壌試料(溶出試験)(一般項目等)

国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部第三室 室長 小林 憲弘 氏

(3) 模擬大気試料(揮発性有機化合物)

(元) 環境省環境調査研修所 主任教官 渡辺 靖二 氏

5 質疑応答

(1) 模擬水質試料(一般項目等)

Q1 当日質問

カルシウム 1,000ppm の非スペクトル干渉が低量値を低くする、というお話がございました。鉛の方が顕著だったとのことでした。ICP 質量分析法はマトリックス効果ということで信号強度自体低くなると言われています。ICP 発光分析に関し、非スペクトル分析干渉は溶液の粘度だけの問題か、他にメカニズムがあるのかお教えいただきたい。あとカドミウムより鉛の方が顕著だった理由をお教えてください。また、イットリウムとインジウムを使った際、内標準の定量値が低くなりがちだったというところの説明をお願いします。

A1 (藤森委員)

いずれも ICP 発光分析のお話でよろしいですね。鉛は基本的に励起しにくい元素、励起状態がたくさんある元素です。プラズマの中にアルカリあるいはアルカリ土類が大量に入ってくると励起が阻害されることが起こります。元素によって励起エネルギー

一が異なるということがあります。鉛に関しては励起状態の影響を受けやすい元素と言えるので、マトリックスに入ると励起が阻害されて発光強度が下がるということになります。この辺は非常に細かい話で、理論的にも複雑なので省略させていただきます。励起が阻害されることで発光強度が下がるということが説明できます。イットリウムとインジウムは一般的内標準として使われやすい元素であります。イットリウムはイオン線を見る元素になります。環境分析で使われるカドミウムや鉛、ホウ素は原子線を見る元素になります。イオンと原子は挙動が異なりますので、イオン線と原子線はズレやすいということが言えます。インジウムはよく使われるのがイオン線なのですが、特殊な動きをするので ICP 発光分析では合わない場合があります。自分が使いたい内標準が、どの程度目的元素と一致するかというのが事前のモデル領域などで確認をするなどしないと、現在の主流の軸方向観測が内標準と目的元素と合いにくいので、これを防ぐには詳細な検討を行うか、標準添加法を使うなどしたほうがよいと考えられます。個人的な経験から、ICP 発光分析では内標準の回収率が 80%を下回ると、内標準物質による補正が難しいと判断します。

Q2 事前質問

流れ分析法において、酸化分解前処理における加水分解及び酸化分解率を測定された機関の分解率の物質ごとの平均値と繰り返し測定回数について、分かれば教えてください。また全燐の標準液は、リン酸二水素カリウムから作られたものが多いが、二リン酸カリウム、有機体燐溶液（ピリドキサル 5-リン酸もしくはフェニルリン酸二水素ナトリウム）から作られた標準液が市販されていればご紹介いただきたい。

A2（事務局）

加水分解率及び酸化分解率の平均値は下記の通りです。二リン酸カリウム：98.3%、ピリドキサル 5-リン酸：97.5%、フェニルリン酸二水素ナトリウム：98.5%
繰り返し測定回数は下記の表をご覧ください。

流れ分析法－繰り返し回数	回答数	平均値(mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1.5 未満	19	11.8	0.261	2.21
2.5 以上 7 未満	35	11.8	0.313	2.65
3.7 以上	13	11.9	0.152	1.28

（小栗委員）

二リン酸カリウム、有機体燐溶液（ピリドキサル 5-リン酸もしくはフェニルリン酸二水素ナトリウム）を原料とした全燐の標準液は確認した限り、見つかりませんでした。

(2) 土壌試料（溶出試験）（一般項目等）

Q1 事前質問

懸濁した水質試料を対象とした GC 農薬の前処理について例年 5 月～6 月にかけては、農業作業の影響で河川が懸濁するとともに、水稻防除に関連する農薬類が多種・多量に負荷されます。このような水質試料では、固相抽出の前に濾過を実施し、ろ紙はアセトン抽出しています。この際、ろ紙抽出液を前処理フローの中でどのように扱うのが良いか、ご教示ください。

なお、当方ではろ紙抽出液を濃縮し、ろ液に合わせて固相抽出を行っていますが、この方法では疎水性の高い農薬が器壁（ろ液と抽出液が入った容器）に吸着する恐れがあります。一方、ろ液の固相抽出液とろ紙抽出液を最後に合わせる方法では、水分が多量に残留するため、脱水工程を工夫しなければなりません。

A1（小林委員）

ろ紙抽出液をろ液に合わせて固相抽出を行う方法でよい。溶出の際に、試料容器をアセトンでリンスし、その洗液で固相からの溶出を行うことでロスを防ぐことができます。ろ紙抽出液を固相抽出液と合わせる場合、クリーンアップ効果が低くなると考えられます。前者の方法をとった場合でも水分は混入するため、アセトンで溶出、濃縮後はヘキサンに転溶し無水硫酸ナトリウムによる脱水を行ってから GC に供していただきたい。

（岩手県）

ろ過した後のろ過瓶もアセトンで洗い込んだ方がよいか？

（木村委員）

PFOS では行うが、農薬ではそこまでする必要はありません。

Q2 事前質問

有機りん農薬の測定方法について：今回の対象物質ではないが、有機りん農薬の測定方法について、ご教示ください。新しい JIS K0102-4 では、7.2.4 ガスクロマトグラフィー質量分析が追加されましたが、環境省告示法では JIS K0102-4 7.2.3（ガスクロマトグラフィー）の引用となっており、GC/MS 法は採用されていません。今後採用される見込みがあるか、情報があれば教えていただきたい。

A2（環境省）

ガスクロマトグラフィー質量分析法が、有機りん農薬の告示法として適用可能かについて検討の俎上には上がっていますが、検討段階であり採用されるか含めて未定の状態です。JIS K0102-4 では、7.2.4 ガスクロマトグラフィー質量分析法の適用については有識者の意見を聞きながら検証および検討を行い、適用が認められるものは引用していきますが、こちらについても適用の可否及び時期について未定です。

(3) 模擬大気試料（揮発性有機化合物）

（質問なし）

6 意見交換等

* 技能試験における外れ値の取り扱いについて

（北海道）

道総研ではダイオキシン等の分析に関しまして、特定計量証明の提出が必要でさらに MLAP の認定を受けなければなりません。認定の条件の中に技能試験に参加して自機関の評価を行う必要があります。Zスコアを評価し3を超えると原因究明をする必要があります。原因究明はSOPに従い行いますが、結果はNITE（独立行政法人 製品評価技術基盤機構）に報告するが、その内容に不備があるとNITEから原因究明のやり直しを求められる場合があります。統一精度試験についても外れ値等があれば原因究明を行いますが、結果としては計算ミスが多い。この場合、試料が残っていれば再分析を行い、試料が残っていなければ何らかの検証で精度を確認することとなります。以上が北海道の状況です。

（岩手県）

岩手県では内部精度管理として標準河川等値付けされている環境サンプルを用いて精度を確認しています。幸い今のところ自分が担当している範囲ではZスコア2を外すことはありません。しかし外すことがあった場合、分析過程を確認し原因究明をしています。お聞きしたいのですが、今までZスコアでしか管理してこなかったのですが、全燐などヒストグラムがシャープなものでZスコアで管理するのが厳しいと思われるのですが。水道でもヒストグラムが狭い値が返ってきたりする場合、どのように管理されているのか、お教え願いたい。

（小林委員）

ヒストグラムの幅が狭い状態ではZスコアが使えないのはその通りです。水道のお話が出ましたが、水道の精度管理もだいぶ前から全体で良くなってきており、グラブス検定で棄却されたから外れ値ではないということが起きています。5年ほど前に水道の精度管理のやり方を変え、告示法で目標としている精度があるので、その範囲内に収まっているかどうかということに変更しています。水道であれば有機物であれば真値から±20%、無機物で真値から±10%に収まるかということだけを目標に設定しています。グラブス検定も併用しているが、これで棄却されても、その目標とする精度の範囲内に入っている機関が多いことから、グラブス検定の結果は表には出していません。グラブス検定で棄却されても、そうすると目標とする精度を決めなければいけません。環境測定分野でその目標をいつ・だれが示しているのかは私自身分かりませんが、何かしらの目標は必要ではないかと思います。Zスコアの算出では、中央値から参加機関の値を引いて標準偏差の σ で割るとZスコアになるが σ を参加機関の

標準偏差を使ってしまうと、グラブス同様厳しい値になってしまう。Zスコアが2ないし3を超えるということは、 σ が ± 2 、 ± 3 を超えているということになるので、正規分布を仮定すると67%や90%の外側にいることを意味しているが、集団全体の分布が中央値に近いところにあると、 σ としては外れているが値としてはそれほど外れていないということが起こるので、Zスコアは参加者の中での立ち位置を表しているにすぎない。それが目標としている精度の範囲内にあるかということとは（解釈が）変わってくる。水道の場合、参加者の分布を基に算出しているのではなく、中央値の $\pm 20\%$ がZスコアの3になるような σ を作って計算しているやり方にしている。目標にする精度の絶対値があれば、そのような計算もできることになります。

（岩手県）

中央値を真値にしているということでしょうか？

（小林委員）

そのとおりです。真値は分からないので設定濃度にするか、参加者の中央値にするかになります。そのためには参加者が十分に多数であることが必要です。参加者の分布が偏っていたり、参加者が少ない場合はこの点議論する必要があると思います。環境分析においても参加機関が500あるのであれば、その中央値を真値とするのは構わないと思う。

（北海道）

技能試験の精度が上がっており、ダイオキシン分析でも標準偏差が良くなっており、 σ はダイオキシンの技能試験では四分位範囲を使うロバストな方法でやっていますが、それでもZスコアが3を超えても中央値からはそれほど離れていません。それでZスコアで果たして評価していいのかというのが最近話題になっています。ISO17025でZスコアが3を超えたら原因究明を行う必要がありますが、原因不明となることがほとんどです。今後は評価方法の変更が必要になってくると考えます。

（小林委員）

都道府県の精度管理では、グラブス検定と誤差率の絶対値とを併用している所が多い。グラブスで外れた機関が誤差率が一定以内であれば外れ値とはみなさない、という二つの尺度で評価している所もあると聞いています。

7 次期開催機関挨拶

青森県青森環境管理事務所 統括研究員（環境調査委研究課）

課長 対馬 典子 氏

8 閉会