

令和7年度環境測定分析統一精度管理調査 九州ブロック会議 議事録

日時 令和7年9月8日(月) 13:30-16:00

会場 Web会議室(Webex)

1 開会 (司会進行 宮崎県衛生環境研究所)

2 開催の挨拶

宮崎県衛生環境研究所

所長 野中 勇志 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

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) 共通試料1 模擬水質試料(一般項目等)

国立研究開発法人産業技術総合研究所エネルギー・環境領域

環境創生研究部門環境計測技術研究グループ 上級主任研究員 中里 哲也 氏

(2) 共通試料2 模擬水質試料(農薬)

環境省環境調査研修所

教官 木村 久美子 氏

(3) 共通試料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

ほう素を自然吸引で絶対検量線法により分析したところ13.8 mg/Lと平均値より高値であった。分析条件を再検討した結果、ペリスタルティックポンプを使用した内標準法で12.6 mg/L、内標準補正をしない場合でも12.8 mg/Lと設定値に近い値が得られました。今回、高い方に値が振れた理由が分かればご教示ください。

A1 (中里委員)

今回はそれほどマトリックスの影響は無かったように思います。自然吸引の場合は詰まりなどがあればそこが影響します。高い値を示すパターンとしてはメモリー効果があります。洗浄できれいにバックグラウンドを落とすことが重要です。場合によってはインターフェースを変えるということもあります。アルカリでの洗浄が有効で、錯体

の形成（マンニトールの添加）でバックグラウンドを落とすという報告もあります。

Q2 事前質問①

ホウ素が中央値 12.8 mg/L に対して 14.3 mg/L、鉄が中央値 1.17 mg/L に対して 1.3 mg/L と高めになりました。高めに外れる要因としては何が考えられるでしょうか。また、ホウ素に関しては、原点を通る検量線から重み付け検量線へ変更して再計算したところ中央値へ少し近づいたのですが、そもそも検量線タイプはどのように選択すべきなのでしょうか。

A2（中里委員）

前提として、外れ値にはなっていないので大きな問題は生じていないと思います。原点を通さず重み付けをしない通常の検量線で計算すると、平均値にかなり近い値が得られたのでそれで良いです。検量線の範囲は、今回の様に非常に正確に測らないといけない場合は、狭い方が定量性はあがると思います。原点については、ほう素は履歴が残りやすい元素なので原点補正をする必要はなく、そのままデータを使った方が良いです。

Q3 事前質問②

Fe、Pb の分析において ICP 質量分析法で行う場合、推奨されるガスモードとその理由についてご教示ください。

当所のルーチン分析において Fe は He、Pb は No Gas でそれぞれ測定しており、過去に Fe の分析で He と H₂、Pb の分析で No Gas と He をそれぞれ比較しましたが、その時行った分析条件では大きな差異は見られませんでした。

A3（越川委員、藤森委員）

総合的な判断として、感度に問題が無ければ基本的に全ての元素で He モード（コリジョンモード）を使用し、H₂（場合によってはその他のリアクションガス）が有効な場合は H₂ モード（リアクションモード）を使用するというのが、現状の環境分析において推奨される測定モードの選択基準だと思われます。

解説：Fe に対する主なスペクトル干渉は ArO と CaO であり、干渉除去効果は He よりも H₂ が高いです。Pb についてスペクトル干渉はほとんど問題となりませんので、コリジョン・リアクションセル技術を使用する必要はありませんが、特に高質量側の元素はコリジョンガスフォーカスにより若干の感度上昇がみられるため、ノーガスよりもコリジョンガスを流すほうが良いことがあります。

したがって個別の元素で考えると、Fe は H₂ モード、Pb はノーガスモードと He モードのどちらでもほぼ同等、ということになります。ただし、Fe に関しては排水基準レベルの分析であれば He でも十分に干渉除去ができます。また、Pb に関してもノーガス

モードとヘリウムモードの差はそれほど気にならないレベルです。

ここで測定全体を考えると、セルガスの切り替えによる測定時間の増加は無視できませんので、使用する測定モードは最小限にするのが望ましいです。そのため、スペクトル干渉がない場合にも感度低下以外のデメリットがない（反応副生成物が問題とならない）Heモードの使用を前提に考えます。例えば、Seが分析対象であればH₂モードの使用は必須ですので、FeもH₂モードで測定すればよいと思います。また、軽元素の感度確保のためにノーガスモードを使用するのであれば、Pb測定にノーガスモードを使用しても構いませんが、内標準元素の測定も含めると測定時間が長くなりますので、わざわざPbをノーガスモードで測定する必要はないでしょう。

Q4 事前質問③

令和7年度の調査対象項目にTOCが入っているが、現行においては環境基準、排水基準共に入っていません。今後、これらの基準について見直しの予定があるでしょうか。

A4（環境省）

今後の検討課題となる可能性もありますが、現在は見直し等の予定はありません。

（2）模擬水質試料（農薬）

Q1 当日質問

農薬の分析（検量泉の上限は800 ppb程度）で、どうしても二次曲線になることが多いが、何かのタイミングで直線になることもあります。同じ濃度、同じ物質で二次曲線になる時と直線になる時で、装置の状態を見る判断基準になるかと思ったりするが、どのように考えれば良いか教えていただければと思います。

A1（木村委員）

下に凸の二次曲線になる場合は、吸着が影響していると言われています。物質によってはどうしても毎回二次曲線になるものもあるが、直線になることもあるという場合は、どこかに吸着があると考えの方が良いと思います。

（渡辺委員）

標準液に含まれる農薬の数によっても二次曲線になったり、単品では直線になったりします。検量線も低濃度から打つと下に凸の曲線になりやすく、高濃度から低濃度に引くと比較的直線になりやすいです。二次曲線になるのは仕方がないが、再現性が問題なので、5点と言わず7点とか増やして再現性を確認してやるしかありません。

Q2 事前質問

シマジンとチオベンカルブの回収率がそれぞれ117%と69%、平均値を1とした相対

値が1.22と0.84となりました。回収率が真値からのずれに影響しているように見えるのですが、シマジンとチオベンカルブそれぞれにおいて、回収率が100%付近から外れてしまう要因としては何が考えられるでしょうか。ちなみにGLサイエンスのPLS-3 (N含有メタクリレート・スチレンジビニルベンゼン) を用い、酢酸エチル5mLで溶出しています。

A2 (木村委員、小林委員)

公定法では固相カートリッジからの溶出はアセトンで行うことになっています。酢酸エチルとアセトンでは物性が異なるため同様の溶出効果は得られません。まずは公定法どおりの工程で分析を行ってください。抽出液の脱水を目的として酢酸エチルに変更しているのであれば、アセトンで溶出後、ヘキサンに転溶して脱水する方法を推奨します。

回収率が100%よりも高くなる原因として、マトリックス効果による標準液の吸着の影響や、検量線のフィッティングが適切ではないため、真値よりも濃度が高く算出されることも考えられます。

(3) 模擬大気試料 (揮発性有機化合物)

Q1 当日質問

クロロエチレン、1,4-ジオキサンとその他の VOC の同時分析は、告示法及び JIS で認められていないが、26 種混合標準も市販されており、地環研やメーカーからヘッドスペース法で室内精度が出せるという報告があります。告示法制定当時の資料には「特にパージ&トラップで分析が難しい」という記載がありますが、ヘッドスペース法における問題点と同時分析について検討された知見があればご教示ください。

A1 (渡辺委員)

ヘッドスペースであれば目標定量下限値を基準値の 1/10 とした一斉分析は可能かと思います。標準液は、1,4-ジオキサンが他の成分の 10 倍濃度で入っているものが良いです。パージ&トラップは、告示法でトラップ管を変える必要がありますが、同じものでも分析は可能です。クロロエチレンの破過が起こる可能性があるのでパージ時間の調整が大変であるが、技術的には可能です。1,4-ジオキサ- d_8 はモニタリングイオンが重なる成分があるのでその分離は注意してください。

Q2 当日質問

告示法が制定されて 10 年以上、元データを取ってから 15 年以上たっているので、告示法の見直し予定について環境省にお伺いします。また、精度管理調査の項目とすれば、見直しのためのデータが取れると思います。民間の検査機関も含めて、VOC の一斉分析ができると大分手間が省けると思うので是非検討していただければと思います。

A2（環境省）

一斉分析については常に考えていて、調査法の検討等はずっと進めていますのでその動向を見ていただければと思います。VOCについては、まだどうしていくかというレベルの話しかない。もう少し分子量の大きなものを今検討しています。

Q3 事前質問

有害大気汚染物質等の結果を環境省へ報告する際、測定値、トラベルブランク、操作ブランクが検出下限値未満の場合は、それぞれの値は検出下限値の1/2を入力することになっていると思います。トラベルブランク（又は操作ブランク）が検出下限値を下回る場合における大気中の濃度の算出について、試料中から差し引くトラベルブランク値（又は操作ブランク値）は、生データを差し引けばよいのか、検出下限値の1/2とするトラベルブランク（又は操作ブランク）の濃度を差し引けばよいのか、どちらの方法で算出すればよいのかご教示ください。

A3（杉田委員）

実際に検出未満だった時には過小評価を回避するために検出下限の1/2の数値を用いると理解しています。今回の質問では、測定データが検出下限を超えている場合のブランク値の補正ということになるかと思いますが。その場合はブランクが上乘せされていると考えて、実測値を差し引くことが妥当であると考えます。

（渡辺委員）

原則として、低温濃縮装置への試料導入量が毎測定で一定であれば、採取試料の応答値（/IS）からトラベルブランク試料と操作ブランク試料の応答値（/IS）の平均値の大きい方を引いてください。試料導入量が一定でない場合は、採取試料と同じ導入量に相当する応答値（/IS）を引いてください。

ただし、許容するラベルブランク試料もしくは操作ブランク試料の応答値（/IS）の変動幅を決めておいて、許容幅を超えた場合は、変動原因を解消し、再度ラベルブランク試料もしくは操作ブランク試料を調製し測定してください。許容幅は、従前に実施してきた空試験の結果を基に運用可能にすると良いと考えます。分析法の検出下限値の算出には、採取した試料の加圧希釈倍率を使用するので、適正な報告値になるように希釈倍率を使用してください。

6 次期開催機関挨拶

沖縄県衛生環境研究所

環境科学班 班長 友寄 喜貴 氏

7 閉会