

平成15年度環境測定分析統一精度管理ブロック会議資料

- 1．環境測定分析統一精度管理ブロック会議とは
- 2．平成15年度ブロック会議議事概要
- 3．環境測定分析統一精度管理調査について（講演資料）
- 4．環境測定分析における揮発性有機化合物（VOC）測定について（講演資料）
- 5．平成15年度ブロック会議における主な質問と回答（北海道・東北支部）
- 6．平成15年度ブロック会議における主な質問と回答（関東・甲信・静支部）
- 7．平成15年度ブロック会議における主な質問と回答（東海・近畿・北陸支部）
- 8．平成15年度ブロック会議における主な質問と回答（中国・四国支部）
- 9．平成15年度ブロック会議における主な質問と回答（九州・沖縄支部）

環境測定分析統一精度管理ブロック会議とは

環境測定分析統一精度管理ブロック会議（以下ブロック会議）は、主に地方公共団体試験研究機関（以下地方環境研究所）の環境測定分析業務の信頼性の確保と分析精度の向上を図ることを目的として、全国環境研協議会精度管理部会の主催により毎年2月頃に全国5支部（北海道・東北、関東・甲信・静、東海・近畿・北陸、中国・四国、九州・沖縄支部）に分かれて開催されている。全国環境研協議会は地方環境研究所66機関から構成され、相互の連携により知識及び技術の向上等を目的としており、ブロック会議には全国環境研協議会の中で環境測定分析に従事する多数の職員が参加している。

環境省では、ブロック会議において環境測定分析統一精度管理調査に関する説明、有識者による講演およびディスカッションの場におけるアドバイザーの派遣等の協力を行っている。

平成15年度環境測定分析統一精度管理ブロック会議 議事概要

議事項目	時間	主な説明者	議事進行役
1. 開催の挨拶	5 分	開催機関の長	開催機関
2. 環境測定分析統一精度管理調査について ^{*1}	15 分	環境省	環境省
3. 平成15年度環境測定分析統一精度管理調査結果(中間報告)について ^{*1}	15 分	(財)日本環境衛生センター	環境省
4. 講演			
(1) 環境測定分析における留意点 ^{*2} 揮発性有機化合物(VOC)測定のQ & A	40 分 (質疑応答を含む)	有識者	環境省
又は			
(2) 精度管理システムの導入・実施の状況と課題等について ^{*3}	50 分 (質疑応答を含む)	有識者	開催機関
(休憩)	15 分		
5. ディスカッション ^{*4}	90 ~ 100分	開催機関	開催機関
6. 閉会の挨拶等	5 分	開催機関	開催機関

- * 1 調査の概要、15年度調査結果概要について、それぞれ環境省、(財)日本環境衛生センターから行っていただく。
- * 2 環境測定分析に関わる有識者(環境省から派遣)に、揮発性有機化合物測定分析に関する技術的な事項などについて講演をしていただく。(北海道・東北、中国・四国、九州ブロック)
- * 3 精度管理システムに関わる有識者(各支部で依頼)に、システムの導入・実施状況等について講演をしていただく。(関東・甲信・静、東海・近畿・北陸ブロック)
- * 4 支部ごとに設定したテーマ(下記参照)を中心にディスカッションを行うとともに、出席される環境省、(財)日本環境衛生センター、有識者から助言をいただく。

支部名	ディスカッションテーマ
北海道・東北	統一精度管理調査項目について 各機関における分析精度管理体制について 他
関東・甲信・静	統一精度管理調査項目について 各機関における分析精度管理体制について 他
東海・近畿・北陸	土壌中重金属、フタル酸エステルの測定について 各機関における分析精度管理体制について 他
中国・四国	重金属・環境ホルモンの分析について 揮発性有機物質の分析について 他
九州	大気試料採取法に関する誤差要因について 土壌中重金属、フタル酸エステルの測定について 他

平成15年度環境測定分析統一精度管理
ブロック会議（北海道・東北支部）における主な質問と回答

1 日時 平成16年2月27日 13:30～16:45

2 場所 ウエルシティ新潟 泉月の間

3 ディスカッション

Q：参加機関の質問 A：参加機関の回答 AD：助言者、環境省の解説等

ア 統一精度管理調査項目について

(ア) 基本精度管理調査項目について

a 模擬排ガス吸収液試料（SO_x 及び NO_x）

沈殿滴定法を採用している機関があるが、何か問題点は？

A：煙道排ガスの測定はダイオキシン以外直営で分析していない。機械にも慣れていないため、イオンクロマト等の機器分析を行わなかった。分析上難しい点としては、SO_x を測定する際に発色がよくないため苦労した。

(イ) 高精度管理調査項目について

a 模擬大気試料（ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン）

模擬大気試料を分析しての問題点や疑問点等なにかありましたら。

Q：昨年の精度管理調査で、高濃度の模擬試料のためにキャニスターが汚れて洗浄に時間がかかったり、汚れが取りきれないことがあった。キャニスターが高濃度で汚染された場合の洗浄方法があれば教えてほしい。

AD：キャニスターを 13kPa、150℃ で加温、ゼロガス洗浄3回。その後、純水をシリンジで 10ml 注入後、密栓。30℃ で 10分間振とうし、80℃ で 30分間加熱。冷却後栓を外して内容物を捨て、80℃ で乾燥する。最後に組み立てた後、通常のクリーニング操作を行う。

2種類の標準ガス（高濃度、低濃度）を作製して濃縮ガス量を変えて検量線を作製しているが、同じようにやっているところはないか。

A：検討段階では高濃度、中濃度、低濃度の3種類で行った。

A：昨年度の試料濃度が高かったため、検量線を2種類作成した。

A：外れ値として分析値が高かったり低かったりする原因として、キャニスターを減圧輸送する際に漏洩することがあるのではないか。

外気からのキャニスターへの物質の混入について、模擬試料を注入する際に送付されてきたキャニスターの減圧度のチェックは行っているか。

A：チェックは行っている。結果については報告書の資料に載せるが、満足していない機関もある。

b 底質試料（フタル酸ジエチルヘキシル）

参加機関が少ないので、参加機関の方はブランク等について何かコメントありませんか。

A：フタル酸エステルはプラスチックの可塑剤などに使用されており、ブランクの低減には注意を要する。ブランクを下げるために、可能な限り操作を簡略化している。例えば、窒素吹き付けによる濃縮は行わない、脱水のための硫酸ナトリウムや塩析のための塩化ナトリウムを使用しない、測定上の妨害がなければカラムクロマト等によるクリーンアップも省略する、等である。その他、溶媒も汚染されるので、分析時には未開封の溶媒を使用する、手などからの汚染に注意する等も留意点として挙げられるが、ブランクの管理は難しいと実感している。

A：コンタミネーションを減らすため、操作の簡略化を行っている。また、硫酸ナトリウムの使用はごく少量にしている。

AD：測定対象としては難しいと思うが、一般的に以下の対策が考えられる。

バックグラウンドレベルの低減について

未開封の溶媒を使用するといったことはその通りだと思うが、ブランクを下げるため操作を簡略化するというのはどうかと思う。マニュアルに指定されている操作は環境試料の分析においてはいずれも必要なものである。14年度までは模擬水質試料であったためにクリーンアップ等を省いても問題なかったが、15年度の底質試料のような実際の環境試料の測定ではクリーンアップ等の操作を省くことはコンタミネーションの点から大きな誤差要因となりうる。指定された正しい方法で測定を行うこと、その範囲内でよりよいノウハウの蓄積に努めて欲しい。

コンタミネーションについて

分析操作に慣れる。器具、実験環境に注意する。

c 土壌試料（鉛）

今回の会議にあたって各機関から分析フローシートを提出してもらったところ、ある機関からフローシートが二枚あったがなぜか。

A：前処理を同じにしてICP-MS、フレイムレス原子吸光法の2法で分析した。

二つの方法に差はあったのか。

A：フレイムレスの方がばらついて出る傾向があった。

Q：前処理法として溶媒抽出を行ったが、一般的にはどうすればよいのか。

AD：一般的に土壌試料は有機物が多いので、溶媒抽出するか、標準添加するなど、なんらかの干渉対策が必要である。

マイクロウェーブ分解法を使用している場合、その理由と使用効果は。

A：コンタミネーションが一番少ない方法だと考えて使った。また、通常の分析で ICP/MS を使うので、コンタミネーションが怖いので通常分析と同じにマイクロウェーブでの分解を行った。

Q：溶出試験には水を使うが、今回、なぜ酸抽出なのか。これからも酸抽出で行うのか。

AD：土壌環境基準は水抽出による溶出試験が規定されているが、土壌汚染対策法では含有量試験も規定されており、今回の精度管理は後者の方法を採用した。含有量試験は、人体影響も考えて酸抽出で行うことになっている。また、分析装置に関連してフレイムレス原子吸光法は感度は良いが値はバラツキやすい。サンプルの濃度から適切な分析法を選択するとよい。

d 土壌試料（ダイオキシン類）

Q：当県では、公定法であるソックスレー抽出でなく、ASE（高速溶媒抽出法）を用いて抽出したところ、高塩素の異性体を中心に値が平均値よりも高めに出て、棄却されてしまった。抽出方法によって値が異なる傾向にあるので、今回 JIS の改正が行われる際にソックスレー以外の抽出方法も検討してほしい。

AD：JIS の改正には直接携わっていないので、即答はできないが、ダイオキシン対策室にその旨伝えておきたい。

A：当県でも同じく、ASE を用いて抽出したが、棄却された異性体もあった。分析化学会の標準土壌で ASE を行ったところ、認証値と一致した。試料によって抽出の度合いに差があるようである。

A：当県では、ソックスレー抽出を用いた。ASE は試料によってソックスレー抽出と値が一致するものとししないものがあるようだ。

A：ASE は一般的にフライアッシュの抽出においては温度依存性があり、試料の水分含有量によって抽出力が異なる傾向にある。また、水分含有量の多い試料を高温で抽出すると脱塩素化してしまう場合もある。今回、一部の研究機関ではソックスレー抽出と ASE 抽出とで値が異なったため、ソックスレー抽出の値を報告した、という例があった。結果の一人歩きを怖れて、公定法でソックスレー抽出の値で報告するというのは、真値がゆがめられてしまう可能性があるのでは？

Q：ASE の抽出条件（温度、圧力など）は良く抽出できる条件が良いのか、それともソックスレーに近い値が出る条件が良いのか？

A：個人的には前者の方が良いと思う。

AD：法律の基準等は、公定法であるソックスレー抽出に基づいて定められているので、通常の業務ではソックスレー抽出を用いて結果を出すべきと考えている。

(ウ) 統一精度管理調査に関する各機関の取組

Q：ダイオキシンの試料が2種類送られているが、1種類でよいのでは？同じような試料、濃度、異性体組成ならば、2種類行う必然性が無いように思う。通常業務の負担になるので善処いただけないか。

AD：ダイオキシン類の調査では各機関間のいわゆる答え合わせを防ぐため、4種類の試料から2種類を配布することになっている。すると4×4で16通りの組み合わせができるので、答え合わせをすることができず、調査の実態を正確に把握できる。

Q：ダイオキシン類の調査では、器具等の汚染を避けるため、低濃度か高濃度かだけでも示してほしい。

AD：調査開始当初はTEQを示していたが、近年は行っていない。今後は汚染を避けるため、おおよその濃度の記載について検討させていただきます。

平成15年度 環境測定分析統一精度管理ブロック会議における主な質問と回答
関東・甲信・静支部

1 日時：平成16年2月24日(火) 13:30~16:40

2 場所：プラザ菜の花 3階 会議室「菜の花」

3 ディスカッション

Q：機関からの質問 A：機関からの回答 AD：助言者、日環センター、環境省からの解説

各機関における統一精度管理調査への参加状況と今後の意向等について

A：今後も続けて参加したい。

A：現在も参加しているし、今後も参加予定である。

A：毎年度サンプルが変わるので、担当する部署が参加を決めている。

今年度は、鉛、ダイオキシン等に参加した。また、今後、身近なものは担当部署で参加の有無を決めていくが、所全体としては極力参加の意向。

A：原則すべて参加しているし、今後も参加予定。

A：数年前から参加しており、今後も参加する。

A：毎年1~2項目参加しており、今後も分析可能なものは参加の方向でいる。

A：廃棄物・化学物質部では、数年前から参加していたが今年度は不参加。大気部でも今年度は不参加だが内容によっては参加する意向。また、水質・地質部も水質や土壌で関係するものがあれば参加するが、対象でない項目や試料の種類が異なるようものなら参加しないなどケースバイケースで、今後も精度管理の向上に役立つ場合は参加する。

A：毎年少しでも参加することとしており、今後も受けられる範囲内で参加する予定であり各担当でそのつど協議し決定する。

A：ルーチンで行っているものは参加している。なお、今後については平成17年度から新しい組織体制に移行予定で16年度はその準備期間となるため現段階では不明。

A：当所で分析を行っているものは極力参加しており、今後も可能な限り参加する。

A：毎年参加しており、貴重な機会であることから今後も続けていく。

A：参加できるものは参加してきたし、今後も参加していく方針。

各機関における精度管理システムの導入状況、精度管理体制、施設・機器状況
作業及び操作手順書の作成・記録簿やチャート管理等操作対応状況、その他意見等について

A：基本的な分析であるSOx、NOx等は標準作業手順書等を整備している。

A：ISO14001の検討を始めたところであり、資料を取り寄せている状況である。ダイオキシン関係は、システムとしては未整備だが、記録としては実施している。

A：ダイオキシンに係る精度管理体制は昨年から取り組んでいる。測定は平成10年から

行っているが、人事異動が激しく技術的事項の維持が難しく必要性を感じる。

ダイオキシン測定は年間約800件くらいで、このうち委託が600件くらいあるため外部から精度管理に関する問い合わせがある。このため、精度管理に対する独自の指針を作って対応することとしている。

A：水質検査のSOPはほぼ整備している。また、事業所排水などは、停止命令などもあることから作業手順のチェックシートも作っている。

A：ダイオキシン、環境ホルモン関係は国の指針どおりの精度管理体制ができている。有害大気汚染物質のモニタリングは、記録類やSOPなどは整備されてきている。水質・地質部での精度管理体制は、排水は排水基準があるし公共用水域は環境基準があるため民間で分析しており、当方でクロスチェックや立ち入りで検査チェック等を行っている。

作業及び操作手順書について当部は、公共用水域の水質測定試験方法や排水の水質測定試験方法についてフローなどを作り対応している。

A：精度管理システムの導入は今のところ考えていないが、作業及び操作手順書は排水検査など業務上必要なものはある程度できている。

A：ISO14001はとっている。分析業務について、作業、操作手順書は様式等を整えて管理している。

A：精度管理システムの導入状況は、食品衛生部門でGLPが導入されているが、環境部門では導入されたものはない。

一部の機器は共有のものがありこれについてはGLPにのっとった管理を行っている。県内の他の分析機関とデータにずれや不一致などの場合は、同一検体を用いてチェックするなどしている。

作業手順書は大体作成されている。また、チャート管理も業務の種類別にに応じて管理するようにしている。

A：平成10年に分析研究部ができ、12年に精度管理システムを立ち上げた。これは食品や薬品のGLPに準拠した独自のシステム。特徴としては外部委託の精度管理も併せて行うもので仕様書の作成や立ち入り、クロマトのチェック、また、ダイオキシンに関しての講習会を開き、委託を担当する職員へ精度管理や分析法等の話をしてポイントを理解してもらっている。

精度管理体制では年1回内部監査を行うとともに文書・記録等をとるようにしている。

教育訓練等は予算などの関係で十分にできないが極力実施するよう努めている。

A：以前ISO14001を導入したが、更新時所内の諸事情によりシステムのみ更新とし、現在はISOの導入はない。精度管理体制はISO加入時に行っていた薬品の管理体制は残っているが、分析に関する管理体制は系統的なものはない。

施設・機器は各機器にそれぞれ担当者を置き維持管理を行っている。一部の機器は業者によるメンテも行う。

各機関での精度管理体制の状況について、助言者からの意見・感想等

AD：研修所では、公定法を正しく理解し、正確な値を出して頂くことを目的に行っている。このため、分析研修では、精度管理と銘打っていないが、研修の目的全体が精度管理に係るものといえる。

精度管理の測定結果を報告する場合、その機関を代表して行っているの、測定者の一存で結果を提出するのではなく、責任者等のチェックを得て提出することにより、基本的なミスをなくして欲しい。

環境測定分析精度管理調査に関連して

Q：精度管理手順で標準物質があればいいと思うが供給体制はどうか。

AD：光学機器等に比べれば安い、日常的に使うにはかなり高い。大量に作っての配布は大変と思う。

Q：統一精度管理の試料のうち、保存性のいいものは内部での有効活用のため多めにほしい。

AD：H14年度のばいじん試料は低濃度であったために残量が少ないと想定され、ホームページで申し込めば配布した。これからも、試料の残量があるように配慮したいと考える。

Q：統一精度管理調査の集計についてだが、目標値からのずれが一定以上ある場合は棄却してはどうか。

AD：目標値は平均値を代表値にしている。許容範囲がどれくらいの幅かが判っていれば良いが、それが難しく統計的に実施しているのが現状である。

Q：ダイオキシンの高速溶媒抽出法（ASE）は今回、評価の中では外れ値のなかに入っているが、コメントを入れてほしいし、どちらに整理されるか。

AD：中間報告なので表だけだが、最終的にはコメントを入れてまとめる予定である。

A：これからASE法も公定化してもらえると溶媒も少なくて済むし時間もかからない。本当のところはどうなのか試料をいただければ、今後検討したい。

Q：報告をまとめる際、外れ値が出た場合その原因を詳細に記載してほしい。また、分析機関から報告書を提出する時、注意した点等を記載するがそれについても記載してほしい。

AD：その点が一番の関心事であり、昨年より詳細にまとめる方針で、コメントは資料として出すこととなる。

Q：配布された試料の均一性のコメントがほしいが。

AD：中間報告では記載していないが、これまでと同様に、最終報告書の資料編に入れる予定となっている。

平成 15 年度環境測定分析統一精度管理ブロック会議(東海・近畿・北陸支部)
における主な質問と回答

- 1 日時 平成 16 年 2 月 19 日 13:30 ~ 16:45
- 2 場所 名古屋市中区役所会議室
- 3 ディスカッション

Q : 地方環境研究機関の発言
: 環境省、有識者の発言

(1) 統一精度管理調査項目関連

ア 土壌試料(鉛)

汚泥等の溶出試験におけるろ過操作の注意点は何か。

土壌の場合、静置して上澄みからろ過し、上澄みが終わってから、後の残渣をろ過する。懸濁の試料は適当なところでろ紙を取り替えてろ過をする。この方法でやっているのではないか。

- Q ろ過をうまくやるかやらないかによって、データに重要な影響があるか。
ろ紙を何枚も取り替えるには不安に駆られるが、洗ったろ紙を使えば問題ない。
- Q 静置する場合、金属が凝集して沈下するのではないか。
Pb の場合、凝集に取り込まれることはない。
遠心分離後、ろ過をしている。

重金属を測定する際、機器 (ICP、原子吸光) 及び測定波長による妨害物質の影響はないか。

Pb は、感度的に ICP/MS がいい。AAS は妨害が少ないが、バックグラウンドの補正が重要。ICP/MS は妨害がないが、信号のドリフトがある。補正のための内部標準として Pb 近傍のイットリウムがいわれるが、Pb と異なったドリフトを示すことが多く、また土壌に含まれているので、土壌には含まれないビスマス、タリウムがよい。ICP 発光の問題は、Fe の干渉が出ることである。

波長の選択については、実際色々の波長でやられている。昨年のカドミウムでもそうであったが、まず定性でスペクトルを測定し、プロファイルをとって、影響のない波長を選ぶ。また、ドリフトがあるので内部標準を使ったほうがいい。

今回 Pb の濃度が高かったが、低いほうがばらつきを見るのにいいのではないか。
また、土壌試料がいつも関東ロームであるが、他の土壌の採用や、分析回数を指した方がよいのではないか。

今回 Pb の濃度がたまたまこの程度であった。あまり高すぎると方法の差が出ない。逆に 10ppm より低くなると、AAS や ICP 発光では、データのバラツキが大きすぎて方法の評価に適さない。今回の分析値は日本の Pb のバックグラウンド値程度であり、20 ~ 30ppm は標準的濃度である。土壌には色々のタイプがある。西日本、東日本で違いがある。西日本はマサ土が多い。同じ場所でも水田、畑、色々のタイプがある。要望があれば出してもらえばいいが、関東の黒ボク土が標準的で、濃度は標準であり、低すぎるとよくない。自然土壌の標準的なものの濃度である。精度管理のためには均一な試料が必要であり、大小の粒子が混ざったものは不適當である。関東ロームは細かいので、試料を均一に作りやすい。

Q 環境省は、今後は、長期 5 年計画で統一精度管理調査を行う方針であるが、この調査の目的は、分析機関の精度の調査なのか、真値へのバラツキの精度なのか。

非常に難しい問題。その分析法が真値へ近づく方法であっても、機関によってデータがばらつくようでは、公式な分析法には採用できない。

分析方法を指定して欲しい参加者は、会場挙手の結果、少数（賛成 4 名）、普段している方法への挙手、多数（20 ~ 30 名）であった。どちらを重点にやっていくのか参加機関の意見を聞いてやっていきたい。

5 年前より、公園学校等の土壌を分析している。硫酸、硝酸で分解して分析すると、Pb が低くなる。どんな分析法がよいか。

Pb の分解法で、硫酸はよくない。原子吸光や ICP に影響を与えるので硫酸は避けたい。また、Pb は硫酸があると、不溶性のものが出来て低値を与える。分解には硫酸を使わないほうがよいのではないかと。多種金属を 1 つの方法で分解するのは、土壌の場合は難しいのではないかと。土壌に何が入っているか判らないのでやっかいである。有機物がかなりあり、素性がよくわからない。岩石なら酸で溶けるものは判るが、土壌はとんでもないものはいっている場合があるので、有機物は完全に分解して欲しい。我々のところは、湿式（硝酸、塩酸）で分解するが、乾式分解で問題ないものは 500 で焼く。土壌の場合その都度考えてやる必要がある。

Q マイクロウェーブによる分解はどうか。

土壌関係公定法に採用の予定は今のところない。機器が高い。試料が限られコンタミネーション等の問題がある。

マイクロウェーブ法では、分析対象元素により土壌ではいい値が出ないことがある。マイクロウェーブでの分解が、土壌では不十分の場合がある。ただし、Pb は簡単に抽出されるので、Cu や Pb ではいいかもしれない。なお、金属試料にはいいかもしれない。

Q 土壌でフッ酸を使うが、個人的にはこわい。過塩素酸でよいか。

シリカや残渣が残っていると吸着してよくない。Pb の吸着は少ないが、フッ酸で分解すると半分以上含まれるシリカがなくなり、劇的に変化し、結果が良くなるのが期待できる。取扱いに注意しなくてはならないが、固形物を無くすため過塩素酸とフッ酸が必要である。土壌関係で、いろいろの元素を分析するには、フッ酸の使用がよい。

イ 底質試料

フタル酸エステル関係で、サロゲート添加量によって結果に影響が出るか。

サロゲート物質の有無による影響

平成 15 年度 有無

		平均 $\mu\text{g/g}$	CV %
使う	62 %	10.4	31.1
使わない	22 %	10.5	60.0

使った方が室間精度はよい。

平成 14 年度の CV は、30.7 と 39.1 であった。

微量の場合は使った方がよい。一般的には、測定物質と同程度の量添加するのが望ましいが、添加量が少ない場合、GC MS でサロゲートを検出できない。多いとサロゲートの純度により、非 d 体が分析に影響する。今回の調査での添加量と結果をみると 1000ng 未満は室間精度はよくない。目安 1000ng 程度の添加である。

ウ 大気試料

模擬排ガスの NO_x 分析は、PDS 法とイオンクロマト法があり、両方行ったが NO_2 に加え NO_3 のピークもあり、最終的に NO_2 と NO_3 に分けて報告するのか。オゾンと空気酸化による違いはないか。

イオンクロマト法では、 NO_2 -と NO_3 -の両方を分析し、合計して報告することとしていた。模擬排ガス吸収液試料には、 NO_3 の 1 / 3 程度の NO_2 が入っており、PDS 法は NO_2 を NO_3 に酸化した上で、 NO_3 を測定する方法なので分けて報告できない。酸化法による違いはない。

エ 土壌(ダイオキシン類及びコプラナー PCB)

要望だが、ダイオキシン関係でスパイクや前処理法とカラム等細かい解析をして欲しい。わかりました。

(2) それ以外

精度管理について、特にダイオキシン類の分析では、精度管理指針が示されているが、よほどの規模でないと指針どおりの体制は難しい。現状どこまで対応し、どのように問題を解決するか。また、統一精度管理調査について、各機関は位置づけをどう考え、どのように対応しているか。

開催機関より、全環研協議会精度管理部会が行った「環境測定分析の精度管理に係るアンケート調査」の集計結果の抜粋を基に、全体の傾向を紹介した。

平成15年度環境測定分析統一精度管理 ブロック会議（中国・四国支部）における主な質問と回答

- 1 日 時 平成16年2月12日（木）10:30～14:30
- 2 場 所 鳥取県衛生環境研究所 大会議室、テレメーター室
- 3 ディスカッション

（ ） 第1分科会 重金属の分析について

A) 土壌関係 (注 印：地方環境研究所 印：有識者等の意見)

a) 分析上の諸問題について

Q：原子吸光の場合は精度が若干落ちることがあったが、それはなぜか。
フレームで分析を行っているが、フレームレスで悪くなるのは気化がうまくいかないためか。

使う機械のメーカーの精度によるものと、電気加熱の場合、試料をそのまま打った場合、プロファイルが検量線と違うことがある。これをモディファイアで合わせてないといけない。

最初は、3割くらい低い値となっていたが、モディファイアを段々足してプロファイルを合わすと、平均の数字が得られた。温度を上げてピークを合わすと、あまりばらつかないと思っている。

原子吸光のポイントは、注入のところ。オートサンプラーで打った方がいいという説と、熟練した場合は、手で打った方がいいという説がある。チューブとの距離とか、チューブ先端の角度とかも重要である。

粘性のあるものなので、先は垂直に切った方がよい。

45度でもよい。

粘性があるので、加熱注入した方がうまくいく。

その辺いろいろノウハウがある。

もう一つは、信号をピーク高さで取るのか、面積で取るのかがあるが、通常は面積で取るべきではないか。ただし、面積で取る場合、どこからどこまでをピークとして捉えるのかということのが、問題となる場合がある。日立はピーク高さを初期設定している。パーキンエルマーは面積を初期設定している。

本来、原子吸光は、きちんと注入して、標準液と試料液のプロファイルを揃えてやれば、ばらつかないはずである。

本当は、メーカーの言うやり方でやった方がよいだろう。いずれにしても、きちんとした打ち込みと、きちんとしたプロファイルと、適切な信号取り込みをやれば、原子吸光を原理的にみても悪い分析法ではないはず。

Q：ICPで測るときに分解はどの程度まですれば十分か。

原理的に考えても、たとえ有機物は入っていても、プラズマ中に導入された時点で、熱解離、励起、イオン化される訳だから、問題はないはず。

ただし、SSが残っていれば、そこに目的元素が偏在したり、ネブライザーが詰まったりする。有機物と言うよりはSSが問題である。

Q：溶出試験について、1 mol 程度の塩酸で十分溶出すると考えて良いか、分解にもいろいろあるが。

今回は環境省の告示による方法でやったと考えている。

Q：硝酸、過塩素酸分解の分解の見極めが難しいが。

基本的に、ろ過した後のろ液を分解するということは、有機物が存在しているので、それを分解したいということである。一般的にいて、過塩素酸の白煙が出始めたら、ほとんどの有機物の分解はできている。

それが見極めである。一回ろ過したろ液でSSがないのであるから、そんなに分解する必要

はないと考える。

Q：焼却灰等の溶出試験で、Pbなどは妨害があり、希釈することによって、妨害物質を消す方法があるが、希釈しても希釈しても妨害が消えないことがある。
あまり希釈しすぎると今度は感度が取れないし、どうしたら良いか。
その時は、溶媒抽出を使う。キレートディスクを使う方法もある。

Q：酸分解法にもいろいろあり、底質調査法もあるが。
当然、元素によって分解法は変えていかなければならない。
例えば、今回の鉛の分解に関して言えば、JISの中に4パターンぐらいあるが、溶出し、ろ過をした試料なので、原子吸光法やICP、ICP質量分析法で直接測定する限り、そんなに神経質に分解しなければならないものではない。溶媒抽出を行う場合には、きちんと分解する。
Asに関しては硝酸硫酸を入れて分解しなければならない。また、ホウ素はあまり念入りに分解すると、飛んでしまうこともある。
通常考えた、最小限の前処理がポイントになる。

Q：底質調査方法等で、関東ローム層の土を分解するのはどの程度まで分解できたといえるのか。中国四国辺にはあのような土がないので分解の見極めが難しい。
液層の部分の分解ができればよい。
底質調査方法だと、どんどん硝酸を追加していかなければならない。分解液に不要物が沈殿するために、液色が真っ黒になってしまうため、どこまで足して良いかわからないということですね。
ビーカーを傾けて上澄み液の色を見るなどしてはどうか。

Q：廃棄物や土壌を分解していくと、今回は透明なものできた。通常白い沈殿ができることがある。この沈殿により、目的元素がそこに偏在することによって、精度が悪くなることについても心配についてはどうか。
出来ているものがケイ酸であることが明らかなら問題はない。

Q：1 mol/?の塩酸溶出させるために、試料は塩酸溶液となる。一方標準は分解と同じだけの硝酸を入れて調整するが、ICP等のマトリックスの影響を受けやすいものについては問題となるか。
やはり、標準にも同じ濃度の塩酸を入れるべきである。
内標を入れてやれば干渉はキャンセルできるが、マトリックスを揃えるのは、必要である。

Q：関東ローム層をよく統一精度管理で使っているがなぜか。
試料が作成しやすいため、あまり意味はない。ただ、有機物は多い。

Q：関東ローム層の場合は、1 molの塩酸でほとんど溶出すると考えて良いか。
以前やったところ、Pbの場合、フッ酸分解した場合と比べ8～9割程度の結果となっている。ただ、工業的な汚染がある場合は少なくなる可能性がある。一般的な土壌の場合には、鉛は溶出しやすいようだ。
廃棄物の様なものはケイ酸に取り込まれていて出にくい、そのようなものを含む土壌は、値が違ってくる。
鉛は、もともと地球化学的に出来たものは少ないので出やすいのではないか。

Q：遠沈してる過をするときに、やはり目詰まりしないようにするには、なかなか難しいことがある。
一回遠沈して、下の沈殿にはさわらずに、上積みだけピペット等でとれば、そんなに難しくない。

その方法では、垂直方向の濃度分布がどうなっているかが少し気になるが。

Q：今回の調査結果で、ICPの結果が少し平均より小さかったことについて、感度が悪いのはわかるが、メーカーの差とか、導入系により違うと思う。そのあたりはどうか。

バックグラウンドがちゃんとしているのかというのがICPにはあると思う。

補正がどんな方法でされているのか。

もし、バックグラウンドの影響があったとすれば高めに出るはず。

そう見ると、平均値の低い方に出ているので、バックグラウンドの影響ではないと思う。

近接線がうまく分離できていないのではというのも、なさそう。

かなり粘性があったと思うので、導入系のところではICPはあまり内標は使わないので、内標はあまり使いたくない。

その辺がICPの場合あると思う。スペクトル干渉の方は、たぶんプラスの方に出る。

来年度から測定方法を変えるので、その辺クリアできてないとICPを購入したので来年から困ることになる。

ICPでは、鉛は特に感度が悪い。10 ppbまでは測れるかもしれないが、本当に安心なのは0.1 ppm。

(トーチが)横の方を使おうとしているが。

横の方だとスペクトル干渉に気をつけないといけない。

b) 分析結果について

Q：今回の調査結果に、はずれ値があるが、はずれ値の指導をどのようにしているか。

はずれ値に対しては、アンケートを答えてもらうというのを前提にしている。

Q：一度報告したら、後で訂正ができないようなことが書いてあるが、結構計算ミスもあると思うが。

ありますが、それはどこで切るかも問題。要するに2日ならいい、一週間ならいいと言っていたらきりがないのでこの様にしている。計算ミスは、結構ある。

計算ミスに気がつかなかった場合に今後のことがある。指摘してもらった方がよい。

民間と公設でどちらが計算ミスが多いか。

どちらにもある。

() 第2分科会・・・揮発性有機化合物、環境ホルモン類の分析について

A) 大気中VOC分析関係 (注 印：地方環境研究所 印：有識者等の意見)

a) 希釈操作

Q：希釈操作を伴う高濃度試料の場合の操作上の留意点について

説明

(1) 試料の希釈方法及び特徴

シリンジ法、流量比混合法：倍率50～500倍程度の希釈に適しているが、これ以下の倍率の希釈には適さない。

圧希釈法：倍率50倍以下の希釈に適する。

(2) 全般的な留意点

リークチェックとブランクチェックを行うこと。

マスフローメーター等、正常な範囲で正常に作動することをチェックすること。

物質によっては配管等に吸着する場合があるので要注意。

希釈により相対湿度が低くなると回収率が悪化(乾燥ガスを用いると回収率悪化)。

(3) 試料希釈方法

清浄な器具(キャニスター、バイアル瓶等)に前もって清浄な窒素やヘリウムを一定圧入れておき、試料を一定量加える。

注意点は濃度換算を正確に行う必要。器具を用いずに混合する場合、流量の正確な把握ができないおそれがある。

- (4) 希釈のための器具、接続部品（管やジョイント）、希釈気体等
測定対象物質が測定上問題とならない濃度未満で検出される状態又は定量下限値未満の検出状態であることを確認して使用する。クリーンアップを厳密に行う必要。
冷却時に清浄な窒素ガスを吹き込むことができる加温装置を用い、器具を高温で加熱した後使用する。他からの混入を避ける操作を行う必要。
- (5) 高濃度試料を採取した器具
器具内部に試料成分が付着している可能性があることに留意する必要。
清浄な状態まで充分クリーンアップしたことを確認して再使用。
- (6) 高濃度試料を測定した機器
バックグラウンドが測定上問題ないレベルまで戻っていることを確認。
測定上問題ないレベルまで焼きだしてクリーンアップ。
高濃度試料に使用したすべての装置・器具が清浄な状態にクリーンアップされていることの確認が必要。

b) キャニスター採取関係

Q：キャニスターを用いた試料採取を行う場合、誤差要因としてどのようなものが考えられるか（例：マスフローコントローラーからの汚染）？ また、その対策法は？

説明

キャニスターを用いた試料採取を行う場合の誤差要因と対策は以下のとおり。

- (1) キャニスターのリーク
対策：ゼロガスを用い、容器を200 k Pa程度まで加圧、24時間放置後、圧変化が±13 k Pa以内であることを確認する。
- (2) キャニスターの汚染
対策：一般的には、容器を13 Paまで減圧し、100～150 程度に加温、これに加湿ゼロガスを大気圧まで導入する操作を3回以上繰り返し、加湿ゼロガスを充填して測定、ブランク値が目標定量下限値以下であることを確認する。
- (3) 流量制御部及びポンプからの汚染
対策：以下のとおり流量制御部及びポンプの洗浄の上、サンプリング時まで両端を密栓して保管する。
・加湿ゼロガスを試料採取側から連続して通気を行う。
・又は流量調整バルブを開放。試料容器側を密栓し、試料採取側から減圧&加湿ゼロガス導入を繰り返し実施。
- 注意：マスフローコントローラーで接ガス部の材質に高分子を用いているものは、材質によっては吸脱着を起こすものがあるので、確認して使用すること。

Q：ブランク値の高いキャニスターの洗浄法について

説明

通常のキャニスター洗浄器等による洗浄でもブランク値が低くならない場合は、純水で洗浄するとよい。

洗浄方法は以下のとおり。

- シリンジで純水（超純水）を10 ml程度入れる。
 - 密栓をして容器を振り動かし、内壁全体に純水が行きわたるようにする。
 - 80 程度に暖めて約10分間放置する。
 - 80 に加熱したままふたを取り、中の水を捨てる。
 - 80 のオープンで乾燥させる。
- その後、キャニスタークリーナー等で通常の洗浄をする。

Q：キャニスターの耐用年数は？ブランクが下がらないなら交換したほうがよいのか？

何度クリーンアップしても下がらなければ交換。「何年」とはいえないが、測定に使えなくなったら交換。「環境大気には使用不可でも、排出ガス（排出源周辺大気？）なら可能」というふうに使分けで工夫すること等も考えられるのでは。

高濃度試料の測定は実施したことがない。環境大気のみ。同じ地点は同じキャニスターを使用。同上。ブランク値が高くて困ったことはない。

ブランク値が高くなったものは、発生源周辺測定用にしている。

ブランクが高いものは使わない。装置については、高温で焼きだししている。

高濃度試料の測定はない。

ブランク値の高くなったものは廃棄している。

前任より、「SUMMACANのキャニスターを使用していたが、クリーニングが大変だったので、SIRICO CANに変えた。」と聞いているが、SUMMACANを使用している県市の状況は？

特に違いはない。ただ、SIRICO CANは洗浄時に水を打たなくてもよい。

他県市はSIRICO CAN使用とのこと。

B) 底質中フタル酸ジエチルヘキシル分析関係

a) 分析工程別コンタミネーションの分析及びその対策について

Q：昨年もおなじような質問等出たが、当該物質は周りによくあり、コンタミしやすい。用いる水、試薬もフタル酸の入っていない（低濃度のもの）を使うようにしている。

Q：水質測定の場合には、使用器具を250 で加熱できるが、底質測定用の抽出器具には、それができないものがあるが、どうしたらよいか？

Q：バイアルはどうするのか？

Q：Agilent RAAがブランク値が低い。

説明

- ・水質や底質中の環境ホルモン等を分析する際に考えられるコンタミネーションには、以下のようなものが考えられる。

(1) 試料採取時

サンプル瓶やサンプラー内部の洗浄不足による汚染

採取時における作業者の接触による汚染

採取時の埃や雨などの作業環境からの汚染

対策

の対策 実験室での前処理や測定での注意点と同様に、器具の洗浄を丁寧に行うこと。

、の対策 操作の手順を確認し、ミスをしないように注意。無駄な時間を掛けずに手早く作業して外気との接触を短くする。

(2) 試料運搬・保存時：運搬、保管時の環境からの汚染に注意する必要。

泥や埃を避ける。

保冷剤（氷など）からの汚染にも注意。

運搬時に激しく振動させると、泥や埃の他に大気中に含まれる汚染物質の影響が現れる可能性も。

冷蔵庫等での長期間の保管時には、他の保管サンプルに目的物質が高濃度で含まれていないかなども注意。

(3) 前処理時

ア) 抽出、希釈、濃縮、濾過等の操作において使用する器具や溶媒、試薬からの汚染

最も一般的に考えられるコンタミネーションで、使用する器具や試薬に含まれている目的物質による。

対策

器具の洗浄を入念に行い。ガラス器具等では乾燥機による加熱（200 で2時間以上加熱後、清浄な環境で放冷）を行うことが最も大切。

溶媒や試薬は、グレードを目的に合わせ、できる限り未開封のものを使用する。

希釈用の水として、市販のミネラルウォーターの使用も有効。

使用する器具の材質にも注意が必要。

いずれにしても、使用する器具や試薬などは汚染されていないかを常にチェックすることが重要。

イ) 捜査時の作業員や実験室の環境からの汚染

対策

作業工程をよく確認し、ミスを起こさないように注意する。

日常から実験室を清潔にしておく。

前日に高濃度試料を取り扱ったかなどの履歴にも注意を払うことも有効。

前処理での攪拌や振とうなどによる抽出、ガス吹きつけによる揮発濃縮等、作業環境からの汚染を受けやすい行程が多く含まれるので、これらを必要以上に激しく行わない、清浄なドラフト内で行うなどのノウハウを作成する。

(4) 測定時

前処理の終了したサンプルを分析機器で測定する場合に問題となるのは、装置の各部分からのコンタミネーションで、可能性のある部分は、サンプル注入口、カラム、検出器いずれも考えられる。

対策

注入口は、以前高濃度サンプルの測定を行っていた場合、汚染されている可能性が高い。

注入用マイクロシリンジの汚染にも要注意。

セプタムを定期的に新しい物に取り換えること。

カラムは十分に空焼きしてコンディショニングを行うこと。

汚染されていない溶媒を注入して注入部の洗浄を繰り返す。

溶媒のみを注入してコンタミネーションによるピークが検出されないことの確認も必要。

Q：ブランク値の低減についての留意点は

説明

ブランク値が問題となるのは以下のような点。

ア) バックグラウンドレベルが常に高く、S/N比が悪くなって感度が出ない。

対策

使用している溶媒や分析機器の常時汚染。特に抽出や希釈に用いる有機溶媒や水の影響が大きく現れるので、これらの選択と管理を徹底する。

操作中の大気由来の汚染を取り込む可能性があるため、溶媒のみを測定した場合と実際の前処理操作を行う試薬ブランクの場合の結果を比較する。

それぞれの操作について操作のブランクを測定することなどで操作手順のひとつひとつを確認。

イ) 同一試料の複数測定の際に、時々高い値が現れて精度が出ない。

このような再現性のない突発的なブランク変化は、ガラス器具等の汚染や操作時のミスを反映。

対策

器具の洗浄を徹底、操作手順の再確認し、無駄な操作が含まれないように注意する。

同一試料について複数のサンプルを作成し、測定も複数回行う等で異常値として棄却する。

b) サロゲート物質

Q：サロゲート添加と精度との関係はどうか

説明

- ・「サロゲート物質」は、ダイオキシン類等の微量汚染物質の環境分析において、抽出時やクリーンアップ時の目的物質のロスを補正する目的で使用。
- ・目的物質を安定同位体（例：重水素D）でラベルした物質のように、目的物質と化学的性質が類似しており、抽出やクリーンアップの際に分析対象物質と同じ挙動を示すと考えられる物質を使用。
- ・平成15年度調査の底質中のフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの分析での、サロゲート物質の使用の有無と分析結果との関係（次表）より、平均値には差が無かったが、変動係数（CV値）はサロゲート物質を使用した回答で有意に小さく、サロゲート物質の使用によって空間精度の向上が見られた。

平成15年度 フタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル (底質試料)

サロゲート物質	回答数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度		設定値比 (%)
			S.D.($\mu\text{g/g}$)	C V (%)	
1. 使用する	62	10.4	3.22	31.1	
2. 使用しない	22	10.5	6.28	60.0	

平成11年度 フタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル (模擬水質試料...設定値: $5.0\mu\text{g/l}$)

サロゲート物質	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度		設定値比 (%)
			S.D.($\mu\text{g/l}$)	C V (%)	
1. 使用する	59	4.29	1.32	30.7	85.8
2. 使用しない	46	4.50	1.76	39.1	90.0

平成13年度 フタル酸ジ - n - ブチル (模擬水質試料...設定値: $6.0\mu\text{g/l}$)

サロゲート物質	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度		設定値比 (%)
			S.D.($\mu\text{g/l}$)	C V (%)	
1. 使用する	27	5.41	1.43	26.4	90.2
2. 使用しない	73	5.53	1.10	19.8	92.2

平成14年度 フタル酸ジ - n - ブチル (模擬水質試料...設定値: $5.5\mu\text{g/l}$)

サロゲート物質	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度		設定値比 (%)
			S.D.($\mu\text{g/l}$)	C V (%)	
1. 使用する	16	5.03	0.880	17.5	91.5
2. 使用しない	50	5.12	0.606	11.8	93.1

- ・過去の調査(模擬水質試料)では、平成11年度と比較して13、14年度ではC V値が小さくなり、サロゲート化合物の添加の有無による差も小さくなっている。理由としては、これら化合物の分析への習熟度が増したことにより、分析操作に含まれていた誤差要因が減少したためと思われる。
- ・一方、15年度では、試料がこれまでのようなモデル水溶液ではなく、実際の底質であったことから、測定の実験精度が増し、C V値が大きくなっているものと思われる。
- ・このような実際の底質試料のような誤差要因を多く含む試料の分析では、サロゲート添加の効果がはっきりと見えているものと思われる。

Q: 添加するサロゲート量は一般的にどのくらいの量とするのか。

説明

- (1) サロゲート化合物の添加により補正が可能となる分析操作中でのロス
- ア) 試料中の懸濁物や器壁、カラム樹脂などへの吸着による減量
- ・吸着による減量は当該物質の吸着定数に依存。
 - ・高濃度では飽和吸着量となり、高濃度のサロゲート添加の場合には、減少量を見いだせなくなる。
 - ・低濃度では目的物質とサロゲート物質との吸着定数が大きく異なる場合に補正の正確さが失われる。
- イ) 溶媒・固相抽出の際の抽出条件設定のミスによる回収率の低下
- ・水と抽出媒との間の分配平衡定数や分配速度定数に支配される。
- ウ) 操作中の揮散による損失等
- ・揮発性、夾雑物がある場合にはそれへの吸着や可溶化、塩入、塩析などの様々な効果が最終的な揮発量(速度)に影響。問題となるのは、目的物質とサロゲート物質との物理化学的性質が近いかどうかであり、一般的には添加濃度は影響しないと考えられる。
- (2) 分析の実際について
- ・様々な物理化学的性質が目的物質とかけ離れている場合には正しい補正が行えない。
 - ・添加量が低濃度すぎると最終的な機器分析での精度が悪くなり、正確な補正にならない。

- ・高濃度すぎると、飽和吸着などによる減少量の補正が難しい。
- ・目的物質とサロゲート物質の挙動をそろえる観点からはこれらが同程度の濃度が望ましいが、環境試料では目的物質の濃度範囲がサンプル毎に大きく変動するため調整が難しい。
以上を踏まえ、サロゲート物質は目的物質の重水素置換体等、物理化学的性質が目的物質に非常に近いものを利用し、測定しやすい濃度になるような量を加えることが現実的。
ただし、重水素置換体の純度は90数%程度であり、重水素置換していない化合物（つまり目的物質自身）も若干は含まれている可能性もあるので、大過剰に添加するのは避けるべき。

Q：サロゲートの回収率が低い。何回操作しても60%しかでない。対象物質は100%だったが。なぜか？GPCカラムの検出器に入るところで目詰まりする

北海道衛環研の報告（「食品中のフタル酸エステル分析」）では、バターや豚肉の試料でサロゲート回収率が40%だった。サロゲート添加量が低い場合に起こり、普通は出るがサロゲート添加量は？

そんなに低くない。

目詰まりするのであれば、カラムでつまるのでは？なぜ検出器で詰まるのか判らないが、GPC試料は濾過してあるか？

していない。

フィルター濾過したほうがよい。

C) 精度管理調査方法関係

a) 対象試料について

Q：一般的に精度管理調査を行う場合の共通試料として、高濃度試料と低濃度試料があるが、その（実施する）長所・短所は？

説明

(1) 低濃度試料

ア) 一般的特徴

- ・装置の検出限界の10倍以上になるまで器具等洗浄を要する。
- ・分解・濃縮操作を伴うことも多い。
- ・結果のバラツキが大きい。
- ・ヒストグラムが台形状となり、中央値と平均値とが分かれる。

イ) 短所：多大な労力の割には統計的解析ができない場合が多い。

ウ) 長所：低濃度試料を分析しなければならないものもあり、実施する必要。

(2) 高濃度試料

- ・試料液等の希釈による誤差が大きいですが、低濃度のものよりも誤差が入る要因は少ないので、分析が容易でよい結果が出て差が小さい。統計的解析はしやすい。
- ・「やる意義があるのか？」という面もある。

調整試料（模擬試料）では、極端に低濃度、高濃度を避けているが、一般的に定量下限の10倍程度で実施するようにしている。一般試料については測定してみないと判らない。

b) 分析方法・回数等について

Q：分析方法及び分析回数を指定する場合と指定しない場合があるが、その長所・短所は？

説明

(1) 分析方法等について

- ・分析法については、公定法（ない場合には環境省マニュアル等）を推奨するようにしている。
- ・同一試料を同一方法で分析してバラツキ等を見る目的がある。
- ・無機物質については参加機関数が多いので統計的解析ができるが、有機物質（ダイオキシン類等）は参加機関数が少ないので統計的解析が困難であることも多い。

(2) 分析回数の指定等について

- ・基本項目については3回分析で室内精度を管理している。
- ・室内精度と室間精度の関係を検討しているが、室内精度がよいと室間精度も良くなる傾向。

D) 排ガス吸収液中硫酸化物・窒素酸化物分析関係

Q：分析方法等について

説明

SO_x：イオンクロマトグラフ法、比濁法、沈殿滴定法(アルセナゾ) 中和滴定法があるが、比濁法の精度がやや悪かった。

NO_x：イオンクロマトグラフ法、Zn - NEDA法、PDS法があるが、精度はPDS法 > Zn - NEDA法 > イオンクロマトグラフ法。

平成15年度環境測定分析統一管理調査ブロック会議における主な質問と回答
九州・沖縄支部

1 日時 平成16年2月5日(木) 13:00~16:45

2 場所 沖縄県庁4階 第1・第2会議室

3 ディスカッション

(1) 大気試料分析について

Q. 模擬大気試料の濃度について、前年度は環境基準に近い濃度であった。分析する側の立場からは、今回のように実際の環境試料に近い濃度設定が望ましいと思われる。ご意見を伺いたい。

A. 前年度は、配付試料中の成分の安定性が不安であったため、高濃度となった。今年度は、0.2ppb以上の濃度であれば、キャニスタ内で3ヶ月間の安定性を確認できたため、実際の環境試料に近い濃度設定の試料を配布することができた。

配付試料は、実際の環境試料に近い濃度設定が望ましいと考える。

Q. 指針値の設定されたアクリロニトリル、塩化ビニルモノマーを、分析対象項目に追加してほしい。また、平成17年度の分析対象項目はどのようなものになるのか？

A. 本会議で別添資料として、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー等の指針値に関する資料(中央環境審議会「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について(第七次答申)について」(お知らせ))を配布してある。詳細は、環境省に確認してほしい。平成17年度の分析対象項目は、現在は未定である。環境基準や指針値、行政ニーズ等を考慮し、検討委員会において、平成17年度始めに決定する。

Q. 塩化ビニルモノマーの分析において、問題点をもっていないか？ 測定する際に注意している点には、どのようなものがあるか？

A. 問題点はあるかも知れないが、環境中の濃度が指針値に比較して低く、指針値をクリアしているため、あまり気にしていないのが実状である。統一精度管理調査によって、分析値の信頼性を確認したいので、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマーを測定対象項目に追加してほしい。

ブランク値を低減すること、検量線作成時に実験室の室温に配慮すること等に注意して、測定している。

Q. 大気試料では、室間精度が比較的小さい。内標準法と絶対検量線法で、分析値の室間精度に差はみられているのか？ 差がみられないならば、絶対検量線法でも問題がないのではないか？

A. ベンゼンの例では、内標準法(91機関)、絶対検量線法(12機関)が採用している。室間精度は、内標準法が小さい。内標準法を推奨する。

(2) 底質・土壌試料について

Q. 土壌試料(鉛)分析において、電気加熱原子吸光法を採用した場合、測定値の再現性

が見られないのはなぜか。

ICP質量分析法で、2つの質量数(206、208)の測定値が一致しない場合、どの質量数を採用したら良いか。

A. 理由について、

1. 機械において、温度プログラム(乾燥、灰化、原子化)のコントロールを測定毎に再現するのは難しい。
2. 塩化物が多いと塩化鉛を形成し、灰化温度500では飛んでしまいやすい。そのため、パラジウムを添加する必要がある。
3. グラファイトチューブへの試料注入の仕方が、測定毎に様々である。

- 基本的に2つの質量数で測定値はほぼ一致するはずだが、質問のような場合、存在量が多い質量数の方を採用する。なお、同じ質量数にピークが存在するか一覧表で確認する必要がある。

Q. 4つの分析方法のうち、ICP発光分光法の平均値が低いのはなぜか。

A. 理由について、

ICPは条件設定が難しい。

今回の試料は、Ca、Na、Al、Feなどの含有量が多く、そのマトリクス妨害が考えられるため、鉛のみのスペクトルと試料を比較する必要がある。

Q. 使用する酸の選択について、注意することはあるか。

A. なるべく塩酸(塩化物を形成する)を使用せず、硝酸酸性で前処理を行う。

Q. 土壌試料から1N塩酸抽出し、硝酸分解で前処理を行った時、半透明のゼリー状のものが沈殿したのが、その成分は何であるか。

鉄の干渉、除鉄方法について。

A. シリカ(ケイ素)である。

シリカは、土壌中に40%ほど含有しており、強酸溶液中では沈殿するため、ろ過で分離できれば問題ない。

鉄の干渉が考えられる場合は、ICP発光分光分析装置で含有量を確認すれば良い。

もし、鉄の含有量が多い場合は、溶媒抽出すれば、鉄干渉を無視できるレベルまで抑えられる。

Q. 底質試料(フタル酸ジエチルヘキシル)分析について、他の参加機関では、どのタイプのカラムでクリーンアップしているのか。

検量線について、2次曲線での報告例はあるのか。

A. GPC(12件)、含水フロリジル(42件)、シリカゲル(2件)、実施していない(25件)であった。結果としては、GPCが精度良く測定されていた。

2次曲線で報告している機関もあるが、試料の採取量を検討し、検量線は1次式で作成するのが原則である。

(3) ダイオキシン類分析について

Q . 抽出操作は、ほとんどが公定法であるソックスレー抽出である。ASE を採用したのは、多くが公的機関であると思われる。ASE は、条件により抽出効率に違いがみられると思う。今後、ASE が公定法に採用される予定はあるのか？

A . 公定法に採用されるかどうかという情報は、持ち合わせていないため、この場ではコメントできない。

JIS の関係等で、民間機関は、ソックスレー抽出を採用している。溶媒はトルエンが用いられている。ASE は、いくつかの公的機関で採用されている。溶媒にアセトンを使用したものもあり、高い値を示し、外れ値になっているものもある。ASE の抽出効率が、ソックスレー抽出に比較して、良いためであると思われる。ただし、ASE の方が実際に含まれている濃度に近いのかも知れない。

Q . カラムの選択を工夫し、別異性体を単離した場合と、別異性体を分離できない場合、室間精度に差が生じるとと思われる。また、ソックスレー抽出と ASE の抽出効率の差等によっても、室間精度に差がみられる。このように、ダイオキシン類分析では、機関毎に報告値に差が出やすい。調査結果が公表された場合、行政立入検査等の行政指導や行政処分を実施するときに、不都合が生じる恐れがある。結果の公表には、配慮願いたい。

A . 報告値の平均値が、必ずしも真値に近いというわけではない。最頻値の方が真値に近いと思われる場合も見受けられる。調査結果の解析には、注意が必要である。