

平成18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）における主な質問と回答

1. 日時：平成18年度8月30日（水）13:30～16:00

2. 場所：さいかくホール（大阪府文化情報センター）

3. ディスカッション

（座）：座長、（参）：参加者、（助）：助言者又は有識者

重金属類

・ホウ素のICP発光分析におけるメモリー効果について

（参）今回の調査では、ICP発光分析でホウ素を分析したが高めの値で報告をした。これはメモリー効果が残っているうちに測定ものと考えているが、短時間でメモリー効果無くす良い方法があれば教えていただきたい。

（参）ICP-MSで分析しているが、同様にメモリー効果がある。高い濃度を測った後は水を流し、値が下がったことを確認してから次の分析にかかるようにしている。

（助）マンニトールという有機物を流すとホウ素がくっついて、剥がれやすくなるという報告があるが、私が試してみたところではあまり実感できなかったので、お勧めはしない。やはりブランクが下がるまで待つという方法しかないと思う。また、高い濃度のものは入れないということを徹底する以外無いのでは。

（参）先程の講演でICP発光よりICP-MSの方がメモリー効果は出にくい、という話があったが、それは機種等によってメモリー効果の出方に違いあるという事なのか。

（助）ICP発光は、ICP-MSよりメモリー効果が気になることが多いという意味。機種によって差があるということでは無いと思う。スプレーチャンパー等を石英やプラスチックの物に変えることが出来れば、少し改善する可能性があるので、試されてみてはどうか。

・亜鉛の報告下限値について

（参）来年度4月から亜鉛の報告下限値が1ppbになるが、環境中に多くある物質なので、この値まで測定するのは難しいが、どの様にされているかお聞きしたい。

（参）分析に使う器具類は直前に水洗してから使うようにして雰囲気や容器からの汚染を防ぐようにしている。

（助）容器の保存については、乾燥するとどうしても雰囲気による汚染を受けるので、避けたほうが良い。硝酸に浸けた後精製水で洗い、薄い酸で満たしたまま現地に運び、採水する水で共洗いしてから使うというのが、一番汚染が少なくて良い。

芳香族化合物

・測定結果のばらつきについて

(参) 水質試料の B(a)P を測定した。ヒストグラム等見ても、ばらつきが大きいように思うが、ばらつきの理由がよく分からない。

(助) 有機物の分析では CV 値 20~30% というのは、特にばらつきの大きい分析方法だとは思わない。今回は 2 年目でもあり、試料濃度を低めに設定した。今回 CV 値が前回より高めになっているのはそのためではないか。

有機物分析は抽出操作やクリーンアップ操作など前処理工程が多く、各段階での損失や汚染が発生するので、重金属などの分析と比較すると CV 値は高めになる。

また、4-ニトロトルエンの分析で、検量線の低濃度側で試料を定量した場合に、特に成績が悪かった。適切な濃度の検量線で定量することが重要だと考える。

揮発性有機化合物

・分析機器更新について

(参) 毎年予算が厳しく、分析機器の更新・リースもままならない。有害物質モニタリングが始まった当初に購入した機器を 10 年間使っているが、古くなり、修理も出来ないほどである。他機関ではどの様にされているのか現状を教えて欲しい。

(座) 事前に各機関にアンケートした回答では、大気汚染防止法が改正されたのが、平成 8 年だったので、平成 7~10 年位に分析機器を導入し、今もそのまま使い続けているという機関がほとんど。最近では、和歌山県さんが平成 15 年度に新しい機器を導入されている。大阪府は、平成 9 年に 5 年間のリース契約で機器を導入した後、平成 14 年に機器更新で 7 年間のリース契約を行った。

(助) 法改正により有害物質モニタリングを始めるにあたり、以前からあった GC/MS に濃縮装置を購入して後付したが、濃縮装置が壊れたので、平成 15 年度に GCMS と濃縮装置を新たに購入した。古い GC/MS も現役で使っているが、メーカーの部品提供期間も終わり、今後はどうすればよいかと考えている。

(座) 昨日の調査結果説明会で、VOC の分析についてカラム温度を何度から上げて測定しているかという質問が出ていたが、1,3-ブタジエンなどは昇温条件により分離状況が違ってくる場合が考えられる。それに対応できるように機器を整備するとなると、予算も必要であり、そういう意味でも機器更新や機種についての質問をされたと思う。

ダイオキシン類

・新 JIS への対応状況及び実施における問題点について

(参) 最近 JIS が改正されたが、他府県で実際どのように対応されているのかお聞きしたい。一番問題なのが、クリーンアップスパイクの添加位置で、あと検量線のばらつきが 10% になったことや、報告書に分離できない異性体を明記することになるなどの変更点がある。異性体については、カラ

ムを変えることにより、全てのピークを単離している。検量線については、なるべく RRF 値が 1 になるように調整を行っているが、測定時にはばらついてしまう。クリーンアップスパイクについては、水質試料の回収率が低下した。みなさんの対応をお聞きしたい。

(参) クリーンアップスパイクは、JIS が変更となって試料水に添加し、ろ過後、固相ディスクで抽出している。クリーンアップスパイクの回収率は問題のない程度である。固相ディスクの破過実験を、実際の河川水を用いて行った。3 ~ 10 L の河川水にクリーンアップスパイクを添加し、固相ディスクで抽出を行い、回収率を求めたが、十分に回収できていた。

(参) ガロン瓶 8 本に 200pg のクリーンアップスパイクを均等量添加している。2M 塩酸を入れるとフミン酸による破過が防げるとの情報があるが、確かではない。固相ディスクは、水分除去の可能なソックスレーを使用している。クリーンアップスパイクの回収率は 70-90% 程度である。

その他 アスベスト

・アスベストの測定精度管理手法について

(兵庫県からの問題提起プレゼンテーション) アスベストについて、昨年問題が明らかになってから全国の自治体で測定が始まったが、民間業者を含めて様々な誤測定が発覚している。

アスベスト計数における誤差要因の第一は「判定基準の違い」である。幾何学的定義に基づいて判定することになっているはずだが、熟練度が上がると、形態的な特徴からアスベストで無いと分かる繊維は数から外してしまうようになる。すると幾何学的判定のみに基づいて計数した場合とずれが生じる。

また、初歩的な要因では「顕微鏡の調整」が出来ていない場合、顕微鏡のメーカーによる「像のコントラストの違い」、作業環境など濃度が高い場合には「スライド上の繊維密度の違い」、また、「計数視野面積の違い」、これは、環境省のマニュアルでは顕微鏡を覗いて見えた視野全部を計数することになっているが、それよりも狭い視野で計数すると精度が上がるということが知られている。あとは、「Human factor (視力・注意深さ・判定基準の遵守など)」である。

海外では同じサンプルを複数人で見ることにより、クロスチェックをし、計数精度を高めるという試みが 1970 年代から行われていたが、日本では殆ど行われてこなかった。以前に作業環境測定協会が分析業者を対象としてクロスチェックをした際に用いた試料は手で描いた絵を使い判定基準をきちんと守れているかどうかを見るというものであったが、この方法では無理がある。アスベストの場合、適当に試料を作って計数するのも難しい。そもそも真値が無いし、他の物質のように設定濃度も無い。

何か良いクロスチェックの方法はないかと探していたところ、AHA (アメリカ労働安全衛生委員会) でアスベストのクロスチェックをするプログラムを行っているという事をニュースで知り、日本からでも参加できるのかと問い合わせると、OK の返事が来た。そしてこの 4 月にサンプルが送られてきた。そのサンプルは、電子顕微鏡用の銅メッシュ (直径 100 μm の穴が開いている) をフィルターの上に重ね、それぞれの穴を座標で示す事により、何度でも全く同じ視野を見られるようにした物である。(400 倍での顕微鏡視野は直径 100 μm) また、このサンプルは、それぞれの穴に

含まれているアスベスト繊維の数が Consensus Standard (合意基準)として決められている。Consensus Standard とは、このサンプルを検鏡の熟練者 6~7 人で計数し、それぞれの結果に大きな差が無いことを確認し、その値を採用したものである。作業者はこのサンプルを計数し、Consensus Standard の値と比較することで、スコアが出され、点数付け出来るようになっていて、60 点以上ならば熟練者ということになる。これを用いて、9 月からクロスチェックをしてみようということになっていて、他機関にも参加を呼びかけ、いくつかの機関からは参加の返事を頂いている。結果は何らかの形で皆さんにも公表したいと考えている。

(参) 大量の検体を処理しなければならないので、8 人で検鏡にあたっており、精度管理が必須である。同じ試料を同時に複数人で見て、アスベスト繊維としてカウントする・しないを確認するなど、内精度を上げるための努力はしている。また、環境測定について一部外部委託に出しているが、同じ試料を委託先とクロスチェックしても値が合わないなど、外部精度管理も難しい。どの自治体でも同じ悩みを抱えていると思う。兵庫県さんの呼びかけに応じ精度管理に参加することになっている。今後もアスベストの精度管理手法を確立できるよう努力していきたいと考えている。また、これは公的機関だけでなく、民間機関も含めての大きな問題であるので、環境省の方でも、精度管理手法の検討やクロスチェックの実施をお願いしたい。

(助) 環境省の精度管理調査はこれまでの経緯としても、基本的には、ニーズが出てくれば対応していかなければならないということであるが、アスベストに関してはかなり難しいのではないかと感じている。クロスチェックの意義としては、採取から計測までの一貫した技術を向上させるという目的で見ていくということだが、アスベストの場合、統一してできる方法がまだ無いという感じを持っている。アスベストにおける均一試料というのは一体何になるのか、ということになると思う。例えば、大気関係の試料だと、キャニスターの中に入れた標準的な試料を測定するという手法を使っている。アスベストのクロスチェックでもカウントの部分だけを行うというのも、一つの方法であるとは思うけれど、知見のある方にもう少し聞いてから進めるべきかと思う。

(座) この場の意見も参考にして頂いて、ご検討頂きたい。