

平成17年度環境測定分析統一精度管理
ブロック会議（関東・甲信・静）における主な質問と回答

1. 日時 : 平成17年8月2日(火)

2. 場所 : 大宮ソニックシティ803会議室

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

(座)

他の国でもこのような地方試験研究機関や民間の試験研究機関を交えた精度管理調査は行っているのか。

(助)

他国の状況ははっきりわからないが、こんな規模(参加機関数)は聞いたことがない。日本(環境省)では30年前から精度管理を行っていた。

(参)

精度管理調査結果を次に活かす方法として、米国のように標準試料として販売することは考えていないか。

(助)

ビジネスとして提供できるほど、試料の確保がまだできていない。また、標準値等の設定は難しい。

(参)

鉛・カドミウム・砒素の分析において、前処理と分析とどちらの精度をみたいのか。分析機器は各機関で癖があるので、値の違いが前処理によるものか分析器によるものか、わかりにくい。前処理をみたいのであれば、地環研で前処理した試料を民間分析機関で一括して分析する。また、分析をみたいのであれば前処理した試料を送ってもらった方がよいのではないか。

(助)

この調査では、前処理から最後の測定までの分析操作全体をみている(実態を調べている)。ばらつきが出たとき、その原因がどこにあるかは興味がある。機器で値がそれほど変わるものか。

なお、高度解析では、パーツごとでどこに原因があるかをみることはあまりない。

(座)

結果をまとめるに当たり、地環研と民間分析機関で結果に違いがあったか。

(助)

分析のばらつきについては、よく似ており、大きくは変わらない結果となっている。結果

については、報告書（資料編）に項目ごとに記載している。

（座）

これから事前に提出いただいた質問について、説明をお願いしたい。

（参）

試料の発送日を連絡してもらえないか。当所では試料を事務職員が受け取るため、その後、研究員の手に渡るまでの間の管理に不安がある。

（助）

発送先が500を超えるため、現状では詳細な日程までは連絡できない。大まかな発送予定時期は今までも知らせている。また、必要な試料は冷蔵状態で配達しており、3月程度の安定性はあり、多少置いておいても分析には影響ない試料としている。

（参）

環境省の化学物質環境実態調査で行っているように、試料の濃度を変えたものを送ってもらえないか。

そうすれば、値がばらついたとき、それが前処理によるものなのか分析機器によるものかなどの予測ができる。実際は、環境省化学物質環境実態調査と違って参加機関が多くて難しいかもしれないが、いかがなものか。

（助）

実際問題として、参加機関が多く、各種のオーダーに対応しきれない。

試料については本調査の部会でどのくらいの濃度にするか考えている。基準値を見ながら超えるところはないだろうということを前提に値を決めている。また、最初の年度に実施した調査結果を踏まえて、翌年度にも調査（追跡調査）を行っている。追跡調査では、濃度を変える、分析方法を限定する等、工夫している。

（参）

水質と底質中の有機スズの分析について、上流部の河川水や表流水試料の添加回収実験で思っていたよりも数値が高く出る。表流水に有機スズの標準を添加せずにグリニヤ試薬を添加し測定すると、出るはずのないピークが出る。そのため、検出限界値を求める操作を行わないと正確なデータが出せない。当方ではプロピルマグネシウムブロミドを添加し誘導体化している。どのような工程、操作に問題があるのか不明。よい代替法や試薬があれば教えてほしい。

（座）

どなたか、経験している方はいないか。参考意見を伺いたい。

（参）

当方では5～6年前の検査でテトラメチルホウ酸ナトリウムを使ってできた記憶がある。ただ、トリブチルとトリフェニルであり、ジブチルやジフェニルではなかった。ビニール手袋からもトリブチルが出るとの話もある。だからといって、素手でやっていいのかということそれも微妙なところである。北九州市で開発した方法だと記憶している。

(座)

続いて、事前に提出いただいた質問について、説明をお願いしたい。

(参)

当所では、ダイオキシンの分析カラムとしてCP-SIL88を使っている。BPX-DXNを使ったことはないが、分析カラムの違いによる分析結果の比較はされたのか。

SP-2331(又はCP-SIL88)では、1,2,3,7,8-PeCDFと1,2,3,4,7,8-HxCDFが2378体以外の異性体が共溶出すると言われている。また、BPX-DXN、RH-12msを用いた方法では、個別の異性体として数値化されることになっていることから、共溶出する異性体の存在量で数値が変化するのではないか。

(助)

試料により異なるが、使用する分析カラムによって数値は変わってくるものと考えられる。ばらつきがあるので、数値からみて、SP-2331又はCP-SIL88では少し高めくらいしか言えない。今回調査でのデータ(1,2,3,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF)があるので、参考としてほしい。

1,2,3,7,8-PeCDF分析での分離カラムと分析結果

カラム	回答数	平均値	S D	C V %	最小値	最大値	中央値
SP2331	129	16.1	2.63	16.3	6.0	23	16
DPX-DXN	19	11.0	2.36	21.5	6.8	17	11
CP-Si l 88	13	15.7	2.25	14.3	11	18	16
DB5(MS)	10	11.1	1.44	13.0	9.0	13	11.5
BPX5	3	10.6	2.42	22.9	7.8	12	12
DB17	1	17	-	-	-	-	-

1,2,3,4,7,8-HxCDFでの分離カラムと分析結果

カラム	回答数	平均値	S D	C V %	最小値	最大値	中央値
SP2331	129	25.2	3.75	14.9	12	37	25
DPX-DXN	19	22.6	3.58	15.9	14	27	23
CP-Si l 88	13	24.3	3.15	12.9	18	29	24
DB5(MS)	10	23.8	2.61	10.9	20	28	24
BPX5	3	21.3	6.35	29.8	14	25	25
DB17	1	21	-	-	-	-	-

(注)HxCDFの分析に使用したカラムが2種類となっていた場合には、4~6塩素化物対応のカラムとして、集計・解析を行った(6塩素化物や6~8塩素化物対応のカラムは、1,2,3,7,8,9-HxCDF対応のカラムと想定した)

(参)

試料のソックスレー抽出方法(抽出時間とディーンスターク型と通常型での分析値の比較)として、抽出時間の条件でも違いが出るのではないのか。

(助)

この調査ではソックスレー抽出方法に関するディーンスターク型と通常型に区別した回答を得ていないため、わからない。しかし、あまり大きな差でなく、問題にはならない程度の差だと思われる。

(座)

他機関の方のご意見はいかがか。

(参)

当所ではディーンスタークは使っていない。排ガスの場合、ろ過するとき水分が取り切れてないようで心配であり、本来であればディーンスターク型を使った方がよいとは思っているが、現在は未対応である。

(参)

ダイオキシンについては、標準溶液アンプルの開封からの期間が長いと分析値に影響を与えることが言われているが、フタル酸ジエチルヘキシルの保存期間と分析結果について考察されたか(13Cラベル化体は高価であり、使用量は少ないために、かなり長い間使用する可能性がある。したがって、それらの溶液の保存状態で、貯蔵している周辺環境からネイティブのフタル酸ジエチルヘキシルの汚染が考えられ、分析結果に上乘せされる可能性がある)。

(助)

内標準やサロゲートの開封後の期間と分析結果との関係については、今回の調査では報告を求めているので考察していない。ただし、一般論として次のようなことは言えると思われる。

内標準やサロゲートとして使用しているラベル化合物は高価なため、開封して使用した後も保存して継続使用することが一般的である。瓶の開封と試料の採取を繰り返すことで少しずつコンタミが起こることは免れない。しかし、サロゲートや内標準として添加する試料の絶対量は実際の目的物質と較べて著しく高濃度であることは考えられないので、そのラベル化試料に僅かにコンタミがあったとしても実際の目的物質への影響はそれほど大きくなるものと考えられる。勿論、ブランクの値をきちんと確認し、使用可能であるかどうかを正確に判断することは大切なことである。

(参)

フタル酸ジエチルヘキシルのクリーンアップについてシリカゲルを用いた実施例が少なく、低い分析結果が出たと書いてあるが、本来であれば、サロゲート法での実施と同じ分析結果が出るのではないか。

(助)

本来、サロゲートは抽出時やクリーンアップ時の対象物質のロスを補正する目的で添加

される物質であり、対象物質の安定同位体ラベル化合物を用いる場合が多く、この質問にもあるとおり化学的な挙動は変わらない。今回の調査ではクリーンアップにシリカゲルカラムを選択した機関は3機関のみ(うち、サロゲートを使用していたのは2機関)であったため、結果の統計処理上、分析値が低くバラツキも大きくなったと思われる。詳細を議論するためにはサンプル数を増やして再度調査を行う必要があると考える。

(座)

フィードバックとしての現地調査について、多くても少なくとも困ると言うことであったが、現状はどのくらい行っているか。

(助)

外れ値のアンケートの最後に 印があれば連絡を取るようになっている。2～3時間の調査をし、わかる範囲でコメントをしている。無料で行っている。昨年度は2機関から要望があり、実施した。

(助)

年度末に先生にどれだけ時間を取ってもらうかが問題。また、調査をするのであれば、原因がわかったときは、それを直すことが重要である。

(座)

その他、最後に何かご意見はないか。

(参)(精度管理部会)

平成15年度に試験的に行っていた精度管理部会のメーリングリストを今年度から活用したいと動き始めた(EICネット内)。現在、メーリングリストを作成中なので、是非参加をお願いしたい。