

平成17年度環境測定分析統一精度管理
ブロック会議（中国・四国）における主な質問と回答

1. 日時 : 平成17年7月6日(水)

2. 場所 : 広島県健康福祉センター中研修室

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

・廃棄物試料（重金属類：カドミウム、鉛及び砒素）について

(座)

まず、廃棄物試料（重金属類：カドミウム、鉛及び砒素）にテーマを絞ってディスカッションする。

(参)

実際に業務として分析は行っていないが、精度管理の項目として技術レベルの維持を目的に実施した。

塩酸、硝酸で抽出した残さをろ過したろ液が黒い溶液になっていたが、更に硝酸、過塩素酸等で分解する必要があるのか。そのままの状態でも ICP/MS に導入しても良いか。

(助)

色がついているということは、有機物は分解していない。できるだけ色が無い状態（淡黄色、無色）を目標にする。

ICP/MS だから夾雑物があっても大丈夫という考え方は危険である。ICP/MS に夾雑物が入りダメになる可能性もある。高感度な装置で分析する試料は、できるだけ夾雑物を除いてシンプルな溶液にすることが重要。

(参)

現在、実際の業務として廃棄物試料の分析は行っていない。

溶媒抽出、フレイム原子吸光法で分析した。

今回の試料は下水汚泥の焼却残さということで強熱減量が0.8%程度と低く、ほとんど有機物は残っていないだろうと思っていたが、分解していく過程で色が残り完全に分解しきれないようにみえた。コニカルビーカーの上に時計皿を載せ半日～1日かけて還流してもなかなかきれいにならなかった。鉄が入っていると考え除鉄操作を行ったが、着色物質は溶媒層へ移りきらず、鉄以外の物質ではなかったかと思っている。今回の試料の主成分の分析をやられていたら、鉄の濃度などを教えてもらいたい。

(助)

主成分の分析はしていないが、鉄はかなり入っている。

(参)

廃棄物試料は分析を行っていない。同様の方法を用いる底質はルーチンでは分析していないが、アウトソ - シング先とのクロスチェックとして実施している。

鉛・カドミウムの分析は過塩素酸処理後ろ過したとき、ある程度の有機物の分解はできていた。その後 DDTc・酢酸ブチル層に抽出し、さらに酢酸ブチル層より、1.2 規定硝酸液層に逆抽出して、電気加熱原子吸光法で測定した。室内精度はカドミウム 4 . 2 %、鉛が 4 . 7 %。

砒素は、予備還元による化カリウムだけでなく、5 % よう化カリウム - アスコルビン酸を使った。これらの方法でよいか。

(助)

その方法で問題ない。今のマニュアルには詳細まで記載されていないので、事前によく調べ、予備実験した上で取りかかることが必要である。公定法からはずれた方法で分析する場合には、それなりの確認がないといけないことを認識する必要がある。

(参)

廃棄物はルーチンで分析している。

カドミウム、鉛は I C P / M S で、砒素は原子吸光で分析した。今回の試料は割と有機物が少なかったが、廃棄物では有機物が少ないことはまれ。プラスチックの中に含まれる鉛、カドミウムを調べる場合、良い分解方法があれば教示願いたい。

(助)

硝酸、過塩素酸を使うしか方法はない。できるだけ細かく砕いておいて硝酸、過塩素酸でゆっくりした条件で分解していく。急激な反応は爆発の危険性もあるので止めること。なお、無機物はフッ酸で分解する。

(参)

砒素の分解の際、硫酸、硝酸、過塩素酸を使うことがあるが、硝酸が残っていないことを確認する方法があれば教示願いたい。

(助)

硝酸ガスが出たことを試薬の発色で判定する方法がある。

通常は、最終的に硫酸白煙を検出することで確認する。硝酸の褐色ガスが出て、次に過塩素酸の白っぽいガスが出て、最後に濃い白い(さらに白い)硫酸ガスが出る。過塩素酸のガスとは明らかに違うので区別できる。

・模擬ガス試料(臭気指数)について

(座長)

模擬ガス試料(臭気指数)に移りたい。

(参)

年に数件、依頼検査を実施している。

パネルは公的機関の職員だけで行った。経験が浅いこと、年齢構成が高い。結果はそれなりであった。

(参)

送られてきたプッシュ缶の容量が少なく、予備試験ができなかったがいい値が出た。パネルは職員が対応した。特に問題はなかった。

当市では臭気指数による規制をしており、その測定は外部委託である。

・底質試料(フタル酸ジエチルヘキシル)について

(座長)

底質試料(フタル酸ジエチルヘキシル)に移りたい。

(参)

ブランク値がかなり高くなった。ブランクと試料の比率が0.2近く。ブランク値を低減させる方法があれば教示願いたい。

(助)

ブランク値の低減のためには、器具、試薬、環境から入るものを可能な限り抑えていかないといけない。対象物質が身の回りにある物質に入っているものであり、防ぐのは難しい。経験を積んできちんとした操作をすれば次第に低く抑えることができるようになると思う。試料の値が平均値より低い場合、ブランクに埋もれて見えないのか、あるいは抽出の時の手順などにより100%回収されていない等の理由が考えられる。

抽出の際、雑にやれば大気中の汚染物資を引っ張り込むこともある。いろんな条件でやってみて、自分なりのノウハウをつかむことが大切。他の機関よりノウハウを入れることもよい。

(参)

経験なし。最初ブランク値が高く出たが、経験者の助言をもらい低く抑えることができた。

GC/MSの特徴かもしれないが、スタンダードのサロゲートの面積に比べ試料に添加したサロゲートの面積がかなり高くでたが原因が分かれば教示願いたい。クリーンアップの方法等何か問題があるか。

(助)

標準に入れているものは既知の量が100%打ち込まれるが、試料はアセトニトリルで抽出するところに入れているので、濃縮、クリーンナップをかけるところ等で必ず減っていくものなので、検量線用に入れたサロゲートの面積と試料のサロゲートの面積が同じでないのはある意味当たり前である。

試料が高いとか、1/10から1/100と低いなどかけ離れている場合には、操作を間違えていないか確認が必要である。

・土壤試料（ダイオキシン類及びコプラナーPCB）について

（座長）

土壤試料（ダイオキシン類及びコプラナーPCB）に移りたい。

（参）

公定法（ソックスレーで16時間以上抽出）による方法で行った。公定法以外の方法でも測定したが報告はしなかった。

ダイオキシン類は17年度から事業がなくなったので実施する機会はない。

（参）

6塩素のフラン1,2,3,7,8,9とコプラナーPCBの5塩素の#123についてピークが重なって出てくるケースがあった。クリーンアップ操作自体に問題があるのか、GC/MSの条件に問題があるのか、キャピラリカラムの問題なのか教示願いたい。

（助）

基本的には、前処理等の問題ではなく、GC/MSの測定側での問題となっている例が多いです。フランは肩にピークがでる。違うカラムでフランだけ確認する方法もある。#123は近接しており、それなりに分かれるが、アサインを間違える人がいる。

（参）

昨年度の調査では低めのデータが出た。ソックスレー抽出の際、温度が低いことが考えられたので、今年度はソックスレー抽出の際にアルミ箔で覆って実施したらそれなりのデータが出た。

アルミ箔で覆うことが温度管理に役立っているか。石英円筒ろ紙を使っているが、洗浄後の乾燥過程でPCBを拾っているのでブランクが高くなる。よい乾燥方法があれば教示願いたい。

（助）

抽出温度はかなり重要と言われているが、光分解も言われており、データはなくいろいろな要因がある。（今回のデータを見る限り抽出の条件で大きく変わっているとは思えない。）

ろ紙については、PCBはかなりブランクが出る。質問のことはあまり聞いたことがない。焼くのは得策でなく、手間もかかり時間もかかるが洗うのみである。

（参）

1,2,3,7,8,9の6塩素のフランが内径0.32mmのカラムではほとんど分離されていなかったが、内径0.25mmのカラムに変えると、2山に何とか分離できるようになった。分離が良くなった反面、値が高めに出た（シフトした）気がする。カラムの種類及び径とデータの関係が分かれば教示願いたい。

（助）

カラムの種類及び径とデータの関係は整理していないが、データを調べて、後日報告する。

(後日報告分) 以下に 1,2,3,7,8,9-HxCDF の分析結果とカラムの種類との関係を示す。

なお、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、6塩素化物や6～8塩素化物対応のカラムを対象として集計・解析する。4～6塩素化物対応のカラムは、1,2,3,7,8,9-HxCDF以外の6塩素化物対応のカラムと想定する。

1,2,3,7,8,9-HxCDF分析での使用カラム

カラム	回答数	内径 (mm)	長さ (m)	膜厚 (μm)
SP2331	95	0.25 0.32	60	0.2 0.25
DB17	42	0.25 0.32	30 60	0.15 0.25
RH12	17	0.25	60	-
CP-Sil88	13	0.25	60	0.1
BPX-DXN	4	0.15 0.25	30 60	-
BPX50	3	0.25	30 60	0.25
DB5	2	0.25 0.32	60	0.25
BPX5	1	0.15	25	0.25
ENV17	1	0.25	60	-
Rtx-2330	1	0.32	60	0.2

1,2,3,7,8,9-HxCDFでの分析カラムの種類と分析結果

カラム	回答数	外れ値 (ND)	平均値 (pg/g)	S D (pg/g)	C V %
SP2331	95	5(1)	1.91	0.663	34.6
DB17	42	0	1.72	0.376	21.8
RH12	17	0	1.76	0.454	25.8
CP-Sil88	13	1	2.04	0.688	33.7
BPX-DXN	4	0	1.75	0.420	24.0
BPX50	3	0	1.67	0.0577	3.5
DB5	2	1	2.1	-	-
BPX5	1	1	-	-	-
ENV17	1	0	1.5	-	-
Rtx-2330	1	0	1.6	-	-

1,2,3,7,8,9-HxCDFでの分析カラムの内径と分析結果

カラム	内径 (mm)	回答数	外れ値 (ND)	平均値 (pg/g)	S D (pg/g)	C V %
SP2331	0.25	44	0	1.94	0.667	34.3
	0.32	49	5(1)	1.89	0.665	35.2
DB17	0.25	15	0	1.77	0.391	22.1
	0.32	26	0	1.69	0.356	21.1

1,2,3,7,8,9-HxCDFでの分析カラムの膜厚と分析結果

カラム	膜厚 (μm)	回答数	外れ値 (ND)	平均値 (pg/g)	S D (pg/g)	C V %
SP2331	0.2	87	5(1)	1.91	0.660	34.6
	0.25	4	0	2.10	0.804	38.3
DB17	0.15	13	0	1.73	0.457	26.4
	0.25	28	0	1.72	0.341	19.9

・模擬水質試料（芳香族化合物）について

（座長）

模擬水質試料（芳香族化合物）に移りたい。

（参）

4 試料ずつ 2 回に分けて分析したが、4 - ニトロトルエンの値が他物質に比べ 1 回目と 2 回目ではらついた。原因が知りたい。

（助）

今回の 3 物質は前処理から測定まで操作を一緒に行っているのに、周辺環境の影響、器具のコンタミについては条件が同じである。同時定量するときの差は、沸点の差が一番大きく出てくる。ベンゾ(a)ピレンは 4 7 5 、ベンゾフェノン は 3 0 5 、4 - ニトロトルエンは 2 3 8 で、4 - ニトロトルエンが最も低く、揮発等が起こりやすい。他の機関でも同様な傾向が見られたところがある。今回の調査全体で見ても、4 - ニトロトルエンは所間精度が悪い。

この理由は、サロゲートとして入れる物質が 4 - ニトロトルエンのサロゲートではなく 4 - ニトロベンゼンのサロゲートを使っているため、物性が異なり補正がきちんとなされていないのが原因である。サロゲートの選択の問題と考えられる。

（参）

3 物質ともサロゲートを使用した。

マニュアルに記載された内部標準の質量数が間違っているのを訂正した。注意していただきたい。

サロゲートの中で、4 - ニトロベンゼンのみ回収率が低く、そのために 4 - ニトロトルエンの濃度が少し高くなった。

（参）

この 3 物質については、環境ホルモン実態調査で分析している。オーダー的に合っていた。

4 重極 GC / MS の感度が測定につれてだんだん上がってきてエリアが大きくなる傾向がある。まれに感度の大きな変動があるが、原因は不明である。機械の性能によるものなのか外れ値を見抜く方法があれば教示願いたい。

また、最終液量が 0 . 3 m l であり、先をとがらせた濃縮管に目盛りをうったものを作成して使っているが、他に何か方法があれば教示願いたい。

（助）

少しずつの感度の変動はある意味仕方がない。この他にも夾雑物により注入口が汚染されたりすれば導入に影響があると思う。試料をいかにきれいにしていくのかにつながってくる。

次に、最終液量の 0 . 3 m l は確かに扱いにくいだが、そのために内標準を使っており、有効に使って補正することが必要である。

・その他（測定項目と分析機関について）

環境省から測定項目と分析機関について各県の状況はどうかとの照会があり、各県の概要説明をした。