

平成17年度環境測定分析統一精度管理
ブロック会議（九州）における主な質問と回答

1. 日時 : 平成17年7月13日（水）

2. 場所 : 吉塚合同庁舎

3. ディスカッション

（座）: 座長 （参）: 参加機関 （助）助言者又は有識者

（座）

このディスカッションは、地方自治体の実務者が日頃感じている疑問点を話し合うことで実りあるものとなる。協力をお願いしたい。

まず、事前に二件質問事項が届いているのでこれについて先に話し合う。

（参）

底質試料フタル酸ジエチルヘキシル分析時のコンタミネーション防止のためにどのような方法をとればよいか。

（助）

汚染の要因は、分析使用器具、溶媒、作業環境が考えられる。使用器具は加熱処理を行う。溶媒については専用のものを使用し、開封して長時間のものは使用しない。作業環境については、軟質塩化ビニル製品を作業環境から遠ざける。溶出のない手袋・着衣をつかう。また分析者以外の出入りを極力避ける。このような処置を行った上で、ブランクチェックを常に行い、使用環境の汚染のレベルを知ることが重要である。

（座）

土壌のダイオキシンで多層シリカ処理する場合、事前に硫酸処理を行うのと行わないのでどう違うのか。

（助）

基本的には土壌試料では試料に応じて行っている。今回の土壌試料では必要ないと考えられる。生物試料などでは硫酸処理を繰り返すことになる。解析した結果も今回は変わらない。他の分析者に訊いてみるとよいのではないか。

（座）

他県の状況はどうか。

（参）

当機関では、地下水以外は硫酸処理と多層シリカ法を併用している。過去の底質試料で、多層シリカのみで行った時に表面上でトラップされて回収率が悪かったので、地下水以外は硫酸処理を行っている。

(参)

当機関では、底質試料に硫酸処理は行わず、多層シリカ法のみで行っている。それで不具合は経験していない。廃棄物が入っているような特殊な試料では必要かも知れない。

(座)

厳密な規定はなく、試料に応じて対応しているようである。事前質問については以上とする。次に分析項目ごとに話題を絞って議論を行う。まずは、基本精度管理調査 廃棄物試料の重金属について意見のある県はないか。

(参)

Pb、Cd を ICP 発光及び MS で分析した場合の、溶媒抽出の採用状況と抽出操作あり/なしでの平均値と分散の違いを教えてください。

(助)

ICP 発光のみについて答えると、Cd については、溶媒抽出を実施したのが 31 機関、実施しなかったのが 80 機関で平均値に差はない。Pb についても、溶媒抽出を実施したのが 28 機関、実施しなかったのが 100 機関で平均値に差はない。今回は高い濃度だったので溶媒抽出を実施しないで測定する機関が多かった。

(座)

Pb、As の分析結果でヒストグラムが低濃度側に偏るのはなにか理由があるのか。

(助)

非常に重要な問題で我々も気にしている。今回は高濃度試料であるため分析については容易だったはずである。可能性としては、前処理の問題と測定上の問題とがある。今回のデータに基づけば後者ではないかと考えている。Pb の分析法による平均値をみた場合、比較的多くの機関が作用している ICP 発光分析法の方が低い値となっている。この傾向は昔からいわれているが、その原因はまだわからない。先ほどの溶媒抽出法採否の結果によれば、マトリックスの影響ではないと考えられる。一方、内部標準法の採否の結果では、採用しない場合、値として低めになることからマトリックスの影響が存在するというデータとなっている。このように今回の場合原因は明確でないが、ICP 発光分析法の BKG 補正に原因があると考えている。今後はその解明が重要である。

(座)

ICP 発光は広く用いられているので、このような問題点の解明するのが重要である。重金属について他に質問はないか。

(参)

As のヒストグラムも低濃度側に分布していることについては、前処理と測定上の問題のどちらが原因なのか。

(助)

これも大きな問題であり、As はダイオキシンよりも室間精度が劣っている。原因は確定していないが、これは分解・機器の問題ではなく分解後の前処理(予備還元)が原因と考

えている。同じような問題が他の場合でも浮上ってきており、土壌のAsでは予備還元が適切に行われていないことが原因と考えている。JISだと必要に応じて予備還元をするようになっているが、土壌・底質のようにFeが多量に含まれているような場合は絶対に予備還元が必要であり、これが適切に行われていない可能性がある。すなわち十分な量のKIを十分な時間反応させないと低い値になる。さらにJISによるとICPではKBrで分析することとの記述があり、それで不十分な場合はKIで分析するように備考に記載されている。一般にKBrはKIよりも還元力が低く、実際にKBrを用いた今回の結果も値が低めに出ている。予備還元のところには最大限の注意を払ってほしい。

(座)

次に模擬ガス試料の臭気指数について意見がある機関はないか。

(参加者の中に実施者がなく意見なし)

(座)

次に 高度精度管理調査 底質試料のフタル酸ジエチルヘキシルについて意見がある機関はないか。

(意見なし)

(座)

次に土壌試料のダイオキシンについて意見がある機関はないか。

(参)

今回排ガス及び排水中のダイオキシン類測定のJISが改正されてクリーンアップスパイクの添加が抽出前になっているが、今回の結果では抽出前後での添加で差はないとある。今後、土壌・底質・河川水などのダイオキシン類測定にどのように反映されていくか環境省の意見を伺いたい。

(助)

近年、発生源(排ガス・排水)から生じるダイオキシン類は、低濃度化しているためクリーンアップスパイクは抽出前に添加しても問題と考えられる。しかし、これまで排出されたダイオキシン類は土壌・底質等に蓄積し、河川水・海水へ流出していくので、土壌・底質から検出されるダイオキシン類濃度は予測不可能である。そのためクリーンアップスパイクは抽出後に添加しても良いとなっている。

(参)

内部標準の添加方法で、大気・土壌・底質試料の場合何かよい助言はないか。次回の精度管理でばいじん抽出液となっているが、そのねらいがあれば教えていただきたい。

(参)

当機関では抽出後に添加している。例えば、水の試料ではアセトン溶液の中に内部標準を加えて行っているが、非常に回収率が悪い。排水のJISも改正された場合、回収率の低下も予想され、どの時点で添加するか当方も悩んでいる。排ガスについても同様の悩みを持っており、先に行っている機関があれば教えていただきたい。

(座)

本日実務担当者がいないこともあるが、大切な問題であるので是非情報交換をしてほしい。次回のばいじん抽出液のクロスチェックについて助言者の意見を伺いたい。

(参)

排ガス、大気試料等の調製は難しく、調整可能なもので、多くの機関が参加して測定できる試料としてばいじん抽出液(模擬排ガス)を選択している。分析方法については新しいJISに従う予定である。

(座)

他にダイオキシンの分析について意見はないか。

(参)

当機関ではサンプリングスパイクの回収率は70%前後であるが、他機関ではどの程度なのか。

(参)

当機関では70%ぎりぎりくらいである。

(座)

次に模擬水質試料の芳香族化合物質について意見はないか。

(参)

留意点でサロゲート(ニトロベンゼン d5)の回収率が良くないとあったが、当機関でも回収率が良くなかった。どのような点に注意すればよいのか。

(助)

濃縮の段階でのロストが考えられるので、濃縮時の一般的な留意点に注意してほしい。

(参)

塩析の採否についてまとめた結果はあるか。分析マニュアルにどの程度準拠すればよいのか。今回は塩析の際のNaCl、シリカゲルによるクリーンアップにコンタミがみられたが、他機関ではどうだったのか。

(参)

塩析の採否についてまとめた結果はないが、ほとんどの機関は行っているようである。その後のクリーンアップはマニュアルには記載していない。マニュアルがどの程度守られているのかという話であるが、水試料に関しては、クリーンアップを必ずするように指定していないので、クリーンアップしてないからといってマニュアルから外れているとはいえない。基本的には、NaClはグレードの高いものを使うか、使用前に加熱することで問題ないと考えているが、冷却の際のコンタミも注意して欲しい。

(座)

このコンタミは三物質全てに対してあるのか。

(参)

4-ニトロトルエンのところに重なるピークが出てきて、それは開封したての含水シリカ

が原因であり、溶離液を 100ml 流して解決した。他にも NaCl から周辺に幾つかのピークが出てきたが、これは最終的には 650 で 6 時間加熱することで解決した。さらに、これは初めての分析で、試料を受け取ってから全ての問題を解決するのまでに時間がかかり、同じ試料でもだんだん濃度が低下してしまったため、最初の分析値からブランクを差し引いて濃度を確定した。良い経験になった。

(座)

このような現場の生の意見が重要である。以上で物質毎の具体的な項目の話を終えて、次に報告書全般に関わる質問、研究所内の精度管理の実施体制等、自由な意見を頂きたい。まず他の機関における SOP (標準作業手順書) の制作・管理状況を伺いたい。

(参)

当機関では、ダイオキシンについては媒体毎に SOP を作成している。他の水質・大気・食品部門等については SOP を整備しているものや、あるいは手順書のみの場合もあり、将来的に全てについて SOP を整備しようと考えている状態である。

(座)

地方自治体の研究機関は分析データの正確性が求められており、組織内の SOP の整備及び精度管理の実施が我々の課題であると考えている。精度管理全般について何か質問があればお願いしたい。

(参)

ダイオキシンの分析を担当しているが、ダイオキシンのクリーンアップスパイクの件について、ガロン瓶に採水後、それをアセトンにのぼしてそれをそのまま添加している。そのまま抽出すると回収率が 50%以下になってしまう。その原因としては、フミン質への吸着とガロン瓶の壁への付着を考えている。前者への対策としては、当機関ではクリーンアップスパイク添加前に pH2 まで酸性にしておいて、フミン質を不溶性にした後にクリーンアップを添加して固相抽出している。後者への対策については、通水後にヘキサソール・アセトン・ジクロロメタンで洗いこむことにより回収率を上げている。ガロン瓶の壁の付着については、低塩素の方がよりガロン瓶に付着 (10-20%) しやすいと前任者がいっていた。

(参)

金属分析を担当しているが、底質調査法の分解操作に熱板上で加熱するとあるが、ホットプレート上で加熱するのか、普通のガスバーナーの上で加熱するのとどちらがよいのか教えて頂きたい。当機関では項目によって使い分けているのだが。

(助)

ホットプレートの方が穏やかに全体的に熱が伝わるので、温度が急激に上昇する直火よりも好ましい。

(参)

ダイオキシン分析を担当しているが、内部精度管理について伺いたい。環境省で精度管理指針があるが各機関でも独自に作成しているところはあるのか、装置の検出・定量下限

を定期的に求めることになっているが、どの程度の期間で行っているのか教えて頂きたい。

(参)

年に一回程度行っている。

(座)

他の機関はこの場で答えるのが難しいようなので、後からでも各県に尋ねて欲しい。

(参)

近年、マニュアルに従うと失敗するような意地の悪い試料が加えられているようなことはあるのか。

(助)

そのような特殊な意図を持って行ったことはない。唯一意地悪したのがダイオキシンの試料で、前年度に分析機関が情報交換したとみうけられ非常にデータが偏ったことがあったので、4種類試料を用意して2種類ずつ配ったことがある。

(参)

当機関では、人員が少なく内部精度管理を行っていない。装置の検出・定量下限については当機関も年1回の程度で行っている。個別の質問になるが、今回、公定法以外の種々の抽出法を行って報告したが、それについては解析していないのか。また今後行う予定はあるのか。

(助)

JISでもそうだが、本文にあるようなソックスレー抽出法等と同等のもので、自分のところで検証できてさえいればどのような方法でも構わない。これは抽出だけでなくクリーンアップも同様である。この調査でも全ての方法の結果を集計している。ただデータの比較の際には、方法の違いを念頭に入れておく必要がある。

(助)

いろいろな方法ということでデータを集めたが、普段の方法で行ってもらったので思ったほどデータが集まらなかった。

(参)

廃棄物の重金属分析で過塩素酸を加えることがあるが、爆発する場合があるとの記載があるがどのようなときに爆発するかお聞きしたい。

(参)

硫酸を加えて一回加熱分解した場合には有機物が分解されているので爆発することはない。乾固した場合でも一度、冷却して加えれば大丈夫である。

(参)

公的機関と民間機関の間で精度管理に差はあるのか。

(助)

機関別で結果を出しているが、ほとんど違いはない。

(座) 以上で討論を終了する。