

平成18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18年9月6日(水)

2. 場所：香川県環境保健研究センター 3F 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

(座)「平成17年度調査個別項目に関すること」、「その他、精度管理調査全体に関すること等」の2点でディスカッションをお願いする。事前に届いている9件の質問事項からディスカッションを行う。基本精度管理調査の模擬水質試料の重金属類分析に関して、質問者から質問内容の説明を受ける。

カドミウム、鉛の分析

(座)カドミウム、鉛の分析について、質問者から内容の説明をしてもらう。

(参)今回の精度管理では電気加熱原紙吸光法(フレームレス)で測る場合、標準添加法よりも絶対検量線法の方が良かったという結果が出ていた。講演中での土壌の結果からは、標準添加法の方が絶対検量線法よりもCV値が低い。これについては試料の差によるものであるとのことで納得した。標準添加法の方が絶対検量線法の方よりも高く結果が出ているが、その原因は何か。直線から曲がっている範囲で標準添加法を用いればばたを履いてくるのは分かっているが、鉛の場合、50ppbまでは直線になるので、20、30ppbの標準添加をしてもまだ直線部分にはいっているのではないか。お伺いしたい。

(助)考えられるのは検量線の直線範囲から外れているのが原因だと思っていたが、今の話だと鉛はそうでないということなので、正直よくわからない。共存物の少ない試料では標準添加法と比べて絶対検量線法がいいと思う。また、測定回数が増えてくると、キュベットとかグラフアイトの炉が痛んできて、感度も少しずつ時間とともに変わってくるので、共存物の少ない試料では絶対検量線法で実施した方が時間も早いいし精度も良い。標準添加法では測定中に感度差が生じ、それが影響しているかもしれない。その場合は平均をとればバラツキは大きくなるが、平均値はどちらかに大きくなるということはないと思う。今回、全般に標準添加の方が高い場合が多かったが、低い値が出た場合もあり、今後もう少しデータを集積する必要がある。

(参)測定回数の増加とともにキュベットの傷みと光源ランプの劣化の双方の影響が出てどんどん測定値が上がってくる。どんな場合でも、20~30試料ぐらいまでの測定であっても、必ず標準品を測定し、増加比率によってリ・スロープ計算し、1.00倍に戻していくことが必要。カドミウム、鉛、ニッケルもそうだし、ほとんどのものについて特にクロムは激しく変動する。4つ試料を測って5つ目に標準を入れるようにして、だんだん落ちているのか、だんだん上がっているのかを把握すべきである。簡便的にはその間は直線で比例配分していかなくてはならない。それから、フレームレスに関しては灰化から原子化の温度というのは特別な温度帯というのがある。複数の温度域において最適の温度がある。それをちゃんと把握した上で原子化等しているのかということを経験すればCVが5%以下になっていく。

(座)これに関して、他に質問等ご意見があれば発言してもらいたい。

(参)各ステージで最適温度を求めたいのか。

(参)最高感度が出る温度域が金属ごとに存在する。灰化、原子化の各ステージでの温度を徐々に50単位で上

げていって、最高感度のある温度を求め、それを原子化温度とする。これらの点を押さえていかないと、きちとした感度が出ないということが起こる。これをきちとやれば検量線は直線になる。クロムは20試料以上やったらキュベットが傷んでだめである。3倍ぐらいの誤差が出る。

(座) 次に、鉛分析でのブランクの低減について、質問者から内容の説明をしてもらおう。

(参) 鉛測定時にブランク値が高く出てしまう。器具洗浄等に硝酸で十分洗うなど注意を払っているが、時として環境基準の10ppbが出てしまう。硝酸などは有害金属用のものを使っているが、このほか鉛の濃度を保障された特別な試薬等があれば教えていただきたい。また器具の洗浄方法と洗浄後の取り扱いなど注意すべき点を教えていただきたい。

(助) 逆に質問ですが、分解しているときの容器はガラスを使っていますか。

(参) ガラス容器つかっている。

(助) それが一番の原因であると思う。ガラス中には鉛が入っているおり、これまでの経験では、どんなに洗浄しても鉛が出てくるので、基本的にはテフロンを使った方がよい。どうしてもガラスを使わなければいけない場合は、石英ガラスを使うとよい。また、初めてテフロンビーカーを使う場合は、中に濃硝酸などを入れ、時計皿を載せてホットプレート上で140 ぐらい、数時間加熱還流して洗う操作をすればかなりきれいになる。超高純度試薬は、高価であるので、いつも使うのは大変であり、目的に応じて使うとよい(硝酸等高価である) それより安いものに有害金属測定用や電子工業用などがある。器具などは水洗した後2~3mol/lの硝酸槽に浸漬保存する。その後、直接純水で洗うか、少し薄い0.01~0.1mol/l程度のきれいな硝酸槽、タッパ等のポリエチレンのふたの出来る容器に1~2日漬けておき、その後よく純水で洗い、きれいな環境で乾燥し、シール付きのポリエチレン容器に入れ、ゴミが着かないように保存する。心配な場合は直前まで薄い0.01~0.1mol/lの硝酸槽に入れておき、直前で純水で洗いそのまま使う方法もある。加熱分解炉は、ホウケイ酸ガラスを使用しない。また、pH電極のガラス電極に鉛が入っている場合があるのでそのまま試料に漬けてしまってpHを調製することは避け、試料を一部だけとり測るようにするとよい。

(参) 硝酸の瓶入りのものは一回開けて使いきりにした方がよいのか。余ったものは置いておくと良くないか。

(助) 必要な量だけ取り、きちんと蓋をして保管しておけば問題ない。小分けしたい場合は、100ml位の清浄なテフロン容器等に小分けし採取する。もちろんピペット等を直接元の硝酸瓶に入れると汚染される。必要分量を小分けして使用するのが良いと思う。高純度のものを使って、自分の実験室内で蓋を開けたり取ったり何回かしてどれぐらい汚れるかやってみたことがあるが、ほとんど汚れなかった。

ブランク値10ppbの汚染は、相当な汚染であり、実験室内環境からの可能性がある。例えば、鉛が使われている金属関係とか、ペンキなどは鉛が入っている可能性があるのでは、はがれているところが無いかなど。使用水が超純水であれば、水については問題ないと思う。

砒素の分析

(座) 砒素の分析について質問者から内容の説明をもらおう。

(参) 砒素の分析において、標準添加法での測定機関は少なかったが、見た限りにおいては絶対検量線とかなり差がある感じを持っている。統計処理するとたぶん有意差は出てこない気がする。標準添加法の方がマトリックス合わせができていますので、こちらの方が正確にでなければならぬのに、どうして低くなっているのかという素朴な疑問がある。これは試料がきれい過ぎたということが原因かと思う。水素化砒素を発生する時に干渉される場合、あるいは試料中の価数が既知の場合、標準添加法が有効との記述があるが具体的にはどのような試料が考えられるか知りたい。前処理した試料は価数も同じで干渉もないと考えているがいかが

か。

(助) 今回の試料は共存物の少ない試料なので、特に標準添加の必要性はなかった。標準添加法は、原子吸光法が2機関とICP発光分析法が1機関で、統計処理するには少ないのでなんともいえない。どういう試料に対して標準添加法が良いかというと、基本的には遷移金属がたくさん入っているようなもの、例えば、ニッケルや銅が含まれると、水素化物の発生を阻害する。遷移金属の化学干渉がかなり強いので、そういうものを補正する上では標準添加法はかなり効果がある。実際どの程度干渉があるかどうか、測定する溶液に砒素を1ppb増えるように添加して、それが標準液に1ppb増えるように添加した場合とどれくらい違ってくるかまず見ておく。それがあまりにも違うようであれば、化学干渉が大き過ぎて使いづらいということになる。もう一つは、遷移金属だけではなくて同じ水素化物を生成する砒素とアンチモンとセレンがお互いに干渉する。砒素を測ろうとしてもアンチモンが10~100倍くらいあると、水素化の効率が悪くなる。そういう時は標準添加法か、少なくとも回収率を求めておくのが良い。また、原子吸光の場合は、上記の化学干渉に加えて、原子化の段階で別の干渉がある。

ICP/MSは海水などでは塩類が多く、干渉があるということで今のところ公定法に採用されていない。実際には、塩化物の干渉はそれほど大きくない。今回15ppmくらいNaClが入っている試料であったが、ICP/MSで測った機関も全く同じ値を出し、しかもバラツキも少なかった。普通のレベルではICP/MSは十分使えると思う。ただし、海水とか工場排水の中でも塩化物が多く含まれる試料に対してどこまで対応可能かについては、まだ確定されてない。今後、そういうデータを集めていければ良いと思う。

水素化物を生成するところで化学干渉がかなりあるので、この化学干渉の程度とICP/MSでの塩化物の干渉の程度をどのように評価するかが重要であろう。なお、これは個人的見解です。

ほう素の分析

(座) ほう素の分析について質問者から内容の説明をしてもらおう。

(参) メチレンブルー吸光光度法によりほう素を測定した。今回の結果報告書によると92%の測定値が棄却され、硝酸が原因でないかという回答があった。メチレンブルー吸光光度法とICP発光、ICP/MSの相関をとった機関があればお教え願いたい。また、ほう素のメチレンブルー法についての過去の成績がどうであるかそのところをお話してもらいたい。

(助) 今回棄却率が高かったのは硝酸が入っていたためである。当初、原因がわからず、送付容器に洗浄剤の界面活性剤が残留したのではないかと考えたが、今回は界面活性剤を使用していなかった。比色法の経験者によると、昭和40年ぐらいの論文で、10ppmの硝酸イオンが入っているブランクは0.234の吸光度、硝酸が入っていないブランクは0.107の吸光度であった。硝酸が10ppm入っているだけでブランク値が倍以上になる。今回は0.1mol/lと非常に多くの硝酸が入っている。試料の一部を取って測ってみると色が着いたので、ほう素が非常に濃いだらうと思って希釈して測り、硝酸の影響が出て最終的に計算する場合に希釈倍率を100倍位かけているので、とんでもない値となった。このメチレンブルー法は、硝酸・過塩素等の陰イオンの大きなものとメチレンブルーがイオン対を作る。電荷が無くなった状態で1,2-ジクロロエチレンの有機溶媒で抽出され、そこで色が着く。基本的に陰イオンを多く含む試料には適用できない。どういうイオンがどの程度干渉するかはかなり昔のデータはあるが、ほとんど忘れられている。昔はこのメチレンブルー法だけであって、ICPとかICP/MSがなかったので、JISには硝酸を添加してはいけないとの記述はされていない。今回のように他の金属といっしょに測る場合には、金属が沈殿しないように酸性にしており、そういう状態で測るとよくないということが今回改めてわかった。JISの比色法には硝酸を添加してはいけないとの記述を追加したらどうかと思う。

なお、炭酸ナトリウム融解法を使った時は正常な値が出ている。普通、酸が入っていると水酸化ナトリウムで中和するが、中和しただけだと硝酸は硝酸イオンとして残っているので干渉する。炭酸ナトリウム融解法を使った段階で、700 ぐらいに加熱するので、硝酸が気化し無くなって測定できたものと思われる。

以前にこの統一精度管理調査でほう素を対象としているが、その時は水試料であり、酸が入っていない状態で実施している。結果は相応であった（今回のようなほとんどが高値で棄却された結果でなかった）。

高度精度管理の亜鉛分析でのマトリック成分の多い試料に対するの対応

- (座) 高度精度管理調査の方に移る。模擬水質試料1の重金属類の亜鉛の分析のマトリックス成分の多い試料に対するの対応について、質問者から内容の説明をしてもらう。
- (参) 今回はマトリックとして塩化ナトリウムが少量入っている程度のきれいな試料であった。そういう場合はマトリックスを除去せずに、ICP/MSで測って良好な結果を得た。海水等の塩が大量に存在する場合、環境省の公定法ではイミノ二酢酸キレートディスクによるクリーンアップや溶媒抽出した後、測るようになっている。
- 当所でキレートディスクを用いてクリーンアップをするとブランク値が高くなる傾向にある。したがって、試料の値も高くなる。差し引きすると良好な結果になる。クリーンアップをどのようにしているかを聞きたい。また、最後の検出に何を使っているのか聞きたい。
- (助) キレートディスクでは、緩衝液 pH5.5 程度とするが、その時どういう緩衝液を使うかが、まず重要である。コンタミネーションをどの程度気をつけるかになる。
- (参) 何度か高いブランクが高いのでコンタミが原因だろうと考え、使う器具等についてかなり注意している。緩衝液としては、特級の酢酸アンモニウムで調製し、その中にキレートディスクを入れておく。
- (助) それだと、多分大丈夫である。緩衝液が原因ではないかもしれない。
- (参) 使用の超純水を ICP/MS に導入すると 0.2ppb ぐらい出てくる。それを結局キレートで濃縮したかたちになるのではと思った。
- (助) 0.2ppb が出るときは何かと比べて高くなっていると思うが、何と比べた水なのか。
- (参) 超純水をそのまま絶対検量線法で ICP/MS で測定した。
- (助) 超純水の分析は非常に難しく、一番きれいな水を何にするかによってずいぶん違ってくる。極端な場合は測ろうとするものを 10 倍濃縮して、10 倍濃縮する前のものと比べてその差を取るとかそういったことをする。
- (参) 超純水に硝酸 1ml 加えてたものを、0 として測った。
- (助) その場合は、超純水を測れば当然同じか、硝酸が入っていないから少し逆に低くなるはずである。
- (参) 0.2ppb は原子吸光で測った。
- (助) 緩衝液は問題ないとして、使用するガラス、ろ過床など、溶液が触れるところがどのくらい汚れているか。
- (参) カートリッジで実施しており、ガラスは全く触れていない。
- (助) 途中にシリコンチューブを使用していないか。
- (参) テフロンチューブを使っている。
- (助) ほとんど汚れないような気がする。ICP/MS で測った場合ブランクがどの程度出るのか。
- (参) 2ppb ぐらい。海水の環境基準が 10ppb で、目標定量下限が 1ppb 程度。
- (助) 何が悪いかわからない。使っている水が悪いとしか考えられないが。

模擬水質試料2 芳香族化合物（ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン）

(座) ブランク値の問題ですが、質問者から内容の説明をもらおう。

(参) ブランク値が検出下限値が目標検出下限値より低い場合の事例で、今回の精度管理試料の場合、ブランク値が目標検出下限値より高い場合はブランク値を引いたが、ブランク値が目標検出下限値と検出下限値の間の場合はブランク値を引かなかった。本来、ブランク値は可能な限り低く抑えるべきものであることは認識しているが、ブランク値のバラツキが大きい場合とか、値に偏りがあるとか、ブランク値を数件とった場合、その最大値を引くとか、最小値を引くとか、それらの平均値を引くとか、あるいは偏りがある場合にその頻度の一番高いところの平均値を引くのか。数値の求め方でブランク値をどういふふうに対応させたいのかということに悩むケースがあるので、どう対応したらいいかを質問したい。

(助) 非常に難しい問題で、こういう方法がいいというのはないと思う。ここでいう目標検出下限値は非常に低い値ですね。公定法であれば公定法通りにやらなければならない。ブランク値についてどう取り扱うべきかということマニュアル等に記載があればいいが、そういうことはない。

ブランク値について記載している測定マニュアルがあり、紹介する。厚生省の「室内空气中化学物質の測定マニュアル」であり、トラベルブランクと操作ブランクのうち、今ここで問題としているのは操作ブランクであり、目標定量下限値となっている。その記載では、「操作ブランク試験が目標定量下限値(指針値の1/10)以上であった場合は、試薬、器具、機器を調製・整備し直して、ブランクの低減を確認してから実試料を分析する。これらのブランク値は、最終的な試料濃度の計算の際に反映される。基本的に試料の測定値から操作ブランク試験値を差し引いて濃度を計算する。結果的に目標定量下限値よりも低いようなブランク値が出た場合はそれを差し引く。それよりも高いような場合であれば定量下限値よりも小さくなるような操作をして測定し、ブランク値が低ければ差し引くというような形で取り扱う。」しかし、これがすべての場合に当てはまるかというとそうではない。皆さんで議論していただいて、どういう形がいいのか、そこで出てきた結論が必ずしも一般的な分析法で通用するかというとそれも少し疑問になる。

(参) 試料の種類とか方法によってやり方が変わってくるので、それに対応してブランク値の扱いが変わるのは良くわかる。また、この精度管理の分析自身が通常ルーチンで行っているものであれば、その見極めが十分訓練されているから出来るが、試料によっては初めて対応するような分析や、ルーチン的に実施していない試料についてはブランク値がどの程度まで低減できるかまで検討すると、時間的な制約を受ける。かなり熟練を要してブランク値をいろいろ検討し、自ら習得するしかないのかなと思う。

(助) 有機物の話ですが、もし金属でこういうことが起こると、検出下限値は自分たちで測れているので、ブランク値が検出下限値以上であれば差し引く。ブランク値が目標検出下限値よりも高い場合は検出下限値よりも高く、ブランク値が測れているので当然差し引く。問題は検出下限値より下の場合、一応値は出る。その場合どの値を引くか困る。

例えば、ダイオキシン類で毒性当量 (TEQ) を求める場合、環境試料の場合ではNDは検出下限値の2分の1の濃度、排水等の排出源試料の場合は0として計算し、二通りであり、試料の種類によって違っている。目的に応じて行っているのであろうが、非常に難しいと思う。

ブランク値が検出下限以下の値であった時、個人的には検出下限の半分を差し引かないでしょう。測れないのであれば、ほんとうは0に近いかも知れない。ブランク値を差し引くことにより、実試料の測定値も低下することになるため、より安全サイドに立つ場合には、差し引かないことが多いと思う。

(助) 有機の場合、最終的にブランク値を可能な限り低く抑えることが、第一鉄則になっているので、これを行った上で考えることでお願いしたい。

模擬大気試料 揮発性有機化合物 (ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン)

- (座) キャニスターの取り扱いについて、質問者から内容の説明をしてもらう。
- (参) 封入済みキャニスターの圧力の記載がなかったため、希釈すべきかどうかの判断で迷った。今回は大気圧以上であったが、安定度や精度などから考えてどのくらいの希釈率が最適であると考えられるのか教えていただきたい。
- (助) 圧力は明示されていなかったが報告書には約 150 kPa と記載している。以前参加機関からの要望では、少し加圧した方が良いということであった。
圧力を知りたいのは、希釈するかどうかの判断のために必要とのことですか。1.5 気圧(約 150 kPa) ぐらいなら希釈しないという意味ですか。
- (参) 大気圧より圧が高い場合はそのまま、大気圧前後以下だと希釈した方が試料の安定が良いと聞いている。
- (助) 配布している試料の安定性は、基本的には確認している。大気圧程度、それ以上の圧力であるとしても、安定性を確認した濃度で試料を調製している。参加機関では、圧力を少し高くしておいた方が良いとのことがあり、今年度の調査では配布試料の圧力は明示させていただくと思う。

ばいじん抽出液試料(ダイオキシン類)

- (座) クリーナップ処理の方法について、質問者から内容の説明をもらう。
- (参) ダイオキシンを分画する際、活性炭埋蔵シリカゲルのカラムを使用しているが、8 塩素のダイオキシンの回収率が他のものに比べて悪い場合がある。最終のトルエン量とか、カラムの温度とか、対策をとって見たが、何か対策があれば教えていただきたい。
- (助) 当所では埋蔵型でなく、分散型を使っておりそのようなことは無い。一般的には、活性炭の中の方までダイオキシン類が入って、出にくいことは原理的に考えられる。その場合には、温度調整、溶媒量を増やす、活性炭を減らす等を実施するしかない。
- (参) 分散型を使っていて、全く問題がでない。活性炭シリカゲルの量を減らして、分画条件をもう一度検討した方が良いと思う。可能なら、活性炭リバースを使用すると溶媒を減らせ、回収率も上げられる。同じロットのものを大量に購入して、ブランクだとか分画条件とかを検討して使う。
- (参) 活性炭埋蔵を使っていたがあまり悪くなかった。いつも 80%以上あった。ただ詰める量は若干少なめにしている。

- (座) 次に、ダイオアナの使用に関して、質問者から内容の説明をもらう。
- (参) 排ガスに関するダイオキシン類のサンプリングで、新しい JIS の 型を使った従来の方法と、ダイオアナフィルター JIS の 型を使った方法との 2 重測定を行ったが、ダイオアナフィルターを用いた結果の方がいくぶん高い傾向にあった。他県ではそのような事例があるかどうか教えていただきたい。試料採取で JIS の 型と 型をどういった感じで使っているのか教えていただきたい。
- (助) 本調査のダイオキシン類分析の委員に聞いたところ、どちらも同様の結果になるとの報告を聞いている。ダイオアナフィルターの開発者の三浦工業や研修所の実験データでは、値的には損得ない結果と聞いている。

その他、精度管理調査全体に関すること等

- (座) その他、精度管理調査全体に関すること等について、質問等があれば発言をお願いする。
- (参) 精度管理の結果について自己の評価をしたい場合、自己評価の仕方を教えていただきたい。水道水であれば Z スコアなどを用いて、Z スコアの絶対値が 2 以下なら満足とか 3 以上なら不満足とかという数値がでてくる。この調査でも、この統計値を入れていただければ評価しやすいのではないかと思います。

(助) 結果としてはヒストグラムとか全体の統計量があり、平均値や中央値から自己との結果を比較してもらえばわかる。また、外れ値であるかもわかるようになっている。

Z スコアを求めたいのであれば、例えば本編に表があり、平均値、標準偏差が載っており、それらの値から算出可能である。なお、外れ値検定では危険率5%としてGrubbs検定としており、外れ値棄却後の標準偏差と平均値を用いてZスコアを求めると、棄却限界ぎりぎりのものであればZスコア2～3程度になると思う。良いものは0近くになる(平均値と一致するものは0になる)

このZスコアの求め方や評価方法は、本調査の目的から報告書には積極的に載せてない。自己評価のためにZスコアの求め方については、今後報告書に載せるかどうかを検討する。