

平成19年度環境測定分析統一精度管理
ブロック会議（中国・四国支部）における主な質問と回答

1. 開催日

平成19年7月11日（水）

2. 場所

広島県立総合技術研究所保健環境センター 2F 研修室（広島市南区皆実町1-6-29）

3. ディスカッション

（座）：座長・事務局（参）：参加者（助）：助言者又は有識者

（1）土壌（重金属類）

（座）水銀分析時の発泡現象について

（参）土壌の水銀の分析において、還元気化させる時に発泡し、それが原子吸光に入って値が高くなることがある。そういう経験をお持ちのところがあれば対策を教示願いたい。

（参）酸濃度や有機物濃度が高いと粘度が増し、発泡が起こり、感度に影響することがある。また、試料の採取量が多い場合に発泡が起こりやすい。いずれも希釈することによって発泡を抑えることができる。また、有機物が多く残っている場合はよく分解することが必要である。

（2）模擬大気試料（揮発性有機物質）

（座）ジクロロメタン検量線のばらつきについて

（参）以前からジクロロメタンの検量線が他の物質と比べばらつきが大きいですが、何か対応策・注意すべき点などあれば教えていただきたい。

（参）特にジクロロメタンでばらつくことはない。ジクロロメタンはよく使用される溶媒なのでブランク値が高くなることもある。また、分析装置の内部にメモリー効果が見られることがある。

（参）ジクロロメタンだけばらつくことはなく、むしろよく合うほうだ。事案対応の分析で抽出にジクロロメタンをよく使っており、その影響を受けることがある。

（参）今年度からVOCの分析を担当している。ばらつきについては確認していない。

（参）ジクロロメタンでばらつくことはない。ベンゼン、ジクロロメタンでは、最も濃度の低い5pptで検量線にのらないことがあり、汚染の影響と思われる。

（参）ジクロロメタンは目標定量下限値が高く、環境中濃度も高いので、特に問題になっ

たことはない。

(参) VOC のばらつきの原因として、キャニスタの栓があまく、リークがおこり、ブランク値が高くなったことがあった。近くの部屋でクロロホルムを使っていたための汚染を経験した。

(助) 平成 18 年度の調査結果では、特にジクロロメタンのばらつきが大きいという傾向は認められない。低濃度でばらつき、いくつかの分析機関では分析の留意点として、ジクロロメタンの分析では汚染をしないように気を付けたことを挙げている。周りでジクロロメタンを使う操作をしていないか確認して、そういうことがあれば、部屋を変えるなり、排気などの空調を整えるなどの対応をとる必要がある。

(座) 機器の更新に伴うトラブルについて

(参) 昨年、試料導入装置と GC/MS の変更をしたが、それ以来ノイズが多く、また感度も悪くなり、低濃度試料のピークが読みにくい状態で困っている。原因を調査中だが、機器更新時にこのようなトラブルが発生した事例があるか。もしあれば、原因・対応策など教えていただきたい。

(参) 試料導入装置を更新したが装置の導入時にトラブルがあった。設置時の技術者の力量が問題となる場合がある。今年度 MS を更新予定であるが、感度がよくなることを期待している。

(参) 更新の予定はない。

(参) 10 年ぐらい使っているが更新の予定はない。

(参) このたび試料導入部を更新したが、アクリロニトリルの再現性、感度ともよくなったように思う。機種により物質の相対感度が多少異なると感じている。

(助) 装置更新後に以前よりも感度が悪くなったとしたら、装置の配管にリークの可能性がある。まずは、キャニスタ、導入装置などのリークをチェックしてはどうか。

(参) 感度、ノイズの問題については、今週メーカーを呼んで調査してもらうこととしている。

(3) 底質試料 1 (ベンゾ(a)ピレン)

(座) アルカリ分解 - 硫酸処理時の分解について

(参) 今回の精度管理での推奨方法ではないが、ベンゾ(a)ピレンをアルカリ分解法で分析する際、ヘキサン抽出後、硫酸処理をした。するとベンゾ(a)ピレンが分解されたのが全く回収されなかった。一方、平成 11 年 10 月環境庁水質保全局水質管理課「水環境中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)実態調査」の表 8 によると、硫酸処理を実施している。なぜ、うまくいかなかったのか、その理由が判ればご教授願いたい。

(参) アルカリ分解は行っていない。

(参) アルカリ分解は行っていない。

(助) ご指摘の平成 10 年度の実態調査での底質中の多環芳香族化合物の分析では、前処理として硫酸処理を行ったようであるが、それ以降の年度では硫酸処理を省いたことから、やはり分解等分析上の問題があったと考えられる。その後、硫酸処理でベンゾ(a)ピレンなどが分解することがわかってきて、現在の多環芳香族分析では硫酸処理は省かれている。

(座) サンプルスパイクの回収率が 100%を超える問題について

(参) サンプルスパイク内標準物質(ベツゾ(a)ピレン)の回収率が、ブランク試料で 150%、サンプルで 140%となった。回収率が低くなる原因はいくつか考えられるが、高くなる原因がうまく説明できない。回収率が高くなる原因については夾雑物、カラムとかインジェクション周りの汚れとかが考えられるが、それ以外に何かあれば御教示願いたい。

(参) 昨日の統一精度管理結果説明会で、マトリックス効果の影響ではないかという話があり、クリーンアップを十分に行うようにということであった。ほかに、ポリエチレングリコールを共に注入することにより改善できると思われる。

(助) 原因の一つとしては、GC/MS 分析でのマトリックス効果が挙げられる。これは、共存成分の影響で測定対象物質のピーク形状が良好(シャープ)になり、標準液と比べてピーク高さ・面積が大きくなる効果で、結果としてご質問の通りサンプルスパイクの回収率が高くなります。これを回避する方法の一つとして、標準液を測定する際にポリエチレングリコールを注入するという方法がある。

(4) 底質試料 2 (ダイオキシン類)

(座) 6 塩化フランの分析精度について

(参) 1,2,3,7,8,9-HxCDF について、フラグメントイオンとの分離が不十分なことで他の異性体と比べて精度が悪くなっているということであるが、フラグメントイオンとの分離とカラムの種類、カラム昇温条件の間に関連があればお教え願いたい。

(参) CP-Sil88 カラムで 1,2,3,7,8,9-HxCDF は何とか分離できる。また、7,8 塩素化物用の DB-17 カラムで 1,2,3,7,8,9-HxCDF が分離できるので、これで 1,2,3,7,8,9-HxCDF だけを測定している。

(参) 6 塩化物の分離についてはカラムを変えることで対応している。

(参) SP-2331 カラムを使用している。最初内径 0.32mm で分析し、ピークのまん中で切っていた。カラム昇温条件を変更し、初期温度を 100 から 120 に変更したところ、4~6 塩素化物、特に 6 塩素に関してピーク形状が改善された。PCB 分析においても、HT-8 で初期温度を 100 から 130 に変更したところ、マトリクスが分離しピーク形状がよくなった。

(参) 当県ではカラム昇温条件の初期温度は、環境研修センターのメソッドを踏襲して 100 で行なっている。貴研究所でカラム昇温条件を変更するきっかけは何だったのか。

(参) 水質試料液を GC/MS に 2 μ L 注入して測定したときピーク形状が悪かったため、いろいろ検討し、カラム初期温度を 100 から 120 に変更したら改善されたのがきっかけである。それをダイオキシンの分析にも適用したところマトリクスの分離がよくなった。

(参) 当所では他機関から情報を得てカラム初期温度を 100 から 120 に変更したり、カラム内径を 0.32mm から 0.25mm に変更した。

(助) マニュアルに載っている方法では 6 塩化物がかぶって高い値を示す。ピークをトップから 2 分すれば、外れ値をのがれることができる。また、カラムの内径を 0.32mm から 0.25mm のものに細くすれば何とか分離できる。DB-17 等を用いれば分離は可能である。精度管理の面からこの異性体に注目しているが、この異性体はトータル TEQ にはほとんど影響しない。

(座) クリーンアップスパイクの添加異性体数について

(参) クリーンアップスパイクは TEF の設定されているすべての異性体について添加して測定を実施しているが、マニュアルの記述では各塩素数ごとに 1 つ以上入れて測定すれば良いこととなっている。これについて、使用するクリーンアップスパイクの数、種類と測定精度との間に関連があればお教え願いたい。

(参) 当所は TEF の設定されている全異性体を添加している。リテンションタイムの確認に有用である。

(参) TEF 異性体はすべて添加している。

(参) TEF 異性体はすべて添加している。また、シリンジスパイクを各塩素数ごとに入れたら回収率もきれいにできるようになった。

(助) TEF 異性体をすべて添加していないと、近接したピークのアサインミスが起こりやすいし、回収率も安定しない場合がある。147 機関のうちほとんどが全 TEF 異性体を添加しており、全部を入れていないのは 20 機関程度である。このことが分析結果に影響しているかどうかは解析していない。

(5) その他(報告様式)

(座) 複数の分析法をとった場合もホームページで提出できないか

(参) 底質のベンゾ(a)ピレンについて、アセトン抽出法以外に、アルカリ分解法でも測定を実施した。複数の測定方法で実施した場合は、他方を郵送で報告することになっているが、用紙での提出期限が過ぎていたので今回は報告しなかった。複数の分析方法をとった場合も、ホームページによる、チャート送付の要領で提出できるようにはならないか。

参考：アルカリ分解法による結果

単位：μg/kg 平均 1540 (1570、1540、1510)

(助) そういう事例はそれほど多くないと考え、ホームページの対応をしていない(ただし、用紙での対応はしている)。また、平成 19 年度はすでに動いており、変更するとしたら来年度以降になるが、検討させてほしい。

(座) 複数の試料はかり取り量に対応する様式にできないか

(参) 今回の試料では、PCDD/DF の濃度と DL-PCB 特にモノオルソ体の濃度の差が非常に大きく、測定精度を考えると PCDD/DF と DL-PCB で試料のはかり取り量を変えるとといった方法を取った方が良い場合もあると思われる。ところが、今使っている報告様式では試料はかり取り量は 1 箇所しか記述するところがなく、今回のような場合に完全に対応できていないように思われるので、このような場合を考慮して記述できるような報告様式に変更していただけないか。

(助) ダイオキシン類の分析において、抽出した後の分取量を変えているところは多いので、その部分については対応した。試料のはかり取り量を変えるのは、ダイオキシンと PCB で変えたいということと思われるが、平成 19 年度もそのようにはなっていない。

(6) その他(クロスチェック)

(座) 参加機関数が少ない場合の評価方法について

(参) 常時監視等で、行政機関からの依頼により、委託業者や保健所等と定期的にクロスチェックを行っているが、その評価方法で悩んでいる。項目は主として生活環境項目で、参加機関数は多くても 10 機関までである。参加機関数が少ない場合の実施例で、模範的なものがあればご紹介願いたい。

(参) 当県も海水浴場や浄化槽の BOD、COD、大腸菌などの分析委託機関では 9 機関、水道関係では 5 機関程度と、少ない機関数での精度管理を実施しており、評価をどのようにするか困っている。必ずしも中央値や平均値が真の値とならない場合も考えられ、重金属などでは添加濃度を真値とみなしたりしている。

(参) BOD などの試料は、送付による影響が考えられるため、当日クーラーを持って集まってもらって試料を配分し、分析開始日などの条件をそろえてクロスチェックを実施している。

(座) 試料採取操作の精度管理について

(参) 試料採取方法の精度管理についても重要であるが、このことについての取り組みは考えているか。

(参) 当県では保健所が試料採取しており、BOD 等は保健所で分析、金属等は民間業者に委託している。最近他の部署から移ってくる人が多く、その人たちに対して新任者研修

を実施している。民間業者への研修は実施していない。

(参) 環境大気モニタリングは同時に県内 4 地点で採取しており、採取機関に対しては前もって採取方法を現地で指導している。水質については新任者の研修や委託業者の試料採取に立会いを実施している。

(7) その他(底質調査法)

(座) 「底質調査方法」の位置づけについて

(参) 国立環境研究所のホームページに掲載されている平成 13 年 3 月付「底質調査方法」の位置づけを改めて確認したい。平成 15 年ごろ、環境省水環境部企画課に電話で問い合わせたところ、「ホームページへの掲載をもって、各都道府県及び政令市への通知に代えた。公定法として使用して差し支えない。」という旨の回答をいただいた。しかし、今回の推奨方法では、「底質調査方法」(昭和 63 年環境庁水質保全局水質管理課)に基づき作成」との記載がある。加えて、平成 18 年度ブロック会議資料(九州・沖縄支部)にも「改訂には至っていない」と記載されている。

(助) 底質調査方法については、昭和 50 年 10 月 28 日に通知され、昭和 63 年 9 月に全面改訂されている。このとき、底質の暫定除去基準の分析は昭和 63 年の方法に従うということにした。これは水銀と PCB のみで、それ以外のものについては定めていない。平成 13 年 3 月付けでホームページに載っているものは改訂版ではない。水銀、PCB は昭和 63 年の方法を使ってほしい。それ以外はどちらでもいい。

8. その他(模擬大気)

(座) 模擬大気の添加共存成分濃度について

(参) 模擬大気に添加されている共存成分のうち、精度管理対象物質以外の成分についても測定していると思うので、そのヒストグラムだけでも報告の中で示してもらえると、結果がより有効に使えると思われる。次回模擬大気を使った精度管理を行う機会があれば考えていただきたい。

(助) 今回は精度管理対象物質以外の物質については、分析値を集約していないため対応できない。次回の検討課題とする。