

平成 20 年度環境測定分析統一精度管理ブロック会議議事録

- 北海道・東北支部 -

日時 平成 20 年 7 月 30 日 (水) 9:00 ~ 11:40

場所 JST イノベーションプラザ北海道

- 1 開会 北海道環境科学研究センター 環境保全部長(事務局) 横山 正芳
- 2 挨拶
 - (1) 全国環境研協議会精度管理部会長
(山形県環境科学研究センター所長) 小笠原 健志
 - (2) 北海道環境科学研究センター 所長 松岡 治
- 3 議事
 - (1) 環境測定分析統一精度管理調査について
環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室 室長補佐 高橋 祐司
 - (2) 平成 19 年度環境測定分析統一精度管理調査結果について
(財)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部環境対策課 課長 西尾 高好
- 4 特別講演
「環境測定分析における砒素・セレン等の測定について」
(独)産業技術総合研究所環境管理技術研究部門
副部門長(兼)計測技術研究グループ長 田尾 博明
- 5 ディスカッション
 - (座): 座長・事務局 (参): 参加者 (助): 助言者・有識者
(環): 環境省
 - (1) 塩化水素について
(座) 質問提案の主旨を説明願います
(参) 今回の精度管理調査の結果では、硝酸銀滴定法が一番棄却率が高かった。しかも、全て低い方に寄っており、分析法の問題と思われるズレ型をしている。イオンクロマト法も棄却されているが、その理由は希釈倍率の間違いなど分析法の問題という感じではない。大気汚染防止法では廃棄物焼却炉の塩化水素の分析は硝酸銀滴定法の値を用いて計算すると定められているが、もっと柔軟に JIS K 0107 に従って行うなどの書き方でいいのではないかと。このような結果がでてきていることから、法改正へと踏み込んで考えるということはないのか？

(環) 大気汚染防止法を所掌している水・大気環境局大気環境課に照会したところ、「測定方法自体は事業者が排出規制に適合しているか否かを判断するものであり、測定方法の見直しについては、測定方法の違いによる結果の差異、事業者による対応の可能性等を考慮した上で決定すべきと考えている。近年の JIS の見直しにおきましては、これらについてどの程度検討されたかが不明であるため、直ちに JIS の規定を準用する測定の見直しは適当ではないと考える。ただし、測定方法の見直しにつきましては、今後の課題としては十分認識しており、必要に応じてその検討を行いたい」とのとの回答をもらっているのご理解いただきたい。

(参) JIS でも硝酸銀滴定法とイオンクロマトグラフ法の比較を行っている。また、文献にも詳細な比較を行っているものもあり、直ちに法改正とはならなくても、これから議論を進めて法改正へとつなげていただきたいと思います。

(環) 他のブロック会議でも、まったく同じ意見が出されており、それらについても大気環境課へ報告しているので、担当も十分認識しているものとする。

(助) 実際の焼却ガスを吸収した場合、有機酸が残って妨害ピークとなることがあるのか？

(参) 場合によっては不明なピークがある。同定していないので、何かはわからないが、未燃物で糖などのピークがでることがある。特に廃棄物焼却炉では変なピークがあることがあり、そのような場合は違う方法で確認する必要がある。逆に妨害があればピークを見ればわかるので、見当をつけやすいと思う。

(座) 他に塩化水素の分析に関して意見はないか

(参) 廃棄物焼却炉の塩化水素を硝酸銀滴定法でやっているが、最近では性能がよい処理装置の設置事業者が多く、低濃度になっている。硝酸銀滴定法はやり方としては逆滴定であることから、定量下限や後々の行政措置考えて定量下限をクリアするとなると、採取時間が最低でも数時間に及んでいる実態がある。ぜひ、測定方法を検討し法改正へつなげていただけるとありがたい。

(2) 試料の保存容器の材質と保存性について

(座) 質問の主旨について、御説明願います。

(参) 排ガスの分析を引き継いでから、内部ではわからないこともあるので今回この機会に質問させていただいた。硝酸銀滴定法では定量下限の問題があるので、イオンクロマトグラフ法の検討をしてみようということになり、そのときに金属などの影響はどうかということになった。また、2年程前の東北・北海道ブロックの研究会での発表もあり、詳しく知りたいのでこのような質問をさせていただいた。

(参) 保存性については、なるべく早く分析するようにしているが、保存する場合は、ガラス器具による長期保存は溶出の可能性があるため、適当ではない。当所では、場合によっては最大4週間保存する必要があるが、メンブランフィルタ(0.2 μm)で

る過後、洗浄したポリプロピレンの試薬瓶、または低密度ポリエチレンの容器に移して冷蔵保存している。

- (参) 煙道測定は必要に応じて外注なので最近はやっていないが、数年前にスポット的に実施したときは、速やかな分析を心掛けた。
- (参) 煙道測定はほとんどやっていないが、ある場合は、速やかな分析を心掛けている。
- (参) 基本的には直ちに分析している。できない場合は約 1~2 週間冷蔵庫保存している。保存性についての知見は、特段県内には持っていない。
- (参) 硫酸化合物、窒素化合物は排ガスの連続測定を実施。手分析はハロゲン系の塩化水素、フッ素化合物になるが、フッ素化合物は近年、対象工場がなく、実施した事例がない。塩化水素は吸収液をメスフラスコに入れて期日をおかないようにして分析をしている。
- (座) これにつきまして、助言者の方々からなにかありませんか？
- (助) 低密度のポリエチレンの容器は通気性の問題で抜けてしまうことはないのか？ よく言われるのが、水銀などガス状のものは低密度ポリエチレンを通過してしまう。水銀は低濃度なので特に影響がやすい。冷蔵庫にいれておけば問題はないのだろうが、実験室内で塩化水素がでて、塩化アンモニウムが生成して白くなることなどはないのか？
- (参) 実際、低密度ポリエチレンは金属用で、イオンクロマトグラフ用はポリプロピレンだけを使用している。通気性の問題があるのであれば、今後も塩化水素などには使わないようにしていきたい。

(3) イオンクロマトグラフ法の留意点について

- (座) 先ほど説明していただいた主旨に付け加えることがあればお願いします。
- (参) イオンクロマトグラフ法は電気伝導度がある一定の温度で測っていることになるが、最終的に物質の解離定数がどのくらいなのかなどについても知見があれば教えていただきたい。
- (参) 当所の機器はサプレッサー方式なので陽イオンは影響がないのではないかと考えていたが、昨日の説明会でナトリウムイオンが妨害するときがあるとの話があった。脱硝を行う施設ではアンモニアがたくさん入ってくる。この場合、アンモニアも干渉する可能性がある。回答には、アンモニアの影響でカラムが劣化しないように希釈した方がよいと書いたが、アンモニアが妨害する可能性について先生に伺いたい。通常、煙道排ガスの採取では、フィルターをとおして、粒子状物質が入らない様に採取するので、金属の混入は少ないと考えられる。むしろ、ステンレス製の採取管を使用する場合、凝縮水に鉄・ニッケル・クロムが大量に入ってくる場合がある。特に長時間の場合は可能性が高い。(1%は超えなかったと思う) それらが干渉する

可能性については先生に伺いたい。吸収液の過酸化水素が干渉する可能性があるが、通常の0.3%であれば、干渉は見えないとDIONEXの技術資料にある。これが、2%、原液30%であれば、そのままとカラムへの影響があるので工夫が必要である。

(参) 煙道の分析例は少なく、重金属を含有した検体をイオンクロマトグラフで分析した経験がないが、今回の質問について調べたところ、TOYOPAKで重金属を除去するろ紙(イオンクロマト用)がでていたので参考までにここに紹介した。

(参) 硫酸化物、窒素酸化物は排ガスの自動分析なので手分析は塩化水素のみである。イオンクロマトグラフ法で分析しているが、JIS K 0107では塩化水素は過酸化水素ではなく水を吸収液として採取できるので、その場合通常の方法と同じなので、今のところ特段重金属による影響等についての知見はない。排ガス採取の時に先端にウールを詰めたり、イオンクロマトグラフに注入する前にろ過をするので、ある程度の粒子状のものは除去できると考えている。

(助) 一般的にはサプレッサーを使わないタイプでは、金属イオンはプラスなのでイオン交換樹脂の最初のところ、ウォーターディップの前あたりにでてくる。もし、溶離液より濃い試料であればプラス側に出てくる。同程度のイオン強度であればほとんどでてこない。今回の統一精度管理の調査でも、イオンクロマトでいくつかウォーターディップの前後に非常に正に振れているピークがあった。これはナトリウムの影響が出ているのではないかと考えられた。サプレッサーを使うとほとんど問題ないと思われる。煙道排ガスの吸収ガスの中にはアンモニアが一番多いのではないかと。また、粉じんが吸収され、その中に金属イオンが入っていればその影響もあると思われるが、実際の煙道排ガスを分析したことがないので、陽イオンの濃度がどの程度なのかかわからないので答えられない。濃度が高いとでてくる可能性もあるが、通常ではあまり考えられないのではないかと。塩素はウォーターディップのかなり後にでてくると考えられるのであまり問題はない。フッ素の場合はウォーターディップと一緒に出てきやすいので気をつけなければならない。あまりないと思われるが、煙道排ガスの中に粉じんがたくさんあり、その中にアルミニウムがあると、フッ化物と錯体を作るので、通常のフッ化物イオンとは違う位置にピークが出てくる可能性がある。そういった場合、少し影響があると思われるが、これも実際に分析したピークを見てもないとわからないし、恐らくアルミニウムは排ガスの吸収液には入ってこないと考えられるので、基本的には問題ないと考えられる。先ほどの話にもあったように排ガスの場合はむしろ有機酸の方が問題あると思われる。

(座) 他にありませんか

(参) 回答に載っていませんでしたので当市のことを説明します。

煙道排ガスの調査では、先ほど塩化水素の指摘もありましたが、廃棄物焼却炉は硝酸銀滴定法、それ以外は、昨日の精度管理で問題があるのではと指摘されたチオシオン酸第二水銀法による分析を行っており、イオンクロマトグラフによる分析は酸性

雨等の調査では行っているが、発生源の調査には使用していない。

(4)「環境測定分析の外注に関する精度管理実情調査」について

(座)質問の主旨について、御説明願います。

(参)各道県でも同じと思いますが、当県でも財政的な観点から外部委託が進んでいる。

環境省で昨年度から2年間にわたり「環境測定分析の外注に関する精度管理実情調査」という調査が実施されている。各道県におきましても、外部委託する際データの精度管理をどのようにするのか、対応に苦慮しているものと思われる。異常値がでた場合どのようにするのか、精度管理の仕方をどうやっていくのかということをも具体的に委託契約に盛り込んで行かざるを得ないと考えている。環境省でこのような2年にわたる調査の取りまとめが配られているが、こういった調査結果から、今後、環境省、国で統一的な精度管理の指針といったものに取りまとめられていくのか御教示願いたい。また、精度管理部会の幹事県ということで入ってきた情報であるが、環境省が立ち上げている別の検討会の中の公共用水域・地下水の常時監視関係のワーキンググループで精度管理指針が検討されており、今年度中に取りまとめを終えるとの話もあり、環境省の考えを伺いたい

(環)すでにブロック会議に出席して、そのようなご意見を頂いているところでもあるが、各地方環境研究所において、異常値等がでた場合などは経験豊富な人に聞いて判断するなどの話を聞いている。その世代がどんどん退職する上、行財政改革により自前でできなくなり、外注するケースも増えていくものと考え。そういった外注した場合、精度管理をどうするかを早急に検討しなくてはならないということは認識している。先ほどの話のとおり、水質監視業務にかかる精度管理検討会が立ち上がっている。今年を目途に自治体等が水質の常時監視の測定分析を外注するにあたり、ガイドライン的なものを策定、取りまとめる動きがある。環境省水環境課が担当窓口であり、当室環境管理技術室も検討会にオブザーバーとして参画している。今、ガイドライン的なものを取りまとめているので、大気・土壌についてもそれが活用できると考えており、検討会に出席してその動向を見ている。ただ、早急に外注に係る精度管理のマニュアル的なものは作れるものなら作っていきたいと考えている。

(座)これにつきまして、当自治体の外注に関する実情や課題を報告させてください。

(参)当自治体では、平成17年度から、水質測定(公共用水域等・排水)に関して外部委託を実施し、当所も委託業者に対する精度管理を行っている。実情として、公共用水域をブロックに分け、また、排水、地下水は各支庁で委託契約を結ぶため、毎年受託業者が10社程度であり、その業者に対して精度管理を行っている。また、入札に条件をつけていないので、計量証明事業所であれば入札に参加でき、価格の安いところが落としている。精度管理の中で本調査の結果も参考にしているが、参加機関は委託業者全体の半数程度である。その理由としては、排水だけの分析をしてい

る小さな業者も多く、参加できる分析対象項目がないことが挙げられる。来年、CODが入る予定であるので増えてくれることを期待しているが、今後、測定項目を設定するにあたり、環境基準や排水基準のある一般項目が増えると、外注先の精度管理をする際に参考とできるのでありがたい。

当所の精度管理としては、SOPを提出してもらうことと標準物質による精度管理を実施しているが、やりやすいことから金属などの機器分析項目が多い。しかし、問題となるのはBOD、COD、大腸菌などであるので、このような項目の精度管理の方法に何か知見があれば教えていただきたい。

(座) この外部委託に関して他になにか御意見等はないか

(参) 今年の水環境学会でも各県でも外部委託が進んでいるとの話が出ていた。

なかでも、自分達の技術水準をどのように維持するかが危機的な問題との話があった。人員削減や財政難もあり、実際にやらなければならない項目はたくさんあるが、維持できない可能性がある。今後、なんらかのガイドラインをしっかりと作って頂かないと、これからの環境をどう維持していくかということが危ういのではないかと思う。その辺についての知見があればお願いします。

(環) 各自治体の事情が異なるので統一的なマニュアルは簡単には難しいと思われる。環境省でも随意契約が難しくなっており、入札を行っているが、価格的に安いというだけでなく、契約内容を確保するために、MLAPをもっているなど入札参加条件をつけて実施している状況である。各自治体によって契約内容等の事情は違うと思うが、外注する際においても契約条件等をつけて質の確保をせざるを得ないと考えている。