

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

- 東海・近畿・北陸支部 -

日時:平成20年7月23日(木)13:30～16:30

場所:和歌山ビッグ愛1202会議室

1 開会

2 挨拶

和歌山県環境衛生研究センター 所長 高松良文
環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室 室長 岩田剛和

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」

東京大学大学院新領域創成科学研究科 准教授 吉永 淳

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)模擬排ガス吸収液試料のイオンクロマトによるフッ素の測定について

(座) 議題の提出経過について説明願います。

(参) イオンクロマトによるフッ素の測定でフッ素のピーク位置近くに妨害ピークが重なり、溶離液の条件を変更してフッ素のピークと妨害ピークを分離して定量したが、本来は蒸留しなければならないのでしょうか。

また、今回の試料に妨害物質は入っていないようなので、コンタミと考えるべきなのでしょうか。

(座) 助言者の方、意見ををお願いします。

(助) 今回の試料には塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオンしか入っていないなく妨害物質はもともと入っていないはずなのでフッ素のピークに近いところの何かがコンタミした確率が高いと思います。

ウォーターディップとの分離はきれいにできましたか。

(参) 分離はきれいにできていたので妨害物質として有機酸が入っているのかと思っていました。どこかで有機酸がコンタミしたのかもかもしれません。

(助) 有機酸がコンタミした可能性が考えられます。

実試料をイオンクロマトで測定するときは何らかの有機酸系の妨害があると想定しなければならぬので、水蒸気蒸留をした方が安全だと思います。

(参) 炭酸系の溶離液を用いて標準的な AS12A カラムで標準的な溶離液で分析すると 15 分以内に硫酸イオンまで測定できますが、フッ素イオンを測定するときは溶離液組成を NaHCO_3 の濃度を高め、 Na_2CO_3 を低めに調整してフッ素が 10 分位に溶出するようにすれば分離はかなりできると思います。全体とすれば 30 分～40 分と時間はかかりますが、水蒸気蒸留をおこなうより、時間的にも早く、実用的かと思いますがいかがでしょうか。

(助) 原則から言うと告示の方法は水蒸気蒸留がベースであると考えられるので、その方法に従って分析して頂きたい。イオンクロマトはリテンションタイムだけなのですべてが完全に分離されている保証はない。ただ確認を行うには現実的な方法であり、問題は無いと思います。

(2) 底質試料 2 ダイオキシン類の報告について

(座) 議題の提出経過について説明願います。

(参) ダイオキシンの分析において毒性等価係数が設定された 29 の異性体をそれぞれ独立定量で定量された値なのか否か、はっきりわかる様な方法で集計した方が良いのではないかと思います。分離できない異性体については非 2,3,7,8-位塩素置換異性体を併記させるとか、異性体ごとに定量した GC のカラムの種類をすべて併記させるといったような集計をされてはいかがかなと思います。

(参) きれいに分けられたデータなら独立した定量結果を報告するような形になればよいと思うが、集計が繁雑になるのではないのでしょうか。他の機関も同様に独立した定量結果で報告する様に話がまとまればよいと思います。

(参) 各異性体ごとに集計するのはいいことだと思うが、数が多いので集計が大変になるのでは。各異性体ごとの濃度が記載されているのでそれを参考にすればよいのではと思います。

(参) 各異性体ごとの報告方法がないのはおかしい。

(参) 各異性体ごとのばらつきは大切な情報だと思います。

(参) 完全分離ができていない場合は、完全に分離できる異性体に比べるとばらつきも大きくなると考えられるので、分離の可否を報告書に明記することはいいことだと思う。

(助) 今年から JIS の方でもきちんと書くことが要求されているので調査報告書についても異性体ごとに報告できる様に準備中です。カラムの種類を書く欄、GCMS の条件を書く欄等を設けて細かい解析ができればよいと考えています。

(3) 模擬水質試料の有機スズの分析について

(座) 議題の提出経過について説明願います。

(参) 有機スズ化合物の TBT、TPP を同時分析を行ったのですが、TBT については良かったが TPP があまり良くありませんでした。自分ではかなり注意して行ったつもりだがどこか吸着があったのかも。分析時の注意事項を教えてください。

- (座) 有機スズの分析に参加された機関の方、意見ををお願いします。
- (参) 当機関もTPTの回収率が良くなかったのですが、聞いた話では誘導体化がうまくできているかどうかは回収率に影響してくるということと、当機関ではエチル化して溶媒抽出を行ったのですが、その抽出時のpH調整も重要であるそうです。
- (参) 食品等の分析で抽出してから誘導体化すると誘導体化率が非常に悪かった経験があるので今回は誘導体化してから抽出する方法をとった。TPTは魚では特に回収率がよくなかった。魚、底質などではTBTとTPTの誘導体化率の差が出やすいのではないかと考えている。サロゲート回収率で誘導体化の度合いを確認することで対応できるのではないのでしょうか。
- (参) 当機関はTBTのサロゲート回収率が70%位と低かったので改善方法を教えて頂きたい。TPTの方は逆に120%位と非常に高かった。カラムのクリーンアップが不十分だったのかもしれない。
- (助) 今回の試料には妨害物質は入っていないのできれいにいくと予想されるのですが、環境試料とか食品だと誘導体化が十分にいかない場合がある。それでサロゲートをいれてサロゲート補正を行っているので本来ならうまくいくはずなのですが、吸着または誘導体化のところがうまくいかなかった等の原因が考えられる。今回の集計結果ではTBTとTPTで差は見られなかった。pH、吸着、誘導体化等のいろいろな問題が微妙に関わってTBTとTPTの回収率の比率が変わったのではと思います。

(4) データの信頼性、異常値の判断について

- (座) 議題の提出経過について説明願います。
- (参) データの信頼性の確保、異常値の判定はどのようにしていますか。
特にシステマティックに異常値の判定をしているわけではなくベテランの人に判断を仰ぐといった方法をとっているが、ベテランのかたもあと数年で退職を迎えるのでシステマティックにデータの信頼性を確保する方法をとっている機関があればお聞きしたいと思います。
- (座) 皆さんのところではどうしているのか意見ををお願いします。
- (参) 過去からのデータ、周辺の状況から判断している。経験的なものによることが多く、明確な基準があるわけではない。その時に応じて判断している。
- (参) 自前の分析ではSOPを整備し、内部精度管理を実施している。異常値がでる場合もあり、その時は分析機器、分析方法を変えて確認を行っている。熟練者の感覚が一番優れている様と思うので分析担当者以外の複数人でのチェック体制を整えている。委託に出している分についての異常値は状況確認、再分析をお願いすることもある。
- (参) システム的に異常値を判断する方法はない。過去のデータと照らし合わせて大きく異なる場合は再分析したり、分析方法を変えて確認している。
- (参) 過去のデータと比べたり、ベテランの人の指示を仰いでいる。再分析や別の分析方法を試すこともあります。
- (参) 同一試料を何人かで同時分析して、問題点を話し合ったり、既知濃度の試料を年一回測定して正確な数値が出ているかという確認をこまめに行うことによりデータの信頼性を確保している。

(参) 公共用水域の海域に関しては去年まで自分のところで行っていたが一部の項目を外注に出すことになった。全窒素は公定法(銅・カドミウムカラム還元法)だと人手が取られるということで外注に出したが、当機関でも TOC 計に T-N 計がついたもので確認している。COD の値も TOC 計の値と同じような傾向を示しているか確認している。

委託に出している分についても異常値がでた場合、当機関でも確認ができるように少しずつ(500ml)であるが試料をもらっている。

(参) 異常値がでたら分析方法や分析機器を変えて確かめています。重金属ではブランクの数を増やして確認しています。土壤汚染地域を指定するときなどデータは非常に重要であり、行政の仕事をしていたときは、測定機器を変えて分析する様に依頼したことがあります。異常値に対する対応の仕方について情報を共有していければよいと思っています。

(参) 過去のデータから判断したり、精度管理指針に書かれている様な二重測定を定期的実施しています。

ダイオキシンの測定は3本のカラムを使っての分析はやっていません。基本的にはツ・カラム方式でやっています。グルーピング法を使って1本のカラムですべてのダイオキシンを見て、もう一本のカラムは456位の塩素型ダイオキシンを見るという方法をとっています。456位の塩素型ダイオキシンについてはカラム間で一部クロスチェックをしています。このようにして迅速化と精度確保のバランスを取る様になっています。

(参) 添加回収、再分析、今までの経験、過去のデータを参照する。

(参) 他の分析方法、過去のデータ、場所、業種などを確認する。

(参) 過去からのデータの傾向を確認したり、熟練者の意見を聞いて判断している。

(参) ダイオキシンに関してですが、機器に打つ時には既知濃度の標準を必ず打つ、溶剤だけを打ってキャリアオーバーがないか確かめるといったことをしています。ダイオキシンは異性体の数が多く、結果のデータが膨大でどこが異常なのかわかりにくいこともあるが、汚染状況により異性体ごとの比率が違ってきている。過去10年間位のデータをエクセル上に残してあり、河川ごとの異性体の比率がわかってきているので、分析結果を入力すると異常値かどうか判定できるシステムを構築しています。

異常値と確認されたらベテランに指示を仰いでます。

(参) システム的な判断はしていない。過去のデータと比較し熟練者の意見を聞いている。ダイオキシンに関しては異常値が出たら他のカラムで再測定しています。

(座) 助言者の方、意見ををお願いします。

(助) 異常値が出た場合は熟練者に聞いたり過去のデータを参考にする。これからは経験豊富な熟練者の方がどんどん退職していくのでデータを蓄積して過去のデータをデータベース化して見ていけるようにすることが大事だと思います。試料にもよるができるだけ追試できる様にサンプルを保存しておく。異常値が出た場合は標準、検量線、チャートなどを確認し、他の分析方法や分析機器があるなら試みましょう。また、一定の試料数毎に標準やブランクを入れたり、既知濃度の試料を分析することでデータの信頼性が上がります。

異常値が出た場合のマニュアル化は難しいと思うが、SOPをきちんと整備し、

検量線を正確に作成するなど基本的事項を守るのが重要と考えます。

(参) 水道局にいた時、河川水の分析をしていましたが、そこではISO17025(重金属)でデータの信頼性を確保し、10検体毎に標準を測定して濃度変動を確認していました。

(5)排ガス試料

(参) 今回、排ガスのサンプルに不具合があり、硫酸化物がうまくいかなかったが、今後も行う予定はあるのですか

(助) ガスの容器に問題があったので高価なタイプに変更すれば大丈夫だと思います。次回の実施は4年以上先になるのでまだ、正確なことは言えませんが、ガスを封入した段階で3ヶ月以上安定かを確認したうえで行いたいと考えています。

(6)キレート樹脂での金属分析

(参) 金属の分析で固相抽出がありますが、海水中の鉛測定には非常に有用だと思います。公定法になる予定はあるのでしょうか。異常値の確認にも使用したいと思うので信頼性についてもお聞きしたい。

(助) キレートディスクを用いる方法は亜鉛とウランの分析で公定法になっています。他の元素についても適用可能で次回のJIS改訂に向けて固相抽出の検討が始まっていると思います。海水、排水でも性能がよく有用な方法であると思っています。近い将来にはJIS、公定法にたくさんあがってくると思います。

(参) 海水中の鉛の分析をキレートディスクで実施したことがあります。低濃度まで良い回収率で分析できました。

(助) 海水のウランの分析に関してはちょっと厳しいでしょう。陰イオンになっているので吸着が悪く、カルシウム除去のために洗浄しすぎると一緒にディスクを通り抜けることもあります。また、アルカリ土類金属が共に濃縮されることもあります。ただ、最近はそれらの問題を改善したキレート樹脂があるのでそれは非常に性能がいいと思います。