

平成 21 年度環境測定分析統一精度管理ブロック会議議事録

- 中国・四国支部 -

日時：平成 21 年 8 月 5 日（水） 9：30～12：00

場所：岡山国際交流センター - 5 階会議室（2）

1 開会

2 挨拶

岡山県環境保健センター - 次長 花岡 勇

3 議事

（1）環境測定分析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 20 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土壌・底質中のフタル酸エステル等有機化合物測定について」

国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部長 西村哲治

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）ばいじんにおける高マトリックス溶出液の前処理について

（座） 予め提出いただいた質問表で、廃棄物焼却施設からのばいじんなどのマトリックスを多く含む溶出液の前処理方法について質問が出ていますが、回答のほどよろしくお願ひします。

（助） 溶出液の中の酸化物が溶けにくいということでしょうか。

（参） 有機物が無くなっている場合、どの程度の酸分解を行う必要があるのでしょうか。

（助） ばいじんの種類によると思う。例えばコ-ルフライアッシュは、石炭の燃焼物なので有機物が残っている。そういう場合は、硝酸とか過塩素酸で有機物を分解する方法がある。分解法は、水質の方法を使うとよい。普通のばいじんであれば、高温処理されていればほとんど燃えてしまっているので塩酸、硝酸又は混液による煮沸で十分です。

実際にどれだけ有機物が残っているのか、燃焼温度とか、何を燃やしたかによると思う。実際試料に応じて検討していけば良い。重金属の場合、TOC を測定すればどれだけ有機物が残っているか分かる。TOC を測って有機物が残っていれば硝酸 - 過塩素酸で分解する。後は何で分析するかによる。ICP,ICP-MS で分析する場合、多少残っていてもプラズマの中で分解する。塩酸 - 硝酸で 15mL くらいまで濃縮する。

- (座) 沈殿物が残っている場合、沈殿物を除外する方法は
- (助) 基本的には全量分析なので分解する。
- (参) 沈殿物が無くなるまで分解操作を行うのですか
- (助) 試料による。沈殿物が多い場合、塩酸 - 硝酸で 100mL 15ml まで蒸発させて分解する方法が良い。
- (参) 石炭の燃焼の場合、有機物があれば褐色の煙がでるのか。
- (助) 硝酸を入れれば出ると思う。
- (参) 褐色の煙が無くなるまで分解するのか。
- (助) 基本的にはその方が良い。
- (参) 今回のばいじん溶出液試料の場合、最初から透明で見かけはきれいで、色の付いたガスが出なかった。
- (助) 今回の場合はいろいろな前処理が行われていて、塩酸又は硝酸で煮沸するだけでも、さらに液量が 15mL まで加熱分解しても同じ値が出ているので、今回の試料に関してはどちらでも良かった。懸濁物があまりない場合であれば、塩酸 - 硝酸で煮沸する程度で良い。
- (座) カ - ボンがある場合の前処理は。
- (助) カ - ボンがたくさんある場合、硝酸 - 過塩素酸で前処理を行う。
- (座) 他に金属関係で質問は。
- (参) 装置の問題かもしれないが、前処理をする際に、硝酸 - 過塩素酸で分解する場合と硝酸だけで分解する場合を比較すると、過塩素酸分解すると影響が出る。測定法は ICP 発光です。
- (助) ICP 発光では過塩素酸の妨害はほとんどないはずですが。可能性としては過塩素酸が沢山残っていた場合、過塩素酸が入っていない標準液に比べて液の粘性が少し変わってトーチへの吸い込み量が違ったために、感度が変化することが考えられる。通常は、補正されて問題になるとは思えない。原因はよく分からない。
- ICP-MS の場合は、塩化物が入っていると塩化物の干渉が出るが、鉄とか有機物は干渉しない。通常の岩石の分析の場合でも、最後に硝酸、過塩素酸で分解すると、過塩素酸が残った状態になるが、標準液に適量の過塩素酸を加えて確認する。鉄とか銅とかの共存が問題になったことは私の経験ではない。
- (座) 他に何かないでしょうか。
- (参) ICP-MS で測定する際、塩素の濃度が濃い場合、どの程度の塩素が入っていたら影響があるのか。

- (助) 現場の分析はあまりやっていないのでどの程度まで塩化物が入っているとまずいのか分かりませんが、過去に行った環境省の調査では、砒素を ICP-MS で分析した場合、海水そのままでは駄目で、1/10 ぐらいに薄めてもあまり良くなかった。海水が入っていると環境基準レベルの検出は難しかった。その時でもコリジョンセルを使うとなんとか 1ppb あたりまでは測定できたと思う。
- (座) 統一精度管理調査結果の説明の中で、ICP 発光の設定波長が適切でないために、精度が低下したとのお話がありましたが、ICP 発光の基礎的知識の理解が出来ていない場合があると考えてよいのでしょうか。
- (助) ほう素の例ですね。感度が良く干渉の少ない波長を選ぶのが原則ですが、実際には、標準液の綺麗なピ - クと比較して、試料のピークの横に大きいピ - クがあれば使うべきでないことに気がつかなければならない。それができないようでは分析者として問題である。波長の選択方法に関する基本的な考え方が理解できていない。文献情報だけから、事前に個々の波長に妨害ピ - クがあることを知ることは難しい。
- (座) ICP 発光分析は、外れ値が出る頻度が高いのか。
- (助) 発光分析はあまり外れ値がないのですけれども、今回のほう素は例外的に多かった。外れ値のである原因は、分光干渉とメモリー効果が主なものです。
- (座) 有機物関係、ダイオキシン類についての課題はありませんか。
- (参) 分析項目の予定表にダイオキシン類は 21 年度、22 年度無かったように拝見しているが、やはり行うのでしょうか。日環センタ - と環境省にお伺いしたい。
- (助) 調査の実施試料は前年度 12 月から 3 月にかけて検討され、そこで次年度の計画を決めるので今の所ダイオキシン類について予定はありません。
- (参) 今のところないということですか。
- (助) 12 月から 3 月にかけてどうするかを検討していただき、正式に決める予定です。
- (参) 長期計画に基づいて検討するということが。
- (助) 長期計画に基づいて実施することになっているので、前年度 12 月から 3 月に調査計画どおりに実施するのか、他の試料を対象とするか検討する。17 年度、18 年度に 22 年度、23 年度の計画を立てているので、これから先のことは二 - ズによって対処する。
- (参) 毎年ずっとダイオキシン類を実施している気がする。20, 21 年度だけでなくその前も実施していた。
- (助) 10 年度から実施している。それなりに精度が良くなっている。調査部会で検討している。逆にこの辺の要望が多い。
- (参) なぜずっと続けるのかなというのが 1 つ。もう止めた方が良い。
- (環) 次年度では、廃棄物の PCB の要望があり、実施となるかもしれない。
- (参) ダイオキシン類は、土壌、底質、ばいじんとそれなりに二 - ズがあるかもしれないが、自治体では半分ぐらいしかやっていない分析になっている。自治体だけでなく民間も含め

て幅広くやっているものをタ-ゲットにしてもいいのではないか。

(助) そういう要望があれば調査部会で検討していただく。

(参) ダイオキシン類については、日本分析化学会の技能試験に参加する人がいると聞いている。棲み分けが必要なのか。

(助) ダイオキシン類以外に要望が多いLC/MSについては。

(座) LC/MSについては、PFOS・PFOAは各自治体もしているのを考慮してほしい。

(参) 土壌や底質などは硝酸と過塩素酸で分解して蒸発乾固する。蒸発乾固すると、鉛などが飛ぶと聞いたのですが。

(助) 硝酸、過塩素酸ですかね。飛ぶ可能性があるかもしれないが、私の経験では土壌関係ではあれば、塩化物がいっぱい入っていると、沈殿 $PbCl_2$ して不溶性となることはあっても飛ぶのは意外と少ない。ただ、加熱し過ぎると飛びやすいので乾固した後すぐ止めるのが良い。硫酸の場合、温度が 300 を超えたりすることがあるので、あまり乾固し過ぎないのが良い。ヒ素、セレンは乾固すると、おそらく飛ぶと思う。ヒ素の塩化物の沸点は百数十度であり、セレンの酸化物も沸点が低い。硫酸で加熱し過ぎると飛ぶというデ-タを、かなり前に、近畿地方の方が分析化学会で発表されていた。乾固と書いてあったら乾固したらすぐ止めるか乾固直前で止めるのが良い。

(座) 分解容器の影響については

(助) ガラスの方が熱が伝わりやすいので、クロム等は飛びやすいかもしれない。過塩素酸を使う時、乾固と書いてあるが爆発の恐れがあるのでくれぐれも気をつけてやって頂きたい。有機物がたくさんある状態で乾固させると爆発する恐れがある。

必ず硝酸等で有機物をほぼ分解した状態で最後を飛ばす。

(座) 他に何か、講演でマトリクス効果の話題が何度もでしたが、定量する場合に、マトリクス効果を減らす方法として、クリーンアップをしっかりとやるのが一つの方法ですが、その効果をどう判定したら良いのでしょうか。回収率を見るのが一番良いでしょうか、サロゲ-ト法で面積値を補正するとか、ピ-ク形状を観察するとか、内標準の面積値を監視しておくとか、どれが良いのでしょうか。

(助) 内標準も近ければいいですけど、多分若干離れているでしょうから、補正が難しい場合がある。ピ-ク形状等も、多分皆様方が扱っている試料が全て異なりますので、どう判断するのか、なかなか難しい。

そういうマトリクス効果がないような高濃度スタンダ-ドによる添加回収実験を基準にしながら、クリーンアップの効果を比較検討することだと思います。

(座) 内標準として多環芳香族のd体を使っている。ところが多環芳香族は意外にテ-リングし易くて、それ自体がマトリクス効果が一番大きい物質のため多環芳香族のd体を使用することが精度を落とす原因となる場合があると思うのですが。

(助) それについてはケ-スバイケ-スと思うが、内標準を使わない方が良いということにはならないと思います。

- (座) 多環芳香族は平面構造を持つためカラムに吸着しやすいとか、インジェクション等のいろいろなところに吸着する。多環芳香族のd体は安かったために、昔からよく使われてきたが、今となってはかえって精度を落とす原因になっていると思います。
- (助) 多環の場合は、そういう認識があるのかどうかわかりませんが、d体を使うことは、全体的にみるといいと思います。特に、サロゲ - トを使って分析をするという手段は全体的にみれば良いことです。これからも情報交換しながら方法をかためていくのが良いと思います。
- (助) PFOS・PFOAの分析ですが、出席している方で測定している所はどのくらいいるのですか。1ヶ所だけですか。安定同位体をサロゲ - トに使っていますね。安定同位体は高価な点が問題で、また、カルボン酸の方は安定同位体の種類が十分でないのが現状である。
- (座) その他 の質問に関係するのですが、水のクロスチェック試料にフミン酸を添加されていましたが、今後もある程度マトリクスを含んだ試料をクロスチェックする方向で行うのでしょうか。
- (助) 実際測定される時は共存物質が入っている。試料調整の所で何を混ぜればいいのか非常に難しい。単純に言えないと思う。可能な所、個人的な意見であるが、一般的に共存物質を入れて測定の方が技術的な何か課題も見えてくるし、いい結果が得られると思う。今回の場合は試料調整でフミン酸を入れて測定した。今後については、環境省さんと検討したうえで行うことになると思う。
- (助) 狭い範囲でクロスチェックをやっている場合は、手渡して試料を渡すとかできるのですが水試料の場合は問題です。よっぽど安心して輸送できる範囲内しかクロスチェックを実施できない。水質で重金属の場合、自分でチェックしてある程度酸性を保っていれば大体大丈夫です。土とか底質の場合は、そのまま混ぜてただけで良い。
- (座) 水質の場合、配布した標準液を精製水に入れる方法だと、良い結果しか出てこない。
- (助) やはり水を配る場合、私たちもサンプリングボックスを持って、クール便で送る手もあるが、広範囲に多くの機関に出来るだけ同じ条件で送るのは難しい。共存物質がその間にどのように反応するのか見ておかなければならない。実際試料を作るということは非常に苦勞する。2週間、1ヶ月くらいなら大丈夫。1ヶ月過ぎたら本当に大丈夫か保証がない。不安なところがある。それぞれの県で精度管理をしている所もあるがなかなか難しい。
- (参) アルキルフェノール類でサロゲ - トを使用しているが、エチル化して、最後に内標準を入れているが、内標準がテ - リングする。回収率がばらついたりしているが、いい内標準はないのか。
- (助) 個人的にはテ - リングするというのは理由がある。一般的に全部の標準を誘導体化しているが、大変ですけれどそれをするることによって、内標準にどういうものを使うかは申し分けないが、何か工夫するしかない。申しわけないけれどもうまく当たればよいが、

難しいものは難しい。

(2) 各自治体で実施している精度管理について

- (座) 各自治体レベルで実施している県内の分析機関を対象にしたクロスチェックについてお話を聞かせてほしい。
- (参) 酸性雨でイオン関係をしている。外国との関係があって頼まれた酸性雨を毎年している。
- (座) どこが主催か。外国でなくても。
- (参) 酸性雨研究センターです。新潟です。
- (参) 水道水、項目は鉛、ホルムアルデヒドです。
- (参) 自分の所で参加しているのは酸性雨。対象は委託先の企業、業者など昨年からやっている。
- (参) 精度管理は受けているものと県が主体で実施しているものがある。県が実施しているものは、水道水で県内の9機関で分析機関、指定検査機関を中心に自分の所でサンプル作成し、送付して分析してもらって解析している。
- (参) 自分の所で試料を作成して、浄水の場合は pH、COD、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素。各事業場排水は COD、BOD です。
- (参) 平成20年度は水道水を実施した。県内の保健所が全部統合されたので、今年から実施していない。
- (参) 県の保健所、市の保健所、環境計量証明所を対象に COD(海水)、窒素・リン(河川水)、BOD(集めてやり方の研修のみ)をしている。
- (参) 平成6年度に保健所を対象に COD、SS を実施した。その後県内の検査機関にも参加してもらって、2~3年前に重金属、VOC を行った。重金属は安定で楽であったが、VOC は施設的に無理であった。
- (参) 外部精度管理は統一精度管理だけしかしていない。後は内部精度管理です。
- (座) 県内の公共用水域を委託している国土交通省、市及び委託業者と年に1回行っている。項目は農薬、BOD、COD、全窒素、全燐です。

6. 次回開催県紹介

島根県

7. 閉会