

平成 22 年度環境測定分析統一精度管理ブロック会議議事録

- 九州支部 -

日時：平成 22 年 8 月 4 日（水）13：30～15：35

場所：佐賀県庁本館正庁

（佐賀市城内 1 丁目 1 - 5 9）

1 開会

佐賀県環境センター 企画・情報課長 松本高次

2 挨拶

佐賀県環境センター 所長 岩崎俊満

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 高野厚

（2）平成 21 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

質問 有害大気の揮発性有機化合物で室間精度が高極性や高分子ほど CV 値が悪くなっているところがあると思うが、当所の場合だとスチレンとキシレンが重なってしまい、そのせいで値が他の物質に比べて悪くなっているのではないかという感じがあるが、他の分析機関においてのスチレンとキシレンの分離度を教えていただきたい。

回答 詳細項目の 4 項目は分析条件等の詳細なデータをもっているが、参照項目は基本的には分析結果だけの報告でよいことから、はっきりしないところがある。

質問 DL-PCB で CV が 10% を超えているということであるが、この濃度が一般的に精度管理分析をできるものなのか、それとも低濃度になれば CV は 10% 値にこだわらずにいいのではないかという話はないのか。

回答 1 異性体ごとのひとつひとつかなり低いというのがあって、不検出で出されたところもあってかなり難しいと思われる。

回答 2 今回の DL-PCB の実測濃度については非常に低い。さきほどの報告でも 0.001ng/g（1 pg/g）である。TEQ の実測濃度でピコグラム単位のものには TEF をかけると実際にはフェムト（fg）/g という単位になり、計算上ありえない低濃度の表示になるが、実際はそこまで実測はできないので TEF をかけると、大変低くなる。今、言われたように CV% が 10% 超えるというのは、おそらくばらつきが相当出てくるものと考えている。

濃度が高い分については、10% を超えてしまうとよくないと思う。去年は結構濃度が高かったため、10% 前後のばらつき具合だったように思う。

4 特別講演

「環境測定分析におけるダイオキシン類等の簡易測定法について」

講師：愛媛大学農学部環境計測学 助手 松田宗明

質問 PCB 分析用標準物質等で古くなった物をどのようにされているか教えていただきたい。

回答 ずっと保管している。

余談になるが、ダイオキシンを分析した抽出液を数値の報告が終わって、半年ほど経った後、各分析会社は専門の業者に引き取ってもらっているとのこと。

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) 模擬大気試料(1,3-ブタジエン)のピーク分離について

(参) 1,3-ブタジエンについては、標準試料であったためピークがよく分離されたが、濃度が高めに出た結果となった。カラムの初期温度を 40 から昇温分析すると、通常の大気試料ではピークが不十分で適切にピーク分離ができない場合がある。

この対処法として、カラムの初期温度を液化炭酸ガスにより 0 から昇温分析することで分離が可能とされているが、保持時間の精度を維持することが難点とされている。

今回の分析で、カラムの初期温度を液化炭酸ガスにより 0 から昇温分析された事例と分離状況があれば御教示いただきたい。

(助) 専門の先生に調べてもらったが、0 からというのは少ない。それらのクロマトグラムを調べると、分離状況は 40 から行ったものと大差はない。

(参) こちらで行っている方法としても液化炭酸ガスにより昇温しているが、うちで使っているカラムは AQUATIC ではなく、スペルコ製の VT-1(DB-1 相当のもの)で測定している。1,3-ブタジエンについては分離は問題ないが、アクリルニトリルの近くに妨害ピークがある。

(座) 1,3-ブタジエンの分離は 0 からの昇温とスペルコ社製のカラムで達成できてもアクリルニトリルについて何か妨害があるということであれば、プラスマイナスゼロでそれでいいということにはならないのか。

(参) 昨日の説明会(平成 21 年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会)では、AQUATIC とか米国 624 メソッドに対応したカラムを使っているということだった。

(座) 昇温の温度は 0 からになるのか。

(参) 昨日の説明会の話では、0 までしなくていいということだった。

こちらでは液化炭酸ガスを使って 0 にするのでガス代が結構かかる。他のカラムを使ってもいいのではないかという話はしている。

(2) ばいじん試料(ダイオキシン類)の測定について

(参) ダイオキシン類の GC-MS 測定において、現在 3 種類のカラムを使用している。このうち、新品のカラムをコンディショニングして性能を確認したところ、RRF のばらつきが大きくなっており、精度管理上問題が生じている。

この原因としてコンディショニング条件が考えられるが、推奨される条件について教え

ていただきたい。

- (助) カラムについては、新品を使う前には必ずコンディショニングが行われる。液相を活性化させて液相内に残留している吸着物を除いて、分析条件に合うように前もってカラムを従順化させる。途中で汚れてしまったときの残留物を取り除くためにコンディショニングを行うこともある。

実際に分析する最高温度 + 20 位までに抑えてエージングすることが安定につながるといわれている。最高温度にも幅があるが、SP-2331 では 260 位が最高温度となっている。推奨される詳細な条件はない。

実際にコンディショニングするときの基本は、まず常温でカラム内の空気をヘリウムを流して（ヘリウムに置換して）、徐々に昇温していくことである。カラムの注入口の温度も関わってくるので、温度が高いままエージングしていくと注入口の温度がカラムにダメージを与える。必ず注入口のほうも温度を下げておいて徐々に上げていくほうがよい。

MS に接続したままコンディショニングする場合は、MS のインターフェースの温度も昇温しておくことが望まれる。

インターネットで“キャピラリーカラムのコンディショニング”などのキーワードで検索すると、いくつか URL が出てきて、その中に表があるので参考にカラム入り口圧を設定するとよい。

流量については、1 分間に 1cc の普通の流量でヘリウムを流す。最初に室温で 30 もしくは 25 位で 1 時間以上キャリアガスを流しておいて、徐々にエージング操作を行う。実際に分析する最高温度の + 20 までに抑えて安定を待つ。最終的にはカラム上限温度付近でエージングするので、1 時間以上は必ずおく。極性とか極性のある厚みの大きいカラムほど昇温速度はゆっくり行うことが勧められている。

- (参) ダイオキシンの分析では前処理をする部屋で空気を清浄化するためにヘパフィルターを使用するが、使用した後に廃棄物として処理するために、ヘパフィルターにどれくらい入っているか調べるにはどのような濃度測定方法がよいのか。

- (助) こちらの施設では、吸気についてはヘパフィルターのみを通して空気が入ってくるが、排気についてはヘパフィルターと活性炭フィルターで排気する。大概のダイオキシン分析を行っている施設では、そういった施設をもっている。また、1 年に 1 回フィルター交換をするか、フィルターを洗ってその液についてダイオキシンの分析をする。絶対量的に何ピークを超えればそのフィルターは使わないなどという規定を決めている分析会社もある。

フィルターの処分については、一般の廃棄物業者へ依頼すればいいと思う。ダイオキシンの分析をしているからといって、フィルターにダイオキシンが大量に溜まっているということはほとんどないので問題はないと考えている。

- (参) それでは、測る必要はないのか。

- (助) ISO を取得したようなところは、対外的にもきっちりそういった処置を施して、外にはダイオキシンを出さないということを基本姿勢としている。

- (3) 有害大気汚染物質キャニスター分析の GC/MS 測定における GC 条件（焼き出し時間）について

(参) 当所では有害大気汚染物質のキャニスター分析において、一連の分析前にカラム等の焼き出しを行った後分析を行っているが、試料中の水分と考えられる影響により GC/MS の感度が変動する傾向が見られる。

そこで、試料中の水分の影響を抑えるために、各試料の分析後の焼き出し時間をどのくらい行っているのか御教示願いたい。

また、他に水分の影響を抑える対策を行っていただければ併せて教えていただきたい。

(助) 焼き出しというのは水分の除去というよりは、基本的には残っている高沸点の物質を除去することを目的としてやっているのが主である。

内標が安定しないのが水分の影響かどうかは、はっきりとはわからない。

(参) 昨年、キャニスターの濃縮装置の更新を行い新しい濃縮装置を入荷したが、最初の分析の際に同じように内標の感度が高くて後で安定する状態が起こった。業者(メーカー)に確認したところ、最初濃縮するときの温度をマイナス 150 で設定していたものをマイナス 100 にしたところ内標の感度が最初から安定する結果となった。

(参) 当方もキャニスターでやっているが、水分を除くような方法は行っておらず、大体 200 で測定、基本的にはその後、その焼き出しを操作するかたちで行っている。そこまで、内標の変動がそこまで大きくなることはなかったように思う。冷却温度はマイナス 100 で行っている(メーカーに確認するとよいと思う)。

(4) 分析機関の取組、今後の課題等について

(参) 環境省の「環境測定分析を外部に委託する際のマニュアル」について確認したい。

マニュアルの案が示された段階で福岡県から質問があり、マニュアルのとおりには全部はできないと思われるとのことだった。マニュアルの概要に記載されている外部委託の内容、実施期間、委託候補機関数、委託契約方法等は各自治体によって異なる。このマニュアルはあくまでも参考とし、必ずこの通りに行わなければならないものではないと理解してよいか。

(環) マニュアルは全般にわたる事項について記述しており、地方公共団体によっても契約方法、対象とする物質等も違っている。全国的にアンケート調査を行って、進んでいるところではこういったことを行っているという事例を示すことによって何らかの役に立つのではないかという意図で作成している。あくまでも参考として利用していただきたく、義務付けを行うものではない。

(参) もう1点、福岡県のほうから説明をお願いしたい。7月16日の全環研協議会九州支部の総会の際、このマニュアルについて国環研の記載がまったくないのはどうかという意見があったが。

(参) マニュアルの案をもらった段階で協議をし、非常に緻密にできているが実行するとなるとかなり大変だと思う。精度管理は地方自治体に委託されているが、国立環境研究所の機関で精度管理に関することをされている。そういった業務をしているのなら、業務を拡張してその中に精度管理センターといったものを作っていただきたらと思う。

外部精度管理というのは、非常に気を遣って細かいところまでチェックを行っている。普段測っている値もある程度精度管理下にならないと困る。内部精度管理に関わってくる。外部委託した場合、委託した機関の内部精度管理にまで我々が関与していかなければならな

いということになる。しかも、我々は立ち入りの権利もなく、法的な裏付けもない。そういった点で非常に不安なところがある。

一つの家だが、国環研にダミーの検体を作ってもらい、それを民間委託する場合に入れ込んで精度管理をチェックする方法は可能ではないかと考えている。この案であれば、我々がかなり安心して委託できるという構想がある。

腹案としては次の案を考えている。地方財政は逼迫しているので機器整備がなかなかできない状況の中、新規の項目が付け加えられると、機器を買わずにすぐ外部委託をすることになってしまう。そうすると、本来それをチェックすべき地環研がチェックできなくなる。異常値がもし出てきた場合、国環研の精度管理センターへ送って再チェックするシステムがあれば、安心した民間委託ができるのではないかと考えている。

(環) 国環研を利用できないのかという点については見解を述べる立場にはないが、精度管理調査を見直していく中で、どのように地方自治体を支援していくことができるのかということがポイントと考えている。予算の制約もある中で、地方自治体の参加機関にとって使い勝手のいい調査になるように見直しを行っていきたい。

(座) 地方環境研究所は財政難で技術の継承が難しくなっていることは、どこの県も抱えている問題だと思う。

地方環境研究所の環境を調査するスキルの維持について、ぜひ環境省にも支援していただきたい。

6 閉会挨拶

熊本市環境総合研究所

7 閉会