

平成 23 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 23 年 7 月 22 日（金）13 時 30 分～16 時 30 分

会 場：三重県教育文化会館 大会議室

（三重県津市桜橋 2 丁目 142 番地）

1 開会

三重県保健環境研究所 副所長 吉岡 理

2 挨拶

三重県保健環境研究所 所長 山口 哲夫

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 22 年度環境測定分析統一精度管理調査結果について

財団法人日本環境衛生センター東日本支局環境科学部 主査 西尾高好

(3) 環境測定分析における留意点及び精度管理について

愛媛大学農学部環境計測学助手 松田宗明

独立法人国立環境研究所 山本貴士

4 ディスカッション

（参）：参加者 （助）：助言者・有識者

(1) 土壌試料の提出試料について

（参）土壌試料（金属項目）の提出資料について、どのような資料を求められたのか？ ICP/MS 測定だったためクロマトの形では報告できなかったが差し支えなかったか？

（助）チャート類の資料については、測定結果までの導きが分かるものを可能な範囲内を出していただければ問題ない。当該資料は、極端な値（外れ値等）の際の確認のために求めている資料であり、何ら問題ない測定結果の資料について全て確認をしているわけではない。

(2) 四塩化炭素の試料の調製濃度について

（参）四塩化炭素の試料の調製濃度がよく分からなかったというコメントが寄せられていたが、その（調製濃度が記載されていない）理由についてご教授頂きたい。

（助）四塩化炭素に限らず、大気試料については、既製品ではなく濃度を指定して業者に作成を依頼している。標準ガスの濃度確認は実施しており、一部依頼濃度よりも低値であった。これは標準ガス作成時におけるミスが原因として考えられるが、確証ができないため、理由不明としている。依頼した濃度と実際の調製された試料の濃度の差異について

は許容することとしている(極端な差異でない限り再調製しないこととしている)。なお、全ての機関に同濃度の試料が配布されたことは間違いない。

(3) 統一精度管理の結果に対しての検定方法の詳細について

(参) 統一精度管理の結果に対しての検定方法の詳細(多重比較を考慮した検定方法を用いているのか)についてご教授頂きたい。

(助) 統一精度管理調査では、例えば分析方法での解析では、分析方法毎に平均値の差で結果を評価し(t検定)また、ばらつきは分散比でみている。検定の条件は危険率5%としている。

例えば4つの分析方法がある場合、1と2を検定、1と3を検定、1と4を検定、2と3を検定、・・・といった具合に全てについて(総当たりで)検定(比較)している。

母数が違うし本来は単純な比較は出来ないが、平均値は未知、標準偏差も未知という前提の元で計算し、比較を行っている(多重比較までは行っていない)。

(4) 土壌試料のふっ素について

(参) 土壌試料のふっ素について、検液は塩酸酸性溶液となっているが、蒸留時に中和処理をするか否かで結果に差が出るか?また、含有塩素をマスキングする目的で硫酸銀、硝酸銀を添加している機関があったようだが、銀を添加する手順の詳細について知見があればご教授願いたい。

(助) ふっ素蒸留時には145℃の状態を保持する目的で多量の酸(硫酸又は過塩素酸)を加えるため、検液の中和操作は結果に関係しないと考えられる。蒸留操作時に検液中の塩酸(塩化物イオン)が塩化水素となって受液(受器中の水溶液)中に入り酸性となる。受液は微アルカリ性を保持することがJISにも明記されているため、ここで中和処理(微アルカリ処理)をしている機関が多く見受けられるが、この操作をするか否かについても測定結果には影響しないことが結果からも分かっている。

イオンクロマトグラフで測定する場合、硫酸銀又は硝酸銀(以下「銀」という。)を添加することで塩化物イオンを除去した場合、ふっ化物イオンのピークの定量に優位かもしれないが、公定法ではないため、銀の添加を行わずに測定することが望ましいと考える。吸光度法について、銀の添加による結果への影響はないと思われる。

(5) 土壌試料の検液作成時の室温の差による影響について

(参) 土壌試料について、検液作成時の室温の差によって結果に影響があるのかご教授願いたい。

(助) 1mol/Lの塩酸で溶出させていれば、基本的にはどのような条件下であっても(どのような温度の季節で実施しても)結果に影響しないと考えられる。ただし、土壌環境基準の溶出試験のように水で溶出させる溶出試験の場合はこの限りではない。

(6) 底質試料(PCB)の結果について

(参) 底質試料(PCB)の結果について、最小値(0.197 µg/kg)から最大値(320 µg/kg)の範囲が3桁に及ぶため、余程のことがない限り収まってしまっていることになっているが、そ

のことに對してご意見を伺いたい。

(助) 多くの機関における PCB の測定方法は ECD/GC であつたため、結果のばらつきについては想定範囲内であつた。勿論、統計的には外れ値とならない場合であっても、このばらつきについては何らかの原因がある可能性があるため、平均値の 0.1132 倍以下 (15.8 μ g/kg 以下) の値についても、外れ値に準じた調査を実施しており、その結果、19.4 ~ 320 μ g/kg の範囲内ということになった (本編 P152, 153 に記載)。

(7) 桁間違いの扱いについて

(参) 桁間違いといった軽微なミスに関しては、それも精度管理の対象であることは十分理解できるが、分析手法の検討や試料運搬、手法の差異などを検証する場合には余分なファクターとなりうるため、別個に修正した場合の統計も必要ではないか?

(助) Grubbs の方法で外れ値にならなかつた値については集計しているのが現状である。本来は、計算ミス等の軽微なミスについてはヒアリングやアンケート調査等を実施することにより確認・修正することが望ましいが (過去には修正を実施したこともある)、修正対象の範囲の設定は、試料の性状や項目によって異なるため判断が難しく、また、実態把握の重要性等も考慮し、修正を実施しないこととした。

(8) 1,1,2-トリクロロエタンの検出について

(参) 1,1,2-トリクロロエタンは、調製濃度が 0 であるにもかかわらず、12 機関が検出しているが、どのような原因が考えられるかご教授願いたい。

(助) 一般的に、汚染の原因として考えられるのは、キャニスターの汚染、雰囲気からの汚染、そして測定時に目的ピーク付近に不純物が溶出している (正の誤差を与えている) 等が考えられるが、問題のあつた結果についてのクロマトグラムを確認したところ、いずれも標準試料、ブランク試料についてピークが確認されない一方、精度管理試料のみから強度的に弱いものの 1,1,2-トリクロロエタンのピークが確認されていたことから、キャニスターの汚染に起因するものと考えられる。従つて、今後は、測定装置 (GC/MS 等) や容器 (キャニスター等) の汚染について充分注意して測定することが重要である。また、同時に、検出下限値付近のピークの取り扱い (判定基準) についても重要となつてくる。

5 次年度開催県挨拶

兵庫県環境研究センター

6 閉会