

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

九州支部

日時：平成 23 年 7 月 28 日（木）13:30～16:30

場所：崇城大学市民ホール 第 7 会議室

1 開会

熊本市環境総合研究所 所長補佐 丸山龍也

2 挨拶

熊本市環境総合研究所 所長 津留靖尚

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)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

環境省環境調査研修所講師（元主任教官） 牧野 和夫

国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部長 西村 哲治

4 ディスカッション

(参): 参加者 (助): 助言者・有識者

(1) 大気試料の標準ガスの解析について

(参) 大気試料の中で標準ガスの解析をされているが、結論として、どこまでの期間なら精度管理上、大丈夫と言えるのか。

(助) 保管条件等いろいろあるので、一概にどれくらいまでなら大丈夫というのは難しい。どういうふうな影響が出てくるという傾向は見られるが、実際に現場でやられている人の標準ガスの保管条件等はまったくつかめていない。全体的なデータを集めてこういう形になっているというもの。たとえば四塩化炭素はおけばおくほど値が大きくなっているので、何らかのコンタミが関係しているという推察はできるが、四塩化炭素ならどの期間までなら大丈夫ですよというのはなかなか難しい。

(2) 固相カートリッジの乾燥方法について

(参) 固相カートリッジの乾燥方法について、空気乾燥と窒素乾燥の差を検討されているか。

(助) 今回の調査では検討していないと思う。対象が農薬であり、普通の実験環境中に農薬はないと思われるので、空気乾燥でも大丈夫と思われるが、夾雑で妨害するような物質が入っている場合があるので注意して、大丈夫であれば空気乾燥でもよい。個人的に言えば、できればお金はかかるが窒素乾燥がいいと思う。それが活性炭のカートリッジを通して空気を送るようにしている。農薬の場合は特に問題になることはないと思うが、そういう注意はしている。フェノールのようなものと汚染することがあるので、その辺は注意が必要である。

(参) 乾燥時間に関しては検討されているか。

(助) 固相の種類やタイプによって違うので、自分のところで標準品を用いてやってみるのが一番よい。実際やってみてどれくらいがよいか確認してほしい。普通の小さいカラムだと30分くらいが基本と思われるが、ケースバイケースである。

(助) なお、固相抽出に関して、乾燥方法(その方法、時間)と分析結果の関係について解析し、後日ホームページに掲載する。

(後日掲載分)

ジクロロボス、フェノカルブ別に、乾燥方法に関する解析結果を表1(1)、2(1)に示す。方法としては、吸引、遠心分離、窒素吹き付けとそれらの組み合わせであり、各種の方法があった(吸引が一番多かった)。次に、脱水時間(吸引時間及び遠心分離時間)に関する解析を行い、表1(2)、2(2)に示す。吸引時間としては10~30分程度、遠心分離時間としては10~20分程度が多かった。

なお、これらの表から、乾燥方法(その方法、時間)と分析結果の関係について、はっきりした傾向はないように考えられる。

表1(1) 固相の脱水方法に関する解析(ジクロロボス)

脱水方法	回答数	平均値(μg/L)	室間精度	
			S.D.(μg/L)	CV %
1.吸引、遠心分離、窒素吹き付け	22	3.31	1.09	32.8
2.吸引、窒素吹き付け	13	3.60	0.707	19.6
3.吸引	70	3.54	1.08	30.6
4.遠心分離、窒素吹き付け	7	3.31	0.778	23.5
5.遠心分離	14	3.25	1.18	36.4
6.窒素吹き付け	30	3.45	0.796	23.1

注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない(両側危険率5%)

表 1 (2) 固相の脱水方法 (脱水時間) に関する解析 (ジクロロボス)

脱水方法と脱水時間	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D.($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.吸引				
1.1 10分未満	7	2.85	0.863	30.3
1.2 10～30分	42	3.40	0.859	25.2
1.3 30～60分	40	3.53	1.19	33.7
1.4 60分以上 (最大120分)	14	3.97	1.12	28.2
2.遠心分離				
2.1 10分未満	2	1.75	-	-
2.2 10～30分	37	3.32	0.951	28.7
2.3 30～60分	2	3.53	-	-
2.4 60分以上 (最大40分)	0	-	-	-

注 1) 偏り (平均値の差) は及び精度の違いは以下の水準間に認められる (両側危険率 5 %) 。

平均値 : 1.1 と 1.4

精度 : 1.2 と 1.3

注 2) 検定は同じ脱水方法間で行っている。

表 2 (!) 固相の脱水方法に関する解析 (フェノブカルブ)

脱水方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D.($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.吸引、遠心分離、窒素吹き付け	22	3.92	0.796	20.3
2.吸引、窒素吹き付け	14	4.49	0.658	14.6
3.吸引	70	4.05	0.619	15.3
4.遠心分離、窒素吹き付け	8	4.26	0.337	7.9
5.遠心分離	13	4.26	0.823	19.3
6.窒素吹き付け	31	4.20	0.553	13.2

注) 偏り (平均値の差) は及び精度の違いは以下の水準間に認められる (両側危険率 5 %) 。

平均値 : 1 と 2、2 と 3

精度 : 1 と 4、4 と 5

表 2 (2) 固相の脱水方法 (脱水時間) に関する解析 (フェノバルブ)

脱水方法と脱水時間	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.吸引				
1.1 10分未満	7	3.65	0.737	20.2
1.2 10～30分	42	4.10	0.686	16.8
1.3 30～60分	41	4.13	0.643	15.6
1.4 60分以上 (最大120分)	14	4.10	0.697	17.0
2.遠心分離				
2.1 10分未満	1	3.65	-	-
2.2 10～30分	38	4.09	0.719	17.6
2.3 30～60分	2	4.65	-	-
2.4 60分以上 (最大40分)	0	-	-	-

注 1) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (両側危険率 5 %)

注 2) 検定は同じ脱水方法間で行っている。

(3) 土壌試料のフッ素について

(参 1) 土壌試料のフッ素について、イオンクロマトで当所は行っているが、溶離液の種類と濃度、検体の希釈倍率、ブランク値の濃度および差し引きの有無についてお聞きしたい。当所の条件は、以下のとおりである。溶離液は 20mmol/l の水酸化ナトリウム溶液、検体の希釈倍率はフッ素蒸留を行わず 50 倍希釈、ブランク値の濃度はフッ素で 0.0395ppm であり、差し引きは行っていない。定量したフッ素濃度が絶対量で 50 倍希釈したもので 0.074ppm でした。もしこの中で、イオンクロマトでフッ素を測定された機関があれば、これらのことをご教示していただきたい。

(助) 全体のデータとしてはフッ素の分析でイオンクロマトグラフ法を適用した機関は、棄却後 11 と少数で、そのうち、蒸留を行わなかった機関は 4 機関のみ。平均値は 33.8mg/kg と吸光光度法を含めた全体の平均値 43.3mg/kg に比べると低い値だったが、蒸留後イオンクロマトグラフ法の機関に比較して統計的に有意な差は見出されていない。

直接イオンクロマト分析を行った機関での分析条件を下記に示す。溶離液の種類と濃度については、直接イオンクロマト分析を行った機関での溶離液の種類と濃度を示すと、外れ値であっても、蒸留後の測定であっても大差のない状況で、たとえば、炭酸ナトリウム + 炭酸水素ナトリウム溶液、0.004M 炭酸ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、外れ値となった場合に使用していた溶離液は 20mM 水酸化ナトリウム溶液、19mM 炭酸ナトリウム溶液 + 3.2mM 炭酸ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、こういうふうなものを使っていた。

次に検体の希釈倍率だが、直接イオンクロマト分析を行った機関の希釈倍率は外れ値とは大差がないが、蒸留後の測定の希釈倍率が小さくなっている。すなわち、20倍、100倍、200倍希釈、外れ値となった機関の希釈倍率は50倍、10倍、100倍とそれほど変わっていない。蒸留後では1倍が6回答、4倍、5倍、8.5倍、10倍、10倍は2回答あったが、こういう風な希釈倍率であった。

ブランク値の濃度および差し引きの有無は、直接イオンクロマト分析を行った機関でのブランク値、試料の値との比は0、0.0395であった。蒸留後測定の場合のブランクと試料の比では0は少なく、0.1程度~0.6程度が多く、ブランクの上昇が見られた。濃度計算では、約半数は計算式でブランク値の濃度を差し引きしている。ただし、式でブランク値の濃度を差し引くとなくなっても、差し引いている可能性はあるので、正確な数はつかめていない。

それでここで蒸留後に希釈倍数が少なくなっていたが、蒸留した場合、塩酸が塩素の形で蒸留されてくる。塩素の影響を下げたいのであればもっと希釈倍率を増やす必要がある。

(参2) 当研究所では今回の精度管理で土壌のフッ素は行わなかったが、通常の測定で年間に50検体ほど土壌の含有フッ素をやっている。それはイオンクロマトグラフを使っているが、そのときに溶離液としては四ホウ酸ナトリウムを4mmol/L、毎分1.2mlの速さで流す。蒸留なしで、希釈倍率20倍という形で測定を行っている。

(4) 水質試料のジクロロボスの変動について

(参) 今回、水質試料のジクロロボスとフェノカルブを分析した。先ほど説明があったようにジクロロボスのほうが室間変動が大きかったということで、当所でも同じ日に抽出した分析試料間でも変動がありジクロロボスの変動が大きかった。その変動をできるだけ少なくするような分析方法、抽出の方法も固相抽出や液-液抽出があり、抽出の溶媒にもいろいろあるが、その中で一番いい方法というものがあつたら、教えていただきたい。

(助) 液-液抽出は私自身も最近していないので、そのデータはないので、お答えできない。基本的に固相抽出を中心にやっており、担当の先生が情報をお持ちかもしれないので、その場合は後日、回答する。

その日に標準物質を作っても変動があるとのことで、その辺はなかなか難しいが、使っている装置・器具がきちんとバックグラウンドになっているか、汚染していないか、器具などで何かの形で妨害を含めて汚染していないかどうかについて十分注意する必要があると思われる。

固相抽出のケースだが、1本ずつ添加回収をした場合、1本ずつ固相を使うので、固相のコンディショニングをきちんとして、固相間でまったく同じ回収率にはならないと思うが、できるだけ近い値になるように、理想は同じ値だが、コンディショ

ニングなど条件をまったく同じようにして操作をするということが重要と思われる。その中で一番重要なのは水分が入っていくことがピーク形状、次の操作等にも影響してくると思われるので、乾燥の条件をできるだけ同じにして、乾燥の程度を同じにし、水が入らないように、もしくは過剰に乾燥しすぎないようにということを注意する必要があると思う。それから、濃縮時、ケアレスで乾固してしまった等があるとそこでも当然ばらつくので、同じような形で濃縮も行う。全体的にやはり不安定なので、試料が多くなる場合には難しいと思うが、迅速に限られた時間で同じ処理を全部するということが、再現性の点でも大きいと思う。GCMS の測定は、装置をいい状態に維持すること、汚染をしていないことをちゃんと見極めることが大切と思う。

ポリエチレングリコールを添加するとマトリックス効果を他の要因から抑えることができるが、私、個人的には、GC はそれだけに使うわけではなく、他の測定でも使うため他のところへの影響、どうしてもラインに残ってしまうので、そういうところへの影響がないように後処理、洗浄などをしっかりしてほしい。ただ、対象がどうしてもばらつきがあるという場合であれば、多少は改善すると思う。これはただ、クロマト上のデーリングを抑えるというところに役に立つだろう。

それから、きちんとした検量線を書くことが大事。実際にやっている中で経験的にいい条件を見つけておくことが重要。これはジクロロボスだけでなく、不安定なもの、特に GCMS では熱分解しやすいもので LCMS が使えるものは LCMS に移行すればいいが、GCMS でないといけないものは自分自身でいい条件を見つけてもらいたい。装置が違っていると違うことがあるので、大変とは思いますが検討して自分自身でいい条件をみつけてもらいたい。

(3) 農薬の分析における標準液について

(参1) 今回、農薬で参加して、精度管理の分析を始める前にたまたま原体を持っていたので、自分で作ったものと日ごろ使っている標準液と測ってみたら、2割くらい違っていた。もう一回自分で作り直してやってみたがやはり違うので、仕方なくもう1メーカー購入してやってみたところ、今度は逆に2割高く出た。本当にびっくりしてどちらの標準液を使うべきかすごく悩んだが、今回、関東化学試料調製していたということで、自分で作ったものを使うより客観的な面から市販品を使おうということで日ごろ使っているものを使った。二つのメーカーでそんなに違うので、結果を出した後すごく悩んでいたのが、解析を見ましたら、すごくばらつきが広いので、おそらく標準液がずれているのではないかと思った。当所で GCMS と LCMS でもチェックしたところ、やはり同じ結果が得られて、これは間違いなく標準液のせいだと思った。標準液が分解しやすいというのもあるが、それを信用できなかつたらどうすればいいのかというのがあり、これはメーカーにもっときちんとしていた

きたいということで環境省や日環センターの方にもお願いし、今回の場でも要望として出させていただいた。結果として本市はメーカーのものを使ったので、数字としてはちょっと高いほうにずれたが、それを補正したところ、おさまった。標準液でこのようにぶれているというのがあるのは非常に問題であると思われるので、標準液がメーカーによってこのように差があるということを認識して、精度管理のメーカーへの要望として活かしていただきたいと思う。

(参2) 当研究所のほうでもミックスのサンプルと原体で測って、同じように差が見られたので、今回は原体のほうで報告をさせていただいた。

(助) 今回、お調べになったからわかったが、分析をするものにとって標準物質というものは非常に重要。それがずれることがあるとやはり何を信用していいのかということになる。当然、安定性の問題もあるが、どうすればいいのかというのは実際にはないが、金属には認証の試薬があり、有機物もそれがあればいいのだが、まだまだ整っていないで、特に農薬はなくて、我々もそこは重要な課題だと思っているいろいろと模索はしている。何かの形でメーカーもクロスチェックをして認証があれば一番いいが、そういう形で標準物質のきちんと絶対的なものを表示できるような方向に持っていけるような要望を私も持っている。

(4) 有害大気汚染物質調査測定の様式について

(参) 精度管理とは視点がちょっとはずれるのだが、毎月、有害大気汚染物質調査測定を行っているが、年度ごとに環境省に報告する様式について、データを入力するときに測定値、トラベルブランク、操作ブランクの値を入力していくが、検出下限値未満であった場合は検出下限値の二分の一の値を入力し、さらに横の欄にNDと入力するというように記入要領に書いていただいている。同様に検出下限値以上定量下限値未満の場合には測定値をそのまま入力して*(アスタリスクマーク)を入力するようになっており、測定値の入力欄にはマクロが組まれており自動でこういった入力が行われるが、トラベルブランクと操作ブランクのところにはそういったマクロが組まれておらず反映されていないということで、入力の際に入力間違い等の原因になったりする可能性があるので、こういった全体的な処理をマクロで実行できるような形に改良をしていただきたいと思い、要望としてあげさせていただいた。

(助) 担当課のほうに要望としてお伝えする。必要があれば改善されると思う。

6 次期開催機関挨拶

福岡市保健環境研究所

7 閉会