

平成 26 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 26 年 8 月 5 日（火） 13：30～16：00

会場： サンポートホール高松 55会議室

（香川県高松市サンポート 2 番 1 号）

1 開 会

2 挨拶

香川県環境保健研究センター所長 近藤 友俊

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 服部 和彦

（2）平成 25 年度環境測定分析統一精度管理調査結果について

（一財）日本環境衛生センター環境科学部主査 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

麻布大学生命・環境科学部環境科学科教授 稲葉 一穂

（独）産業技術総合研究所四国センター所長 田尾 博明

元愛媛大学農学部 松田 宗明

4 質疑応答

（参）参加者 （助）助言者・有識者

（1）JIS 改正でキレート樹脂による分離濃縮が追加されたことについて（水質試料）

（参）JIS では樹脂を「充填した固相」と「樹脂を固定化したディスク」を規定している。それぞれ特徴は。

（助）一般的には、ディスク型が流量を大きくしても、回収率が高いが、メーカー、型式により異なる。試料量、マトリックスの種類や量など操作性を考えて、選択をしなければならない。様々な製品が販売されているので、メーカーから最新の情報を入手し、実際にテストして性能を確認してから、使用することが重要である。

なお、今回のカドミウムを例にとると、ディスク型 10 回答（平均値 0.00246mg/L、室間精度 6.4%）、カートリッジカラム型 39 回答（平均値 0.00243mg/L、室間精度 12.7%）で、流下はどちらもほとんどが吸引であった。流速は、ディスク型は 1～100mL/分ではらっていたが、カートリッジ型は 10mL/分が多く最大 50mL/分であった。

(参) pH測定は、指示薬を用いる方法や、少量試料測定用の極細pH電極があるが、どのようにするのが適切か。

(助) pH電極の使用を勧めるが、pH電極から鉛が溶出する可能性があるので、長時間漬けないよう注意が必要である。指示薬を使う場合は、目的の成分が含まれていないことを確認する必要がある。最近、少量の試料で測定ができるpH電極があるので、試料の一部を使って測定を行うのがコンタミの問題がないのではないか。

なお、今回の調査で、pHは多くが5.5程度(最大7)で行われていたが、残念ながらpHの測定方法については調べていない。

(参) ガラス器具を用いることによる汚染、対象物のロスなどはあるか。

(助) 「低濃度カドミウムはガラスに吸着される恐れがある」というコメントもあったが、固相抽出ではpH5～7であり、通常の強酸性の溶液よりも吸着によるロスの恐れが高くなる(また、ガラスを使って酸分解をすると不純物が溶出することが考えられる)。その他、マニホールドからの汚染や操作時のコンタミに注意が必要である。

(2) 鉛の分析について(水質試料)

(参) 試料の酸分解に用いる分解容器で、鉛その他金属を含むおそれのある材質の分解容器があるか。

(助) ほうけい酸ガラスからは不純物が溶出してくる可能性があり、ブランク試験が必要である。テフロンやポリプロピレンは、一般的にきれいといわれているが、製造工程で金属に接触し、汚染する可能性がある。プラスチックには、可塑剤や安定剤で重金属を入れる場合がある。ブランク値が低くならない場合は、材質をかえたり、十分洗浄をして使用する。

(3) カドミウムについて(水質試料)

(参) ICP発光分析装置、ICP質量分析装置で測定する際に、標準添加法を用いた場合、平均値が内標準法に比べやや高く、設定値からも近いという傾向が見られた。この原因は何が考えられるか。

(助) 内標準法と標準添加法のどちらが優れているかは判らない。基本的に、補正をしたほうが、正しい値が出る。補正の過程でコンタミをしないよう注意が必要である。

必ずバックグラウンド補正を行ったうえで内標準法、標準添加法により検量線の傾きを補正すること。

(4) LASについて(水質試料)

(参) LASの基準はC10～C14-LASの合計である。定量下限値を基準値の10分の1に設定する際には、C10～C14-LASの定量下限値を均等割して、各々基準値の50分の1を目標にすればよいのか。

(助) 定量下限値の求め方については特に決まりはない。全 LAS の 1/50 を目標にすることでよいと考える。なお、告示付表では全 LAS の定量下限値は $0.1 \mu\text{g/L}$ となっている。

(参) 試料水の pH は、固相抽出する際の回収率に影響を及ぼさないのか。

(助) 固相抽出の pH については特に指定はない。LAS の基準は、工場排水などではなく、水生生物の生息状況の適応性に関する環境基準に係る測定であり、通常の測定では中性域で行われると考えられる。

(5) ノニルフェノールについて (水質試料)

(参) 各異性体ごとの測定値からノニルフェノール全体の測定値を求める際の足し算のルールについて。

①各異性体ごとに異なった定量下限値、検出下限になると考えられるが、定量下限値以上ならそのままの数値を足し合わせてよいか。

②標準の異性体比と環境試料中の異性体比は必ずしも一致しないので、同時に定量下限値未満、検出下限値以上の測定値となった異性体、検出下限値未満となった異性体が出てくる場合、こういった数値の取扱方法となるのか。

(助) ①②どちらの質問も同じ疑問点からと推測されるため、まとめて回答する。

平成 25 年 3 月 27 日付環水大発第 1303271 号「環境基本法に基づく環境基準の水域類型の指定及び水質汚濁防止法に基づく常時監視等の処理基準について」に記載されたとおり「・・・当該物質がいずれも、それぞれの定量下限値未満の場合には、報告下限値未満とする」より、定量下限値未満なら、定量下限値を合算して得た報告下限値（合算して得た値は 0.00006mg/L 以下となるように分析方法を調整）となる。また、定量下限値以上であれば、得られた数値にて合算し報告することになる（ただし、定量下限値以上の異性体が 1 種類以上あった場合で、総合算値が報告下限値に満たないときには報告下限値以下と報告し、個別の異性体については、得られたそれぞれの定量値を参考値として報告する）。

(参) 異性体比が文献上明らかな標準品はあるか。また、こういった標準品を使用し、その文献値またはメーカーの分析値があれば、そのまま使用してもよいか。

(助) 文献値もあるが、同一メーカーの標準品であっても測定条件によって異性体組成比に少しずつ差が出てくる (13 以外に存在する異性体のピークがずれを生じて、組成比が変動する) ことがあるため、GC-FID による実測が基本である。仮に (堀井 他: 分析化学, 59, 319-327(2010)) 文献値を引用するとしても、カラム、昇温条件などを文献と一致させて GC-MS による分析を行わなければならない。

(参) 告示付表 11 の「3 試験操作 (1) 試験液の調製 (f)(g)」で、「円筒形滴下漏斗から・・・を毎分流速約 1ml で流下させ」という記述があるが、この操作の詳細を教えてください。(初期の検討では、カラム管の流速も、円筒型滴下漏斗からの流速も毎分約 1ml に調整しようとしたが、両者のバランスが取れず、カラム上部が液枯れしがちであった。)

- (助) カラム操作では、カラム内の樹脂に均一に溶液を浸透すること、樹脂を乾燥させないこと、通過時間を一定とすることが重要である。滴下漏斗とカラム管の双方でコントロールし、流速を調整すること。
- (参) 異性体番号 12 の感度が非常に悪いが、改善策はあるか。
- (助) 試料中のノニルフェノール濃度が定量下限値程度 ($0.06 \mu\text{g/L}$) であった場合、最終検液 1mL 中の量は $0.06 \mu\text{g}$ (60000pg)、すなわち $1 \mu\text{L}$ 中の量は 60pg となる。今回での異性体番号 12 の組成比の平均値は約 3% であり、 $1 \mu\text{L}$ 中の異性体番号 12 の量は 1.8pg 程度である。最近の GC/MS の性能では (0.1pg 程度測定でき)、十分検出が可能である。なお、それでも感度不足で検出が困難であれば、試料量を増やしたり、濃縮率を上げるなどして対応するように。
- (参) 告示付表 11 の方法が採用された際の具体的な測定条件、機種、クロマトグラム、分析精度等について教えてほしい。
- (助) 分析方法は、委託調査で、3 機関で分析を行い、定量下限値、室間精度、繰り返し精度、添加回収試験を判断基準として、良好であったため採用されている。
クロマトグラム例、詳細な条件は、告示付表のとおりである。

5 閉 会