

平成 27 年度環境測定分析統一精度管理中国・四国ブロック会議議事録
-中国・四国支部-

日時 平成 27 年 7 月 29 日（水）13：30～16：00

会場 地方職員共済組合湯田保養所 翠山荘 2F カトレア
(山口県山口市湯田温泉 3 丁目 1 番 1 号)

1 開 会

2 挨拶

山口県環境保健センター 所長 調 恒明

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 26 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

東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻 准教授 吉永 淳

国立研究開発法人 国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター

主任研究員 山本 貴士

環境省環境調査研修所主任教官 渡辺 靖二

4 質疑応答

(参) 参加者 (助) 助言者・有識者

(1) TOC の測定方法について(水質試料 1)

(参) 平成 24 年 3 月 30 日付環水大発第 120330018 号「要測定指標等の測定の実施について」の表 1 の留意事項において、「TC-TIC による方法を基本とする」と記されているが、他の分析法を採用することについて特に条件等はないのか。河川水のような試料は NPOC 法による定量が適していると考えているかどうか。

(助) TOC を分析するにあたり、環境省が今後どのような分析法を想定しているのかが分からないため回答しかねる。しかし、TC-TIC による方法は、TC と TIC の両方の誤差を含むことになり誤差が大きくなってしまうこと、TIC の値が高い場合には TC と TIC の値の差が誤差範囲に入ってしまう可能性があることを考慮すると、精度良く分析を行うという点では NPOC 法の方が適していると言える。

(2) ノニルフェノールの分析について(水質試料 2)

(参) 平成 26 年度環境測定分析統一精度管理ブロック会議東海・近畿・北陸支部 (H26. 7. 31) の質疑応答にあった「試料にメタノールを加えると抽出効率が上がる」とは、実際にメタノールをどれぐらいの量添加するのか。

(助) 当該会議に出席していないため、どのような質疑応答がなされたのか分からないが、議

事録を確認したところ、抽出効率が改善する可能性を述べただけであり、実際の測定過程にまでは言及しなかったものと考えられる。実際にメタノールをどのくらいの量添加するべきかに関しては知見を有していないため、各機関において検討していただきたい。

(参) ノニルフェノールの各異性体のマススペクトル、マステーブル（フラグメントイオンの比）、理想的なピークの切り方等を提供して欲しい。

(助) マススペクトルやピークの形状、ピークの分離状態は各分析機関で使用されている装置、カラム、昇温条件などで異なるため、各機関で最適と考えられる条件で分析を行い、そのデータを基にピークの確認をしていただきたい。

ただし、試料中に夾雑物が多く存在するとピークの保持時間が変化したり、夾雑物のフラグメントイオンのピークがノニルフェノールのピークに被ったりするため、夾雑物が多い試料はクリーンアップ操作で夾雑物を除去することが必要である。

(助) ノニルフェノールのピークの切り方に関しては、特に異性体 12 番、そして 3 番、4 番、5 番、7 番、8 番が問題となるが、保持時間を早くするような GC 条件で測定していくと、7 番と 8 番、12 番と 13 番はよく分離するが、3 番と 4 番は重なってしまう。次に、その GC 条件から少し緩やかに昇温させることによりピークを分離させようとする、4 番と 5 番は分離するが、7 番は $m/z=135$ と 163 のピークトップが離れ、 $m/z=163$ のピークが 8 番に近づいていく。また、12 番も 13 番に近づいていく。結論として、異性体 4 番、5 番、7 番、12 番のピークは、保持時間を早くしようとするとその前後の異性体のピークに近づいてしまい、最適な GC 条件を見つけるのが困難であるため、4 番と 5 番、7 番と 8 番、12 番と 13 番の間でピークにきちんと谷が見える条件を探していくことが必要である。

(3) 4-*t*-オクチルフェノールの測定について（水質試料 2）

(参) 検量線作成時に高濃度側（400ppb 以上）になるとピークが振り切れる。GC/MS の感度調整をどのように行えばよいか。

(助) 検量線を高濃度試料用と低濃度試料用の 2 種類作成し試料によって使い分ける、または MS の感度を下げて対応する。

(4) LAS の回収率について（水質試料 2）

(参) LAS の標準液の添加回収試験を行うと実試料（SS＝約 10mg/L、塩化物イオン濃度＝約 2000mg/L）で低回収率となる。告示 59 号付表 12 には、「浮遊物が多いときは、あらかじめ過する。」とあるが、どの程度の SS 濃度を想定しているのか。また、浮遊物以外の試料マトリックスが回収率に及ぼす影響について知見があれば知りたい。

(助) どの程度の SS 濃度を想定しているのかということに関する情報は有していない。SS 濃度＝10mg/L の実試料で明らかに回収率が低かったのであれば、告示 59 号付表 12 の「浮遊物が多いとき」に相当すると考えられるので、それに則った対応が必要であろう。

(参) 上記の質問を挙げた後、ろ過操作により SS を除去した実試料（塩化イオン濃度＝約 2000mg/L の汽水）で添加回収試験を行ったが、やはり低回収率であった。このことから、回収率が低いのは SS の影響のみではないと推測される。何か SS 以外に回収率に影響を及ぼす物質についての知見はないか。

(助) 環境省環境調査研修所において、河川水と海水に対して添加回収試験を行った結果では、やはり C13、C14-LAS の回収率が悪くなる傾向が見られた。試料中で塩析が生じていることが原因として考えられるので、容器に関しては、試料の回収を念入りに行うと 80%を超

える回収率は得られると考えられる。例えば、告示法では調製した試料を通水した後に洗い込みを 5mL で行うようになっているが、洗い込みを 50mL で行うと回収率が 80%程度まで改善した。さらに、洗い込みを 5mL で行った後に、容器をメタノールで洗い込みを行った場合も回収率が改善した。また、試料が海水の場合には、海水中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンが影響を及ぼしている可能性もある。

(5) LAS の分析について (水質試料 2)

- (参) LC グラジエントが分析結果に影響を及ぼす可能性があるとのことだが、最適なグラジエント条件を具体的に教えて欲しい。
- (助) 今回の調査でグラジエント分析を行った機関の情報を見ると、最終的なアセトニトリルの組成比を 90%以上まで上げている機関が多かった。また、アセトニトリルでない溶媒としては、ギ酸/ギ酸アンモニウムを使用している機関が多かった。
- (助) 溶離液中の LAS もピークとして検出され、分析が妨害される可能性がある。そのため、グラジエントを行う際は、リテンションギャップカラムとして、注入口の前にも別に分離カラムを接続して分析するとよい。その状態でグラジエントをかけると、リテンションギャップカラムと分離カラムの両方で分離が行われ、注入した試料中の LAS のピークが検出された後で、溶離液由来の LAS のピークが検出されるため、溶離液のブランクの影響を無視することが出来る。ただし、使用する LC が圧力に耐えうることを確認する必要がある。

(6) 揮発性有機化合物の分析について (大気試料)

- (参) キャニスターを毎月 1~2 回使用する場合、精度管理上支障なく何年間程度使用できるのか。
- (助) 劣化する場所としてはバルブと内面があるが、使用状況や採取試料によって使用可能な期間は変わる。バルブの劣化の確認方法は、キャニスターを洗浄装置に接続し、バルブを閉じた状態で 13Pa 以下まで圧力を下げ、圧力が下がることを確かめる。内面の劣化の確認方法は、濃度 100ppt~1ppb の標準ガスをキャニスターに入れて測定し、一番ピークの大きいキャニスターの結果を基準として、それに対して他のキャニスターのピーク強度を計算する。ピーク強度が 80%以下のキャニスターは劣化しているため使用しない。ただし、内面の劣化の確認を行う際には、添加回収試験を何回行って評価することが妥当であるかを検討してから行うことが必要である。

また、添加回収試験を行い、標準ガス (HAPs-J52 等) に含まれている全ての成分に対して良好な結果が得られなかったとしても、良好な結果であった成分を分析する際にのみ使用するなど、高価なキャニスターを最大限利用するような工夫は重要である。

5 閉 会