

日時 令和6年9月30日（月）13:30-16:00

会場 愛知県環境調査センター

1階 第1会議室（Webex併用）

1 開会 (司会進行 愛知県環境調査センター)

2 開催の挨拶

愛知県環境調査センター

所長 永井 敏和 氏

環境省水・大気環境局環境管理課

課長補佐 桑原 厚 氏

3 令和5年度統一精度管理調査結果について

一般財団法人日本環境衛生センター環境科学部

係長 梶 史生 氏

4 各共通試料の分析上の留意点等について

(1) 共通試料1 模擬水質試料（一般項目等）

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域環境創生研究部門

環境計測技術研究グループ

上級主任研究員 中里 哲也 氏

(2) 共通試料2 土壌試料（溶出試験）（一般項目等）

東京薬科大学

客員教授 藤森 英治 氏

(3) 共通試料3 模擬水質試料（揮発性有機化合物）

(元)環境省環境調査研修所

主任教官 渡辺 靖二 氏

5 質疑応答

(1) 模擬水質試料（一般項目等）

Q1 事前質問①

現状の運用としまして、全体の室間精度と室内精度を比較して、室間精度を超えた場合、外れ値になるという運用をしていると思います。近年、皆さんの精度が向上したおかげで室間精度が非常に低いものとなってきています。一方で JIS に規定されている室内精度は 10～20%とされているものが多いと思います。今の運用の仕方は平成 21 年度の報告書を参考としているみたいですが、それによると JIS 規定の 10～20%と同程度の値として「Grubbs による外れ値棄却後の室間精度を超えると外れ値とする」という形になっているそうです。

現状、室内精度の評価の仕方が厳しいものになっていると思うのですが、今後、この評価の仕方について変更する予定はあるのかをお聞きしたいです。

当センターとしても CV 値が例えば 5%とかあった場合、それほど分析に問題はないと思うのですが、この精度で外れ値とされてしまうといろいろやらないといけないことがあるので、あまりに厳しすぎる運用だとちょっと困るなということが現状としてありますので、室内精度の評価方法について再度検討していただけるとありがたいと思います。

A1（事務局）

おっしゃるとおり、室間精度はかなり小さくなっておりまして、例えば、亜硝酸性窒素は 2.36%で室内精度が 3%くらいでも外れ値になってしまうということです。ただ、異なる分析機関同士でもこれだけ室間精度が下がっているのだから、同一機関での繰り返し測定はそれよりも小さくなっていたほうがいいだろうということで、現在、室間精度より小さい時は、外れ値として扱うことになっています。厳しいとは思いますが、特に厳しすぎることはないだろうという判断で運用しています。今のところは判定方法を変える予定はございません。

（2）共通試料 2 土壌試料（溶出試験）（一般項目等）

Q1 当日質問①

今回の調査において、溶出操作を行う際に試料に水を加えてから溶出操作を開始するまでの時間についてもデータを取っていますが、その時間は短いほどいいのか、やはり長く時間を取ると分析値に影響を及ぼす可能性があるのかということを伺いたいです。

A1（藤森委員）

廃棄物の溶出試験では時間が与える影響は顕著であり、過去の調査結果において、振とう前と振とう後それぞれの放置時間が長いほど値が低下することが確認されています。朝に振とうを開始し、振とう後の濾過までをその日中に終わらせるのが理想です。なお、濾過が終われば酸固定等を行えば試料を保管することができます。

Q2 当日質問②

ふっ素をイオンクロマトグラフで分析する際、蒸留処理にてふっ素化合物をイオン態に変える必要があるとのことだが、イオン態ではないふっ素化合物の代表的なものを教えていただきたい。また、その存在を試料の目視などで確認する方法はありますか。

A2（藤森委員）

F-の形態をとらないふっ素化合物としては過去の統一精度でも用いているテトラフルオロホウ酸が挙げられます。また、イオンクロマトグラフで検出可能な濃度で存在するかは別として PFOS、PFOA なども該当します。その確認は難しく、特に工業排水については何が入っているかわからないので、必ず蒸留をする必要があります。な

お、現在は公定法として認められていないが、処理時間や損失の面から小型蒸留の適用が望ましいと考えています。今後は公定法に認められる方向にいくと考えられるので、その際には活用を推奨します。

Q3 当日質問③

ふっ素の蒸留操作について、JIS の改正で蒸留操作の空試験を行うことが追加されたが、ランタン・アリザリン吸光光度法で実際に操作ブランクを測定すると吸光度がマイナスになることが多いです。なぜ空試験が追加されたのかわかれば教えていただきたい。

A3 (中里委員)

空試験は試料と全く同じ操作を行うべきであり、使用試薬の不純物による誤差の補正を行うことができるため、空試験に蒸留操作を含めることとなりました。なお、ふっ素化合物の他、シアン化合物およびアンモニウムイオンについても同様な変更が行われています。

参考文献 JIS K 0102-2:2022 工業用水・工場排水試験方法—第2部 解説

(3) 共通試料3 模擬水質試料(揮発性有機化合物)

Q1 事前質問①

P&T-GC/MS 分析で VOC と 1,4-ジオキサンの一斉分析を行っていますが、時々1,4-ジオキサンのピーク形状が崩れて測定できないことがあります。トラップ管内の水分が影響しているのではないかとと思われるのですが、この症状が出るタイミングも一定ではなく、分析の前半で出ることもあれば、後半で出ることもあり、対応に苦慮しています。同様の事例や、対応策等あればご教示ください。

A1 (木村委員)

分析条件の詳細や、通常どの程度の大きさのピークが検出されているのかわからないのでコメントしづらいところですが、トラップ管内の水分が影響しているのであれば、ドライパージ時間を長く取ることによって改善されるのではないかと思います(ただし、R T の早い比較的揮発性が高い成分が気散ロスする可能性もあるので、長すぎると問題です)。1,4-ジオキサンは他の VOCs 成分と比較して揮発性が低いため感度が悪いですが、必要な感度が取れているのであれば、スプリット比を大きくしたり、抽出操作としての試料パージ時間を短縮したりすることで、水分の影響を小さくして、ピーク形状の向上が見込めます。

(渡辺委員)

加えて、1,4-ジオキサンのピーク形状の悪化が毎回ではなく時々発生していることから、トラップ管の劣化を疑ってみる必要があると考えます。使用しているカラムに、シアノプロピル基が入っているものであれば、水の分析に強いと言われている

アクアティック等の 20%フェニルが入ったもの等を検討に加えてもらえればと思います。

Q2 当日質問①

ブランク水の保管方法について、当センターでもミネラルウォーターを購入してブランクとして使用することもあります。汚染の少ない部屋でも長く保管しておくとしクロロメタンのピークが出てくることがあるため、どのように保管するのが望ましいのか教えていただきたい。

A2 (渡辺委員)

どれくらいの頻度で分析するのかにもよるが、なるべく小さな容量のものを使用し、一度で使い切る、ストックしないでその都度購入するということが検討するとよいと思います。また、ブランクのピーク面積を積分するときに、ベースラインの引き方があいまいになっていて、3本くらいのピークを一緒にブランクピークとして計算しているところもありました。ブランクを差し引くには、毎回同じ程度のブランクが出るかを確認する必要があるため、積分方法も含め、再現性のチェックが不可欠であると思います。

6 意見交換等

Q1 当日質問①

検量線の端に近い濃度の試料を定量する際、信頼区間から考えると検量線の点数を削って濃度範囲を狭めた方がよいと考えていますが、一方で削りすぎると点数が少なくなってしまう逆に信頼性を損なうおそれがあり、どうしたものかと悩むことがあります。その対応として「検量線点数をあらかじめ多くとる」、「所定の検量線に入るよう試料を希釈する」等の方法があると思いますが、皆様はどのようになさっているか御知見をいただきたい。

A1 (名古屋市環境科学調査センター)

10 点ほどとって試料濃度に合わせて必要な分だけを用いるようにしています。

(兵庫県環境研究センター)

VOC の例では 8～9 点とっていますが、河川等の低濃度しか出てこないと見込まれる場合は下の 4 点だけを用いるなどしています。地下水などで高く出る可能性がある場合では希釈倍率を複数取ってなるべく検量線の中央付近で測るようにしています。

(滋賀県琵琶湖環境科学研究センター)

通常 5～6 点程度とめています。琵琶湖等のあまり高くないと考えられる試料が多いため、低濃度側で標準系列液を作るようにしています。

(三重県保健環境研究所)

排水は 9 点、濃度が低いと見込まれる河川水では 7 点とめています。両方とも濃度

が低い場合が多く、その場合は低濃度側の点を用いるようにしています。

(堺市衛生研究所)

VOC では 8 点取るようにしています。その中で各成分、濃度ごとに使う範囲を分けています。

Q2 当日質問②

検量線を引く際、濃度ゼロに該当する点で十分に低い信号強度が得られた場合、その点を検量線に含めるべきか除外するべきかどのように考えていますか？

A2 (三重県保健環境研究所)

検量線に含めません。

(滋賀県琵琶湖環境科学研究センター)

検量線に含めません。

(兵庫県環境研究センター)

検量線に含めません。SN 比 10 相当の点を検量線の最小にするよう設定しています。

(堺市衛生研究所)

検量線に含めません。ブランクの方が検量線の一番下の点よりも強度が低いことを確認するために用いています。

(愛知県環境調査センター)

当所でもブランクのデータはブランク補正に用いるだけで検量線に含めません。

Q3 当日質問③

検量線を計算したら切片がマイナスになることはありますか？ ある場合はどのようにしていますか？

A3 (名古屋市環境科学調査センター)

たまにマイナスになることはあります。大気の場合ですが、ブランクの値がブランクの 3σ より小さいマイナスの値を取る場合は補正を行っています。

(渡辺委員)

濃度と強度が 2 次曲線の関係にある場合、検量線を直線で引くと必ず切片がマイナスになります。このような場合は直線ではなく 2 次曲線で近似する、重みづけする等の対応をするしかない研修所では教えています。

6 次期開催機関挨拶

堺市衛生研究所 総括研究員 中村 玄 氏

7 閉会