

環境分析センターの取り組み

Extension of Eco Analytical Laboratory



環境分析センター
刈谷 英明
Hideaki Kariya
芦原 奈々子
Nanako Ashihara
服部 孝弘
Takahiro Hattori
石田 典子
Noriko Ishida

近年の環境問題の拡がりに伴って、当社環境分析センターにおいては微量分析に対する精度管理への要求が高まるとともに、測定の対象が廃棄物の分野に拡がってきている。

今回は、計量法改正に対応した当社のダイオキシン類分析の精度管理への取り組みおよび当社のPCB処理技術に対応した精度の高いPCB分析技術、また電子工場で使用される有機薬品のイオンクロマトグラフィー分析について紹介する。

Eco Analytical Laboratory of Shinko Pantec has expanded its analytical business to the field of waste management with the recent extension of environmental problems, strengthening accuracy management for microanalysis for all analytical works. This report describes 1) the improvement in quality assurance and control for dioxins by setting a check list to meet the new requirement for analytical accuracy, 2) the PCB analysis required for our company's specific PCB cleaning and decomposition technologies, and 3) TMAH analysis with ion chromatography, using a column suitable for amine.

Key Words :

ダイオキシン類

Dioxins

P C B

Polychlorinated biphenyl

水酸化テトラメチルアンモニウム

Tetramethylammonium hydroxide

まえがき

環境問題が大きく取りあげられてきたこの時期、ダイオキシン類や環境ホルモン等の極微量有害化学物質、またPRTR法に係る有機化学物質の測定等の需要は増加し、その社会的影響から測定における精度管理に対する要求事項も厳しくなっている。

当社においても環境分析センター設立より2年半を経過したが、この間に従来当社が主力としてきた一般水質分析の需要も伸び、開設当初より開始したダイオキシン類、PCB等の微量有機物質の測定も順調に立ち上がってきた。

現在当センターでは、これまでの水質分析を主とし、さらに上記微量分析など社内需要は勿論、社外

からの依頼分析にも対応しており、当初からの目標である「正確で迅速な結果の提供」をおこなうべく、試料受付から報告書の提出までの一連の業務をおこなっている。

また、昨年3月には、水道法第20条第3項の規定による水質検査機関として指定を受けるべく申請をおこない、7月に民間機関では県下で2社目の指定を受けることができた。

この指定を始めとして、最近では分析の信頼性確保のためには、ISO/IEC 17025（試験所認定制度）の取得、計量法改正による特定計量証明（ダイオキシン類の計量証明）事業所としての登録等数々の資格認定が要求されており、当センターでも目下これ

に対応するべく準備を進めている。

また、半導体関連で使用される水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) やモノエタノールアミン、当社の開発関連による土壌のダイオキシン類、油中の PCB、廃棄物関連の埋め立てに関する溶出試験等これまでの一般環境分析とは少し異なった廃棄物関連の分析依頼件数が増加してきている。

今後も社内需要への対応を重視しながら、社外からの分析依頼にも対応すべくさらに体制を強化していく予定である。

以下に当分析センターでの上記依頼に対する取り組み状況を紹介する。

1. ダイオキシン類の分析

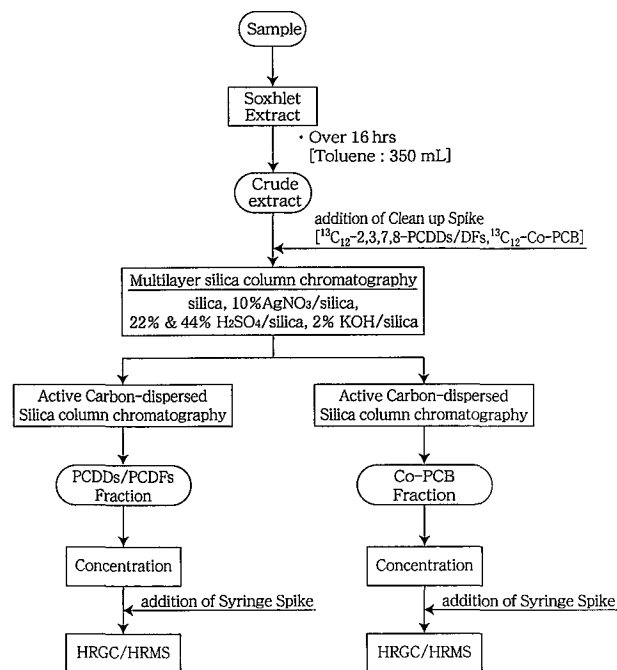
PCDDs (Polychlorodibenzo-p-dioxins), PCDFs (Polychlorodibenzofurans) の分析は極微量分析 (ppb~ppt, ppq オーダ) のために、試料中の夾雑物の影響を除くため煩雑な抽出・前処理をおこない、高感度の測定が可能なガスクロマトグラフ二重収束型質量分析計 (HRGC/HRMS) で測定する必要がある。さらに、厳しい精度管理も要求されている。ここでは、当社でおこなっているダイオキシン類の分析方法とその精度管理について述べる。

1.1 ダイオキシン類の分析方法

1.1.1 前処理方法

当社では現在、水、土壌、底質、灰、環境大気、排ガス、絶縁油等のダイオキシン類分析をおこなっている。

ダイオキシン類の抽出は、試料ごとに抽出方法が異なるが基本的には、各種有機溶剤を用いて抽出をおこなう。抽出した溶液にはダイオキシン類の他に様々な夾雑物 (硫黄成分, 多環芳香族炭化水素, 鎖状炭化水素, フェノール類, 脂肪族炭化水素, タンパク質, 農薬等) が含まれる。これらの有機物はダイオキシン類測定の際に妨害成分となるため除去する必要があり、銅処理, 濃硫酸処理, 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー等の操作で除去される。この前処理操作をおこなった溶液は、ダイオキシン類の他にジフェニルエーテル類, PCBzs (Polychlorobenzenes), PCNs (Polychloronaphthalenes), PCBs (Polychlorinated biphenyls) 等が含まれるため、さらにアルミナカラムクロマトグラフや活性炭シリカゲルクロマトグラフ, HPLC 等を使用してダイオキシン類のみを分離する。分離した溶液は20~100 μ L まで濃縮し, HRGC/HRMS 測定用試料とする (第1図)。



第1図 ダイオキシン類分析の前処理
Fig. 1 Pretreatment for analysis of DXNs

1.1.2 測定方法

ダイオキシン類の測定は、ダイオキシン類の各成分の挙動の違いにより3種類以上のキャピラリーカラムを使用しておこなう。測定時間は一試料当たりおよそ120分程度かかり、測定時には十分な質量数分解能 ($M/\Delta M > 10\,000$) と十分な感度 (TeCDD (Tetrachlorodibenzo-p-dioxin) で0.1 pg が定量可能) が得られる様に HRGC/HRMS の調整をおこなう必要がある。この時、十分に夾雑物が除去されていない場合は、再度前処理操作を繰り返す。解析には PCDDs/PCDFs は210成分, PCBs は209成分のピークを確認して定性, 定量をおこなう。

1.2 精度管理

ダイオキシン類の分析結果は、ある種工業製品として見なされる。よって工業製品同様、品質保証 (QA) / 品質管理 (QC) ・精度管理が必要になってくる。各分析機関は、この QA/QC の精度管理を自主的におこなう必要がある。当社は次のことに注意を払い分析をおこなっている。

1) 人為的ミス

分析自体にミスが無いことを確認可能とするために、「いつ」・「誰が」・「どこで」・「何のために」・「何を」・「どのように」おこなったかを記録し、保管した記録から関係するすべての情報をトレースできるような管理体制を整える。

2) 分析時の作業環境

分析時の室内環境（温度，湿度，清浄度）が適正な条件となるように管理し記録する。また，分析に使用する機器は，適正な性能を維持できるように管理している。

3) 分析に使用する器具・試薬および材料

分析に使用する器具，試薬および材料はダイオキシン類が含まれていないものを使用する。また，標準試薬は使用記録を作成し，ロット，使用量，保管場所を管理している。

4) 前処理の回収率

前処理におけるダイオキシン類の回収率が50～120%の範囲になる様に前処理条件を管理する。この範囲を外れた時，前処理操作を抽出した溶液から再度おこなう。

5) コンタミネーション

試料間にコンタミネーションが無いこと，ブランク値が低いことを確認する。分析試料数の10%以上の割合で，通常の試料の前処理と同様の操作で，空試験をおこなう。

6) ダイオキシン類分析精度

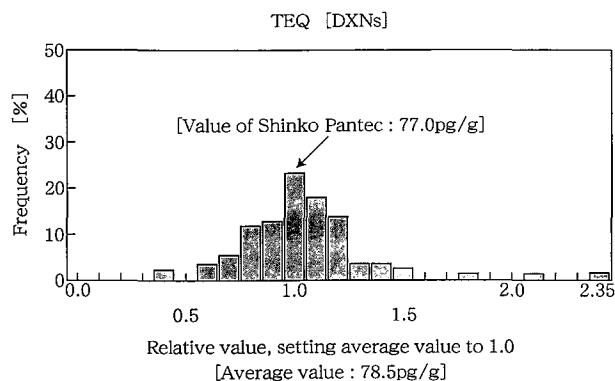
ダイオキシン類分析の精度（繰り返し性）を見るために，同一試料を独立して計り取り前処理，測定をおこない同様の値であることを確認する。この操作を分析試料数の10%以上の割合でおこなう。

1.3 環境省統一精度管理調査

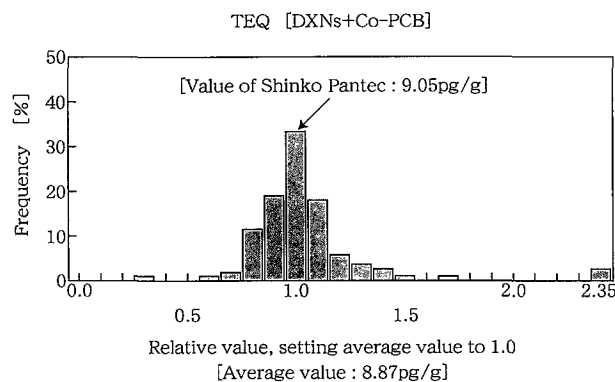
分析機関の分析技術の向上を図る目的で，環境省は各分析機関における分析値のばらつきの程度を調査している。また，各分析法についての得失を明らかにして，分析手法，分析技術の改善を図ることを目的として平成10年度から「統一精度管理調査」を実施している。当社は平成11年（土壌），平成12年（底質）の2回この調査に参加した。このときのヒストグラムを第2，3図に示した。このヒストグラムは分析機関全体の分析値平均を1.0としたときのばらつきの割合を示したものである。平成11年度の平均値は78.5 pg/g であり当社は77.0 pg/g，平成12年度の平均値は8.87 pg/g であり当社は9.05 pg/g の値を示した。この結果からみて，当社のダイオキシン類に関する分析精度は維持され平均的レベルにあると言える。

2. Total PCB の分析

PCB (Polychlorinated biphenyl) は，絶縁油などとして使用する目的で製造されたものであるが，ダイオキシンやフランと同等の毒性を持つ異性体も存



第2図 各社測定結果の比較（土壌試料）
Fig. 2 Comparison of accuracy of analysis (Soil Sample)



第3図 各社の測定結果の比較（底質試料）
Fig. 3 Comparison of accuracy of analysis (Bottom sediment Sample)

在することが確認され，現在では使用禁止となっている。これまで使用されてきた PCB は，ほとんど処理されないまま保管されている。

当社では，PCB 汚染物の洗浄技術および PCB 分解技術を保有しており，当センターでは，これらの業務を進める上で必要となる PCB 分析をおこなっている。当センターに持ち込まれる試料の形態は様々なものがあり，以下のものが挙げられる。

- (1) 油：分解試験の試料，排気を吸収させた油など
- (2) 拭き取り：洗浄試験における容器内面等をふき取った脱脂綿
- (3) 部材：洗浄試験の試料
- (4) 溶剤：洗浄試験に使用した溶剤
- (5) ガス：分解試験等で装置から排出されるガス，実験室内の大気など
- (6) 水：実験室の排水，環境水（実験とは無関係のもの）など
- (7) 土壌：PCB 汚染土壌の分解処理実験の試料

2.1 分析方法

分析方法は、試料ごとに厚生省告示第192号（油、拭き取り、部材など）、JISK0093（水）、作業環境測定法（ガス）などに準拠しておこなっている。

2.1.1 前処理方法

例として、油試料の前処理の概略フローを第4図に示す。

拭き取り、部材試料はヘキサンで超音波洗浄し、そのヘキサンを濃縮した後、このフローに従って前処理する。

溶剤試料は、ヘキサンで希釈するだけで測定するが、溶剤の影響がクロマトグラムに残る場合は、その影響がないように前処理をして定量している。

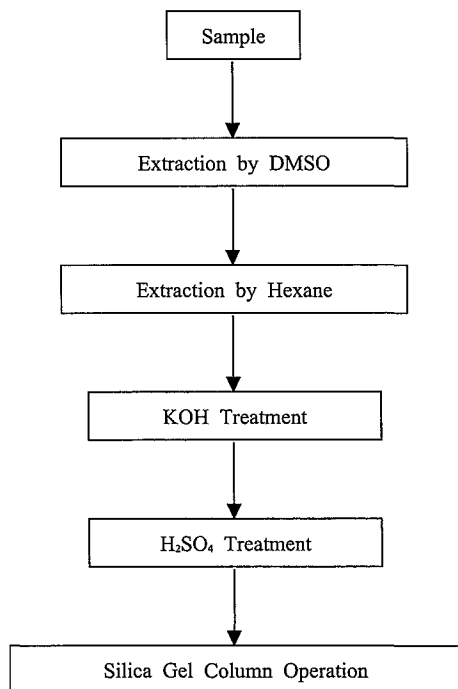
土壌は環境基準の判定方法として、水に溶出させて分析する方法が定められているが、汚染土壌分解実験のデータとしての必要性を考慮し、含有量を測

定するための前処理もおこなっている。

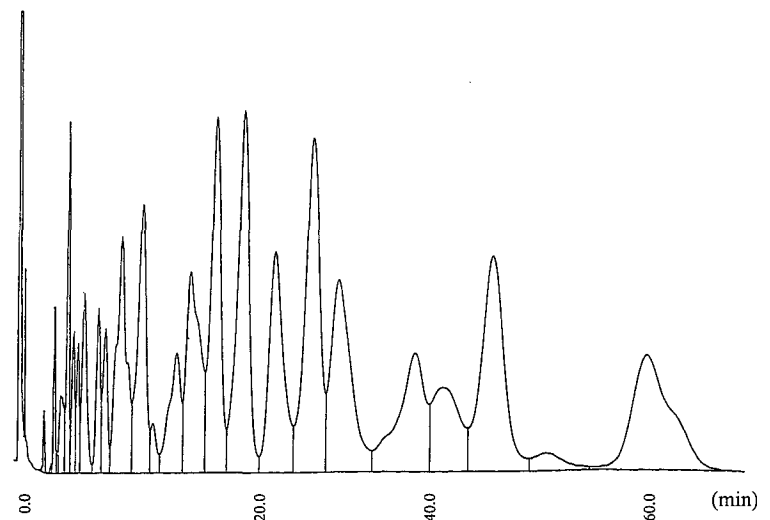
PCB分析のための前処理においては、器具の汚染に対する注意をしなければならず、低濃度用と高濃度用の器具を分けることやブランク試験を頻繁におこなうことなどの工夫が必要である。

2.1.2 測定法

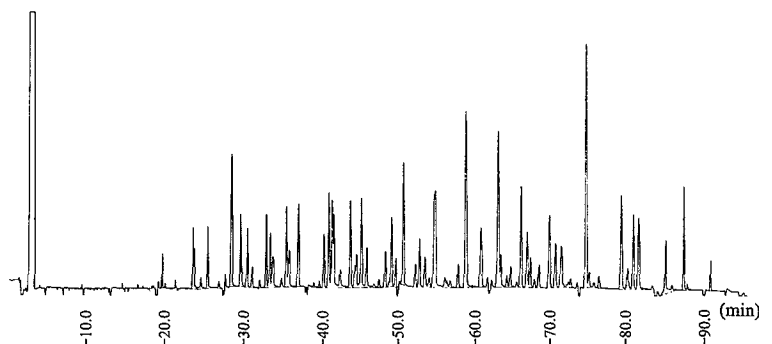
測定、解析はGC/ECD（Gas Chromatograph/Electron Capture Detector、島津製作所製GC14B/CR7A）を使用し、測定条件、解析条件は「キャピラリーカラム・ECD-ガスクロマトグラフィーによるポリ塩素化ビフェニル（PCBs）の数値化法」¹⁾に基づいている。GCのカラムはキャピラリーカラムを使用しているが、パックドカラムに比べてより多くのピークに分離されて現れるため、分解前後でどの成分が分解されにくいかというような検討がしやすいといえる。クロマトグラムの違いを第5、



第4図 PCB分析の前処理
Fig. 4 Pretreatment for Analysis of PCBs



第5図 パックドカラム使用時のクロマトグラム
Fig. 5 Chromatogram with Packed Column



第6図 キャピラリーカラム使用時のクロマトグラム
Fig. 6 Chromatogram with Capillary Column

6図に示す。

2.2 その他

また、分解処理済み油中 PCB の分析はガスクロマトグラフ二重収束型質量分析計 (HRGC/HRMS) で測定するよう定められており、当センターでも測定をおこなっている。

HRGC/HRMS は、前処理が確実にできていないと感度低下が起こって正確に定量できなくなるため注意が必要である。また、現状の公定法では回収率を測定するよう定められてはいないが、成分により十分な回収率が得られないものもあり、今後も前処理方法、定量方法のさらなる検討が必要である。

今後、環境ホルモンとしての PCB 分析依頼も増えるものと考えられ、より精度よく分析するための検討を続けていく必要がある。

3. TMAH の分析

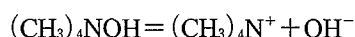
吸収剤や洗浄液などに使用されるアミン系薬品、特に半導体表面処理、ポリレジスト用現像液に用いられる水酸化テトラメチルアンモニウム (以下、TMAH) 測定の検討をおこなった。アミン類は最近ではイオンクロマトグラフィーでの測定が一般的になってきており、当社でもイオンクロマトグラフィーを用いた分析法を検討した。

3.1 分析方法

イオンクロマトグラフィーはイオン交換樹脂により試料溶液中の種々の陰イオンまたは陽イオンを分

離し、電気伝導度・紫外吸光度などから定性定量をおこなう分析方法である。装置の構造は送液部・分離部・検出部からなり、ろ過や希釈などの簡易な前処理で多成分を同時に測定できることが特徴で、JIS (用水試験方法、排水試験方法) や上水試験方法などの公定法に広く採用されている。通常、塩素イオン、硫酸イオンといった陰イオン分析に多く使用されており、他にアンモニウムイオンや金属イオンなどの陽イオン測定もおこなわれる。当社では、現在フッ素、塩素、臭化物、硝酸、リン酸、硫酸、亜硫酸の各陰イオンと蟻酸の測定にイオンクロマト法を利用している。

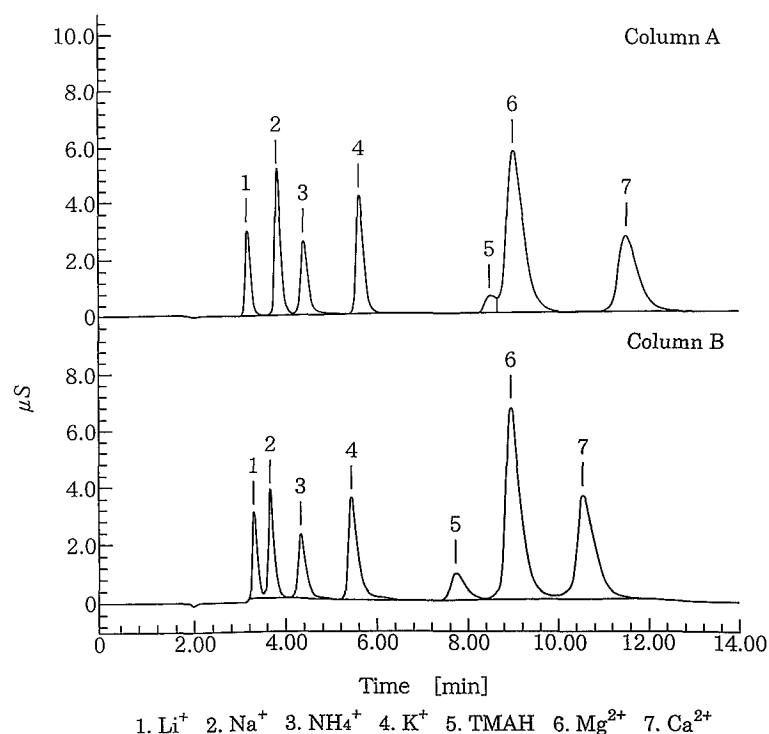
TMAH は、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ の構造を持ち、次のように解離する。



この $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ をイオンクロマトグラフィーの陽イオン分析で検出する。

3.2 分析条件

ナトリウムイオン・カルシウムイオンなどに一般によく用いられる従来の分析条件 (カラム A) によるクロマトグラムは、第7図の上にも示すように、TMAH とマグネシウムイオンのピークが重なり、定量可能な分離がえられない。これは分離カラムの劣化が原因と思われる。新しいカラムで分析をおこ



第7図 2種類のカラムによるTMAH測定クロマトグラムの比較

Fig. 7 TMAH measurement chromatogram in different columns

なっても、劣化しはじめると試料測定が正確におこなえない可能性があるため、カラムの種類を検討しなおすこととした。

アミン類に適している新しいタイプのカラム（以下、カラム B とする）を使用したときのクロマトグラムを第 7 図の下に示す。

この 2 つのクロマトグラムを比較すると、カラム A で分析しているものよりもカラム B で分析したクロマトグラムの方が TMAH と他の陽イオンの分離が良くなり、TMAH のピーク形状もシャープで感度が良くなっていることが分かる。

カラム B を使用して 0.5 mg/L から 10.0 mg/L の範囲で検量線作成データを取り、グラフ化したものを第 8 図に示す。第 8 図より直線性および再現性があることが確認されたため、このカラムで分析することに決定した。また、下限値は 0.1 mg/L まで測定可能であることを確認した。

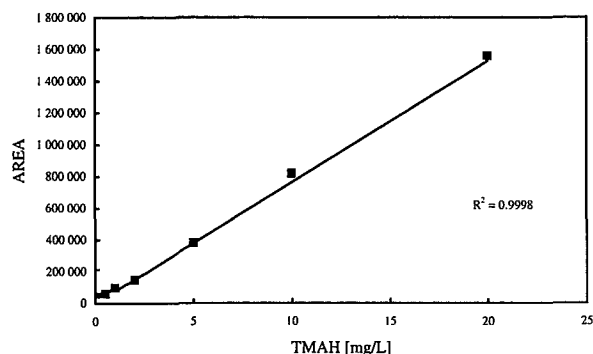
3.3 今後の対応

先の上水試験方法改正（2001年度）によって、ナトリウムなど陽イオン分析においてイオンクロマトグラフィーが設定され、陽イオンの分野でも今後イオンクロマトグラフィーに対する注目が高まってくることが予想される。

当社では、2001年度中にイオンクロマト計を増設し、イオンクロマトグラフィーで測定可能な物質の測定検討を重ねて種々の要求に対応していけるよう取り組んでいく。

むすび

環境分析センターの近況について紹介した。今後とも信頼性の確保に努めるとともに、廃棄物のリサ



第 8 図 TMAH 検量線
Fig. 8 The TMAH Calibration Curve

イクルや環境リスク対策に対応し、更に研鑽を重ね豊かな環境づくりに貢献できるよう努力する所存である。

[参考文献]

- 1) 高菅卓三ら：ダイオキシンおよび関連化合物質の HRGC/HRMS による超微量分離定量分析における最適条件化の検討，環境化学，Vol.2, No.3 (1992)，p.599
- 2) 厚生省水道環境部水道整備課：水道原水および浄水中のダイオキシン類調査マニュアル (1999)
- 3) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成11年度環境測定分析統一精度管理調査結果—ダイオキシン類— (2000)
- 4) 環境省環境管理局総務課環境管理技術室：平成12年度環境測定分析統一精度管理調査結果—ダイオキシン類— (2001)
- 5) 宮田秀明ら：キャピラリーカラム・ECD—ガスクロマトグラフィーによるポリ塩素化ビフェニル (PCBs) の数値化法，Vol.4, No.4 (1994)，p.819

連絡先

荻谷 英明 環境分析センター

TEL 078 - 992 - 6517
FAX 078 - 992 - 6536
E-mail h.kariya@pantec.co.jp