

平成 27 年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会に係る
参加者からの質問と回答

目 次

1. 模擬大気（PM2.5抽出液試料）試料 1（イオン成分の分析）	1
1. 1 共通	1
(1) 公定法の整備について	1
(2) イオンクロマトグラフ法の測定上に関する諸注意について	2
1. 2 アニオン成分（塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン）	2
1. 3 カチオン成分（カリウムイオン、アンモニウムイオン、 ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン）	3
(1) イオンクロマトのカチオン分析の感度について	3
(2) 検量線の公比について	4
(3) アンモニウムイオンの分析方法別ヒストグラムについて	4
(4) クロスチェックの適用方法について	4
2. 模擬大気（捕集管吸着物試料）試料 2（アルデヒド類の分析）	5
2. 1 ホルムアルデヒド	5
(1) 夾雑物との分離について	5
2. 2 アセトアルデヒド	5
(1) 大気中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの濃度関係について	5
(2) アルデヒド類分析用カラムについて	6
3. 底質試料（フタル酸エステル類の分析）	6
3. 1 詳細項目	6
(1) ブランクの大きさについて	6
3. 2 参照項目	7
4. 全体を通して	7
(1) 検量線の作成に関する問題について	7

平成27年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会に係る参加者からの質問と回答

1. 模擬大気（PM2.5抽出液試料）試料1（イオン成分の分析）

1.1 共通

(1) 公定法の整備について

イオンクロマトグラフィーは簡便で広く使用されている分析方法ですが、本調査結果では、棄却率が10%を超えている項目もありました。分析を業務としている機関の中で10%以上棄却は多いと思いますが、改善のために公定法の整備等の検討は行われる予定はあるのでしょうか。

【回答】

PM2.5の成分分析に係る精度管理等については、大気環境課が作成している「PM2.5成分分析マニュアル」に記載されており、現在の全国の精度管理状況を踏まえ、必要に応じて、改善に向けた検討を進めることとしております。

なお、カチオン類は、アンモニウムイオンを除けばICP-AESやICP-MSでの測定が可能です。今回の調査では、ICP-AESを用いた測定では精度良く分析できていました。今回の調査のように、マグネシウムイオンやカルシウムイオンの濃度が低濃度の場合には、これらの分析法を使用して分析値のクロスチェックを実施（確認）することが効果的です。

分析値の信頼性を確認する際に、測定原理の異なる2つ以上の分析法で測定値が一致することが有用な判断基準となります。たとえ公定法で採用されていない分析法であったとしても、一般的に信頼性の高い分析法を活用することは広く認められるべきだと思います。

表1 外れ値等により棄却した回答数（模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料）

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %
		n≠3	ND等	Grubbs	室内変動	計	
塩化物イオン	299	0	1	8	3(1)	12	4.0(3.7)
硝酸イオン	305	0	0	23	5(3)	28	9.2(9.2)
硫酸イオン	297	0	0	7	3	10	3.4(3.4)
カリウムイオン	215	0	1	9	2	12	5.6(5.1)
アンモニウムイオン	231	1	0	18	3(2)	22	9.5(9.1)
ナトリウムイオン	217	0	0	14	1(2)	15	6.9(6.9)
マグネシウムイオン	223	0	4	30	6(5)	40	17.9(16.1)
カルシウムイオン	223	0	5	21	6(3)	32	14.3(12.1)

(注1) 棄却率＝(棄却数÷回答数)×100。

()内は統計的外れ値（Grubbs検定及び室内変動による外れ値）の棄却率を示す。

(注2) 室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

(2) イオンクロマトグラフ法の測定上に関する諸注意について

適切な検量線範囲の決め方（検量線用標準液の濃度設定方法について）

- ① 参加機関では、何点で検量線を作成している機関が多いのか
 - ② イオンクロマトグラフ法において、検量線を作成する際、どのような間隔で点を取るのがふさわしいのか。
- についてご教授いただきたい。

【回答】

① 4～5点程度（ブランク除く）が基本で、今回の調査でも、アニオンでは4～5点、カチオンでは4～6点で行ったとの回答が多かったです。

② イオンクロマトグラフ法に限りませんが、検量線の基本は、未知試料の推定濃度を中心に等間隔です。未知試料の濃度が3程度とすると、1、2、3、4、5といった濃度で検量線を作成するのが基本です。あとは未知試料の濃度範囲に応じて、適宜、間隔を詰める、広げる、点数を増やすといったことを検討されると良いと思います。イオンクロマトグラフ法のように適切に調整されている場合に検量線の直線性を保てる範囲が広い方法では、例えば濃度が0.10、1.0、10といった桁が異なる検量線を作成しがちですが、この場合、最高濃度の指示値の影響が大きく、低濃度域で値を大きく変動させますし、高濃度域では事実上ブランクとの2点検量線になりますので、いずれにせよ分析の精度が悪くなり、今回の調査でも、極端な場合は外れ値の原因になっています。こうした桁が違う範囲の検量線は、基本に沿った検量線を作成するために、未知試料の大まかな濃度を知るために使う程度と考えて下さい。

表2 イオンクロマトグラフ法において作成した検量線の点数

検量線の 作成点数	回答数							
	塩化物 イオン	硝酸 イオン	硫酸 イオン	カリウム イオン	アンモニウム イオン	ナトリウム イオン	マグネシウム イオン	カルシウム イオン
1	3	2	3	1	1	1	2	2
2	2	1	0	2	1	3	1	2
3	28	29	27	14	14	13	16	10
4	95	95	88	34	37	37	26	32
5	98	90	97	59	48	54	46	44
6	40	43	36	25	33	26	23	24
7	19	23	26	10	16	10	7	8
8点以上	11	10	17	8	13	10	9	9

1. 2 アニオン成分（塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン）

質問なし

1. 3 カチオン成分（カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン）

（1）イオンクロマトのカチオン分析の感度について

イオンクロマトにおいてカチオン分析はアニオン分析に比べ、ベースが安定せず、SN比が悪い。そのため低濃度領域での分析が困難である。SN比を上げる方法を教授されたい。

【回答】

サプレッサー型イオンクロマトグラフのアニオン分析での代表的な溶離液は炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合水溶液であり、サプレッサーを通過した後はH⁺とCO₃²⁻が含まれた溶液になりバックグラウンドの電気伝導度の値は一般的な溶離液で約15～20 μ Sになります。水酸化カリウムを溶離液に用いた場合は、サプレッサー通過後はH₂Oになり約0.5～数 μ Sになります。一方、サプレッサー型イオンクロマトグラフのカチオン分析では代表的な溶離液はメタンスルホン酸を使用しますのでサプレッサーの通過後はH₂Oになりバックグラウンドの電気伝導度の値は約0.5～数 μ Sになります。このようにアニオン分析と比較してカチオン分析でベースが安定しないということはありません。アニオン分析の溶離液に炭酸系を使用している場合は、むしろカチオンのほうが安定するはずですが、カチオンのほうがS/Nが悪いように感じられるのは、MgとCaの測定濃度が低いことや、保持時間が比較的遅くピークがブロードになることが要因ではないかと思われます。

S/Nを上げる方法としては下記が考えられます。

まず、可能な限り高純度の溶離液を使用することがノイズを小さくする上で重要となります。実際には、イオンクロマトグラフ用のメタンスルホン酸試薬を使用する、装置専用のメタンスルホン酸を使用する、溶離液ジェネレータを使用する、等の方法があげられます。

次に、試料の注入量を増加させることで信号強度を上昇させることが可能です。環境省マニュアルに記載されている分析条件例の25 μ Lでは、Mg、Caについてはピーク強度が低いと思われるので、注入量を50 μ L、100 μ Lなどに増加させる必要があると思われます。

また、カラムサイズの変更も有効な手段の一つです。例えば、2 mm系のカラムと2 mm系のサプレッサーを使用すれば同じ注入量でもピーク強度が上がります。ただし、イオンクロマトグラフ装置が2 mmに対応している必要があります。さらに、MgやCaの理論段数の高いカラムを使用すると、比較的ピークがシャープになりますので、ピーク高さの改善に有効であると考えられます。

最後に、オートサンプラーの洗浄水や注入ラインの汚れなども影響してくると思われます。オートサンプラーに充填している超純水が不純物レベルや、サンプリングラインの清浄度などが低濃度のMg、Caを測定するには必須条件になると思います。

(2) 検量線の公比について

検量線を作成する際の点の取り方について、公比2～3程度で取ることは妥当でしょうか。この取り方は基本的にはどのような分析方法でも同様に考えるものと認識していますが、もし分析方法ごとに変えるべきであれば、その内容についてもお教授ください。

【回答】

一般に、検量線の作成は、試料の測定対象イオンの濃度が検量線の濃度範囲の中心に位置するように、かつ、直線の検量線であれば3段階以上、多次関数の曲線の検量線であれば4段階以上の濃度の測定点を用いて作成することが基本です。例えば、イオン濃度が3の場合は、濃度1～5の範囲で、濃度間隔1の合計5点の検量線を作成するといった具合です。なお、濃度範囲は測定イオン濃度の同じ桁に留めておいた方が、分析値の正確性が確保しやすいと思います。もし検量線の最高濃度が試料濃度の10倍以上など桁が変わると、最高濃度の測定値は検量線の傾きを大きく変動させる要因となるため、定量値の正確性が損なわれることがあります。また、検量線の最低濃度も試料濃度と同じ桁の方が正確な分析値を得やすいと思われます。なお、最低濃度の測定点は測定対象のイオンを含まない検液(例えば純水試料)を用いても良いですが、容器や試薬由来の対象イオンの汚染が定量に影響しないことと、検量線の直線性が高いことを予め確認しておくことが必要です。

ご質問の公比2～3程度ですが、この比率を測定対象イオンの濃度を基準にしたものと考えますと、上記の条件に従い、試料のイオン濃度以下の測定点(例えば公比1/2, 1/3)を加えると良いと思います。また、汚染の影響が無く検量線の直線性が高い場合は、検量線の最低濃度をイオンが含まない検液の測定点としても良いと思います。これらの考え方は、今回のカチオン成分の分析法であれば全てに適用できると思われます。

(3) アンモニウムイオンの分析方法別ヒストグラムについて

アンモニウムイオンのヒストグラムをみると、インドフェノール法は高濃度側に、流れ分析法は低濃度側に分布が偏っているようにみえますが、何か理由があるか。

【回答】

両分析法は、実施機関数が少なかったことから、一概に理由を特定することは難しいと思われます。しかし、数年前の調査結果では、インドフェノール法と流れ分析法で、ご質問いただいたような差はみられておりません。このことから、今回の結果でこのような差が生じた理由は不明です。

(4) クロスチェックの適用方法について

マグネシウムやカルシウムについて、クロスチェック方法として、ICP-MS法を紹介しましたが、ICP-MS法の測定レンジを鑑みると、PM2.5の分析に使用できるとは一概にはいえないのではないのでしょうか？例えば、ICP-MSもその他の共雑物質の影響を受けるため、PM2.5の組成も発生源の近く等では大きく変動しますので、ICP-MSが適切な方法とは言えない場合もあると思います。そのためどのような場合にICP-MS測定が必要なのか等の指針が必要なのではないのでしょうか。

【回答】

ご指摘のとおり、ICP-MSのクロスチェックが万全である訳ではありませんが、今回のようなケースで有効であると思われます。イオンクロマトグラフィー法のクロスチェック方法としてICP-MS法を採用される際には、事前に認証物質での確認試験を行っていただければ問題ないかと思われます。

2. 模擬大気（捕集管吸着物試料）試料2（アルデヒド類の分析）

2. 1 ホルムアルデヒド

（1）夾雑物との分離について

HPLCのカラムにおいてホルムアルデヒドと夾雑物が重なってしまい、定量がうまくいかなかったが、分離するにはどうしたらよいか。また、カラムの劣化はどうやって見極めればいいのか？

【回答】

当該機関のHPLC測定条件を確認しましたが、一般的な測定条件と特に変わるところはないようです。今回配布した共通試料には、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの2,4-DNPH誘導体の他に、アセトン、メチルエチルケトン、ベンズアルデヒド、アクロレインの2,4-DNPH誘導体が含まれていますが、いずれもアセトアルデヒド-2,4-DNPHよりも遅く溶出するため、ホルムアルデヒド-2,4-DNPHのピークとは重なりません。従って、夾雑物質は実験環境由来と考えられるので、溶媒やガラス器具からの汚染を除くことが重要です。HPLC測定によって対象成分と妨害成分の分離を考える場合は、①長いカラムの使用、②充填剤粒径の小さいカラムの使用、③溶離液の組成を変えるなどを試みると良いと思われます。カラムの劣化は、①ベースラインの上昇や変動、②ピーク形状や分離の悪化、③カラム圧力の上昇などで確認できます。

2. 2 アセトアルデヒド

（1）大気中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの濃度関係について

精度管理調査に関することではありませんが、有害大気汚染物質調査におけるアルデヒド類の測定結果で質問があります。

毎月同じ地点でホルムアルデヒドと、アセトアルデヒドを有害大気汚染物質調査マニュアルに準拠して測定しています。ホルムアルデヒドと、アセトアルデヒドの濃度関係はホルムアルデヒドの方が高値を示す月が多く見られますが、まれにアセトアルデヒドの方が高値になることがあります。

ホルムアルデヒドと、アセトアルデヒドの濃度関係に関する知見がありましたら教えてください。

【回答】

大気中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの濃度は、測定地点によって大きく差があるものの、平均的には両者ともに2～3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の濃度が報告されています。また、両者には統計学的有意な相関関係が見られるとの報告もありますが、大気への排出源には

様々なものがあるため、同一地点においてどちらが高値を示すのかは測定日によって異なることもあると考えられます(注)。

(注) 小山ら：三重保環研年報，10 (53)，36- 40，2008. 大気中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの状況．(詳細は論文を参照)

(2) アルデヒド類分析用カラムについて

アルデヒドの分析結果をみると、HPLC法とGC/FTD法の間には、有意な差があるようです。HPLC法は前処理操作も簡便なことから、アルデヒドの分析に適しているのではないかと思います。HPLC法ではブチルアルデヒドのイソ体とノルマル体を分離することができません。このため、特定悪臭物質のアルデヒド類の分析法には、GC/FTD法が指定されております。

しかし以前、ブチルアルデヒドのイソ体とノルマル体を分離できるHPLC用のカラムが販売されている、という話を聞いたことがあるのですが、そのような情報はありますでしょうか？

【回答】

現在のところ、そのような情報は確認しておりません。

〔後日記載〕現在市販されているカラムの中で、ブチルアルデヒドのイソ体とノルマル体を分離可能とするカラムとしてWakopak® Wakosil DNPH等がありましたが、分離の可否等については、各々確認をお願いします。

3. 底質試料（フタル酸エステル類の分析）

3. 1 詳細項目

(1) ブランクの大きさについて

フタル酸ジ-n-ブチルの測定に関して、ブランクの大きさは、各分析機関で同じ様なレベルにあるのでしょうか。（大気中にも存在しており、分析機関によってブランクの大きさにかなり差があるような気もしますが、いかがでしょうか。）

【回答】

参加機関のフタル酸ジ-n-ブチルを含む4種の詳細項目のブランクレベルの分布を下図に示します。なお、報告書では、配布試料最終検液のフタル酸エステル類のピーク強度に対する操作ブランク試料検液の比を尋ねていますので、図に示す方法で、ブランクレベルを推定しました。

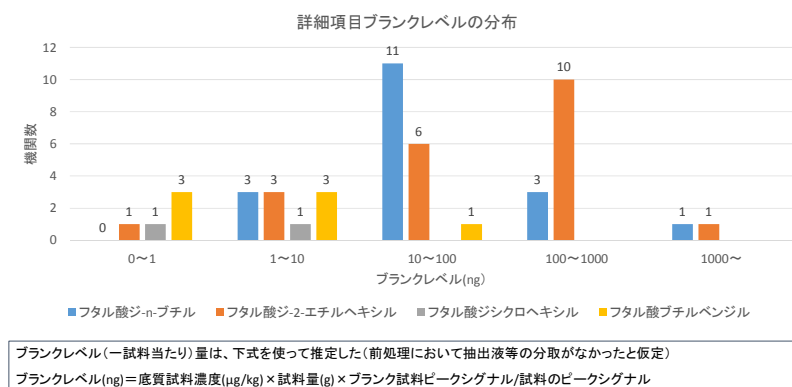


図 詳細項目のブランクレベル

図に示すように、詳細項目のブランクレベルの濃度幅は広く、フタル酸nブチル(DnBP)、フタル酸2エチルヘキシル(DOP)、フタル酸シクロヘキシル(DcHxP)、フタル酸ブチルベンジル(BBP)の濃度幅(最高/最小)は、710 (n=19), 180 (n=20), 130 (n=2), 410 (n=7) ありました。

3. 2 参照項目

質問なし

4. 全体を通して

(1) 検量線の作成に関する問題について

今回の説明会全般において、検量線の作成方法についての問題点が取り上げられていますが、これは例年問題になっている事項なのでしょうか。

【回答】

検量線の評価は、 R^2 の結果だけで判断することは難しいです。検量線を評価する際には直線性の他に、各点の設定濃度とその定量値との差が重要になります。このため本試験でも、検量線系列の設定濃度と定量値の比を報告いただいております。検量線が不適当な場合は、特に低濃度域でこの差(解離率)が大きくなるため、検量線の濃度範囲を決める際には、測定対象物質が検量線の中央付近にくるように濃度範囲を設定する必要があります。