

平成30年度環境測定分析統一精度管理調査 ブロック会議

参加者からの質問と回答

はじめに

ここに示しています質問と回答については、平成31年2月1日～2月22日にあった質問です。

これまでと同様、後日ホームページに掲載します。ホームページへの掲載については、以下のように予定しています。

- ・この場所（ブロック会議）での意見などを含めた回答とします。
- ・また、回答は表現等の整合性をとります。
- ・説明会での質問についても、その回答を掲載します。
- ・質問は、これからも受け付けており、随時掲載します。

1.1 共通

(1) 公定法の整備等について

Q1

- 鉄の測定について環境庁告示59号、および64号に規定する方法には、ICP-MSは認められていませんが、今後追加の動きはありますか。
- 追加されていない具体的な理由がありましたら、ご教示いただきたい。

1.1 共通

(1) 公定法の整備等について

A1

- 現時点では、必要性や効果について把握していないため、追加することは予定しておりません。
- 要望等、必要性の確認ができれば、導入の検討について、考えて参ります。

1.1 共通

(1) 本調査のスケジュールについて

Q2

- ・ 試料配布から報告までの期間が、他の事業の繁忙期に重なり、分析できる時間が短いと感じており、報告日を延ばす等していただけるとありがたい。

1.1 共通

(1) 本調査のスケジュールについて

A2

- ・平成31年度は、調査実施スケジュールを全体的に変更することを計画しています。
- ・各参加機関において分析・報告に要する期間は従来並に確保しつつ、試料配付の時期は1ヶ月程度後ろ倒しにすることを計画しています。

1.1 共通

(1) 精度管理について

Q3

- ・ 環境測定分析における精度管理に関する指針等ございましたら、ご教授願いたい。

また、水道部局でも導入されている妥当性評価について、環境部局においても導入される予定があるかどうか等、今後の精度管理の動向についてもご教授願いたい。

1.1 共通

(1) 精度管理について

A3

- ・ 環境測定分析全般を対象としたものとしては、地方自治体が環境測定分析業務を外部委託するに当たり精度管理を確保するために確認すべきことを示した「環境測定分析を外部に委託する場合における精度管理に関するマニュアル（平成22年7月 環境省）」があります。
- ・ また、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月 環境省）」、「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル（環境省）」、「ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針（平成22年3月31日改訂 環境省）」等、媒体ごとのマニュアルにも精度管理の方法が示されているので、これらを参照してください。
- ・ なお、統一的な「標準手順書」や「GLP」のような妥当性評価の仕組みは、現時点では予定していませんが、今後の本精度管理調査のあり方の見直しに当たっては、他分野の制度も参考にしながら進めて参ります。

2. 1 (1) 金属共通

Q4

- ・結果報告書（概要版）によると、ひ素については測定濃度が調製濃度より高くなった原因について「共存する塩化物イオンからのスペクトルが確実にできていない」可能性が挙げられています。では、（塩化物イオンからのスペクトルによる影響を受けない）カドミウム、鉛、マンガンにおいて設定濃度が調製濃度より高くなった場合は、どういった原因が考えられますか？
- ・また、その対策として「今後コリジョンリアクションセルでは、より適切な操作が望まれる。「より適切な操作」とは、具体底に具体的にどのようなものを想定しているかについてご教示いただきたい。

2. 1 (1) 金属共通

A4 (回答1)

今回の模擬排水にはNaClが共存物として含まれるために $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ による多原子イオン干渉が問題となる。 ArCl による干渉は、Heコリジョンによりほぼ完全に除去できるが、 CH_4 リアクションや H_2 リアクションでは除去不十分となる可能性があり、適切なコリジョン・リアクションガスの選択が必要である。今回の試料では問題とならないが、 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ の除去にはコリジョン条件の最適化が必要であり、また $^{150}\text{Nd}^{2+}$ や $^{150}\text{Sm}^{2+}$ の干渉の除去にはHeコリジョンや H_2 リアクション等は有効ではない。 O_2 リアクションによるマスシフト法(AsO)を実際試料に適用する際には、トリプル四重極型の装置の使用が望ましい。このように、実際試料を測定する際には、試料組成や装置構成に合わせてコリジョン・リアクション条件の最適化が必要である。

その他の元素が高濃度になる理由としては、汚染、検量線作成用標準液の調製ミス、内標準法における不適切な内標準元素の使用による過補正などが原因として考えられる。検量線チェック用標準液の測定、添加回収試験の実施、認証標準物質(CRM)の利用などによる、内部精度管理の実施が重要である。

2. 1 (1) 金属共通

A4 (回答2)

○ひ素のコリジョン・リアクションセル使用での適切な操作例 ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ スペクトル干渉への対応例)としては、今回の試料ではアルゴン塩素のスペクトル干渉であり、その対応例を下記に示します。

- ・コリジョン・リアクションガスの種類と十分なガス量を設定する。
- ・ひ素濃度を考慮して可能な限り試料を水で希釈し、プラズマ中でのアルゴン塩素の生成を少なくする。
- ・補正式(^{35}Cl と ^{37}Cl の比が一定とした方法)の併用又は補正式による確認を行う。

2. 1 (2) 金属共通

Q5

(カドミウム、鉛等について)

- ・濃度が低い試料の時、キレート樹脂濃縮固相抽出法以外の濃縮方法がありますか。
- ・超音波ネブライザが必要となる目安の濃度はどのくらいですか。
- ・「塩濃度が高い」とはどの程度からですか。

2. 1 (2) 金属共通

A5 (回答)

・濃縮操作として最も一般的なものは溶媒抽出法です。今回の調査でも、例えばCdでは溶媒抽出が36回答で、固相抽出18回答の2倍使われています(外れ値棄却後)。以前はイオン交換法も多く使われましたが、固相抽出が普及してからは、あまり使われなくなりました。また、成分によっては、共沈分離などもあります。濃縮操作では(目的成分やマトリックスの濃度にもよりますが)、単純な濃縮はマトリックスの影響も大きくしますので、基本的にマトリックスからの分離操作を伴う濃縮を行うということを心がけて下さい。

・超音波ネブライザーは、元素にもよりますが、一般に、感度を一桁程度上げることができます。したがって、使っている分析装置で、もう少し感度が上がると定量可能になる又は、精度が良くなるといった場合に使うのが有効かと思います。ただし、当然のことながら共存成分からの干渉等も大きくなりますので、使用に際しては、そうした影響とのバランスを良く考慮して使用して下さい。

・何をもちいて高塩濃度とするかという定義にもよりますが、例えば分析装置に導入するという観点ですと、ICP-MSでは、総塩濃度を100mg/L以下にするというのがよく言われていたものでそのあたりが目安になるかと思います。

・「塩濃度が高い」一つの指標として、例えば「内標準元素の信号強度が標準液と比較して20%を超えて変動する場合」

2. 1 (2) 金属共通

Q6

・ ICP質量分析法を用いた重金属分析時の前処理では、JIS K 0102 5.5の規定による、どの酸分解法を選択するか及び分解後のろ過の有無は、分析者の判断となるが、これらの前処理法を選択する際の、より明確な判断基準を規定してはいかがか。

特に、分解後のろ過の有無については、ICP分析装置の特性上、不溶解物は必ず除く必要があるため、全ての試料に対して行うこととしてはいかがか。

2. 1 (2) 金属共通

A6 (回答)

(事務局回答)

JIS K 0102の開発については別途、検討委員会（経産省管轄、事務局：（一社）産業環境管理協会）が設けられており、そこで金属の検討がされることがあれば提案することを考えます。

2. 2 カドミウム

Q7

絶対検量線法と標準添加法とで調査結果に差があったかどうか教えていただきたい。

A7

「鉛」での質問に対する答えと同様。

2. 2 カドミウム

A7 (回答)

フレイム原子吸光法	全て(14回答)絶対検量線法(10回答は分離操作有)
電気加熱原子吸光法	絶対検量線法 15回答 平均値0.00490 mg/L 室間精度14.5% (分離操作有 3回答 平均値0.00516 mg/L 室間精度16.3%) 標準添加法 10回答 平均値0.00499 mg/L 室間精度12.7% (分離操作有 4回答 平均値0.00503 mg/L 室間精度9.86%) (大きな値で外れ値5回答 → 全て分離操作無)
ICP発光分光分析法	絶対検量線法 32回答 平均値0.00436 mg/L 室間精度13.6% (分離操作有 9回答 平均値0.00449 mg/L 室間精度8.85%) 標準添加法 4回答 平均値0.00484 mg/L 室間精度7.70%
ICP質量分析法	絶対検量線法 5回答 平均値0.00444 mg/L 室間精度8.56% 標準添加法 6回答 平均値0.00495 mg/L 室間精度4.00% (5回答は内標準使用)

絶対検量線法では、分離操作は基本的に必須
標準添加法でも、必要に応じて分離操作や内標準を併用すると良い

2. 3 鉛

Q8

絶対検量線法と標準添加法とで調査結果に差があったかどうか教えていただきたい。

2. 3 鉛

A8 (回答)

フレイム原子吸光法	全て(14回答)絶対検量線法(10回答は分離操作有)
電気加熱原子吸光法	絶対検量線法 16回答 平均値0.0139 mg/L 室間精度18.9% (分離操作有 4回答 平均値0.0134 mg/L 室間精度22.6%) (0.0093mg/Lの回答除く 3回答 平均値0.0147 mg/L 室間精度11.3%) 標準添加法 15回答 平均値0.0142 mg/L 室間精度11.5%
ICP発光分光分析法	絶対検量線法 26回答 平均値0.0122 mg/L 室間精度17.5% (分離操作有 11回答 平均値0.0136 mg/L 室間精度14.7%) 標準添加法 3回答 平均値0.0160 mg/L 室間精度5.66%
ICP質量分析法	絶対検量線法 5回答 平均値0.0141 mg/L 室間精度7.84% 標準添加法 6回答 平均値0.0153 mg/L 室間精度9.72% (5回答は内標準使用)

**絶対検量線法では、分離操作は基本的に必須
標準添加法でも、必要に応じて分離操作や内標準を併用すると良い**

2. 4 (1) 鉄

Q9

今回、当機関ではフレイム法に加えて、現在推奨法ではない、吸光光度法を用いて二重測定を行った。

その結果、フレイム法に比べて吸光光度法の値が小さくなるという現象が見られたが、やはり排水試料には妨害物質となるものが含まれているのか？

2. 4 (1) 鉄

A9 (回答)

フェナントロリン吸光光度法においては、水銀(1 mg/L以上)、亜鉛(10 mg/L以上)、カドミウム(50 mg/L以上)の共存による妨害があるが、今回の模擬排水試料における濃度レベルではこれらの金属による妨害は問題ないと考えられる。各試薬の添加順序が発色に影響することが知られており、還元剤の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液、1,10-フェナントロリン、緩衝液の順序が変わると発色に時間を要したり、完全な発色をしなくなる。

また、発色にはpH3~5が適当で、液温20°C以上では20分~30分で最高に達するが、pH7以上では1時間程度が必要となる。

2. 4 (2) 鉄・マンガン

Q10

試料採水直後からの、溶解性金属（鉄、マンガン）濃度の経時変化について公開されている調査研究結果があれば、教えていた頂きたい。

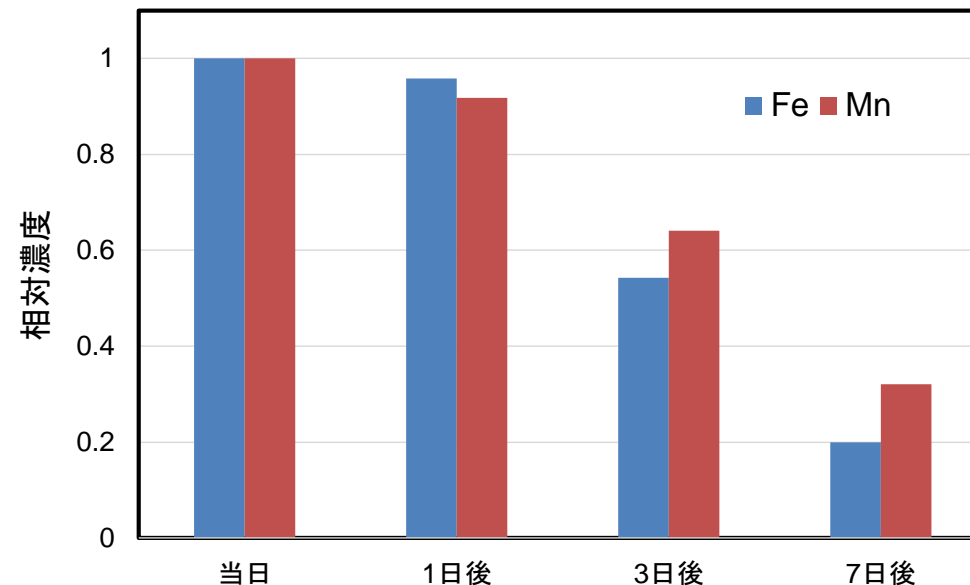
2. 4(2)鉄・マンガン

A10 (回答)

採水後の溶解性鉄及びマンガンの濃度変化の一例として、検討員による検討結果を示す。

下図は、河川水試料を酸無添加で保存し、採水当日、1日後、3日後、7日後に孔径0.45 μm メンブランフィルターでろ過して測定した結果である。

図からわかるように、鉄、マンガンともに経日的に濃度が減少し、7日後には初期値の2~3割程度にまで低下していた。



2. 4 (3) 鉄・マンガン

Q11

溶解性金属（鉄、マンガン）を分析するにあたり、採水後の試料の適切な保管方法（分析機関へ持ち帰るまで）があれば、ご教示いただきたい。

2. 4 (3) 鉄・マンガン

A11 (回答)

溶存性の鉄やマンガンは、水酸化鉄や二酸化マンガンのコロイド粒子や、Fe(II)やMn(II)の形態で存在していると考えられる。Fe(II)やMn(II)は大気中の酸素により酸化されて存在形態が変化するため、できるだけ空隙がないように採水容器に採水し、冷暗状態で実験室に持ち帰って速やかにろ過する必要がある。

特に、夏季における湖底部等の無酸素状態の環境水には、Fe(II)やMn(II)が比較的高濃度に溶存しており、採水後に大気にさらされただけで酸化されて水酸化鉄や二酸化マンガンの沈殿を生成し、鉄やマンガンだけでなく遷移金属類も共沈により低濃度となることがある。このような場合には、密閉容器により採水した試料を窒素パージした状態で直接現場でろ過するとよい。

2. 5 総水銀

Q12

総水銀の測定方法（昭和46年12月28日環境庁告示59号）の備考に「塩化物イオンを多量に含む試料については、塩化物イオンが過マンガン酸カリウムにより酸化されて有利塩素となり、波長253.7 nmの光を吸収するので、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（10w/v%）をやや過剰に加え、遊離塩素が残留しないようにする。」との記述がある。

総水銀の還元気化原子吸光法による分析の際妨害となる遊離塩素を適切に除去するために、「やや過剰」に加える塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液の適量を知るための方法についてご教授いただきたい。

また、酸分解処理後の検水に直接空気を通期して検水中の遊離塩素を除去する方法もあるときているが、この手順についてご教授いただきたい。

2. 5 総水銀

A12 (回答) 遊離塩素を除去するための塩化ヒドロキシルアンモニウム量の見積り方は規定がありませんが、原理的には、遊離塩素をジエチル-*p*-フェニレンジアンモニウム(DPD)法など別法で予め測定することで、必要な塩化ヒドロキシルアンモニウム量を推定できると思われます。また、遊離塩素測定については、試料条件が合えばパックテストなど簡便法で適用できる可能性もあります。

また、総水銀分析における酸分解処理後の検水への空気の通気による遊離塩素の除去方法ですが、直接関係する文献を見つけることができませんでした。ただし、もし通気による遊離塩素の除去が有効だった場合は、通気に使用する空気由来の水銀による汚染や測定妨害が生じないようにする必要があります。

2. 6 アルキル水銀 (模擬排水)

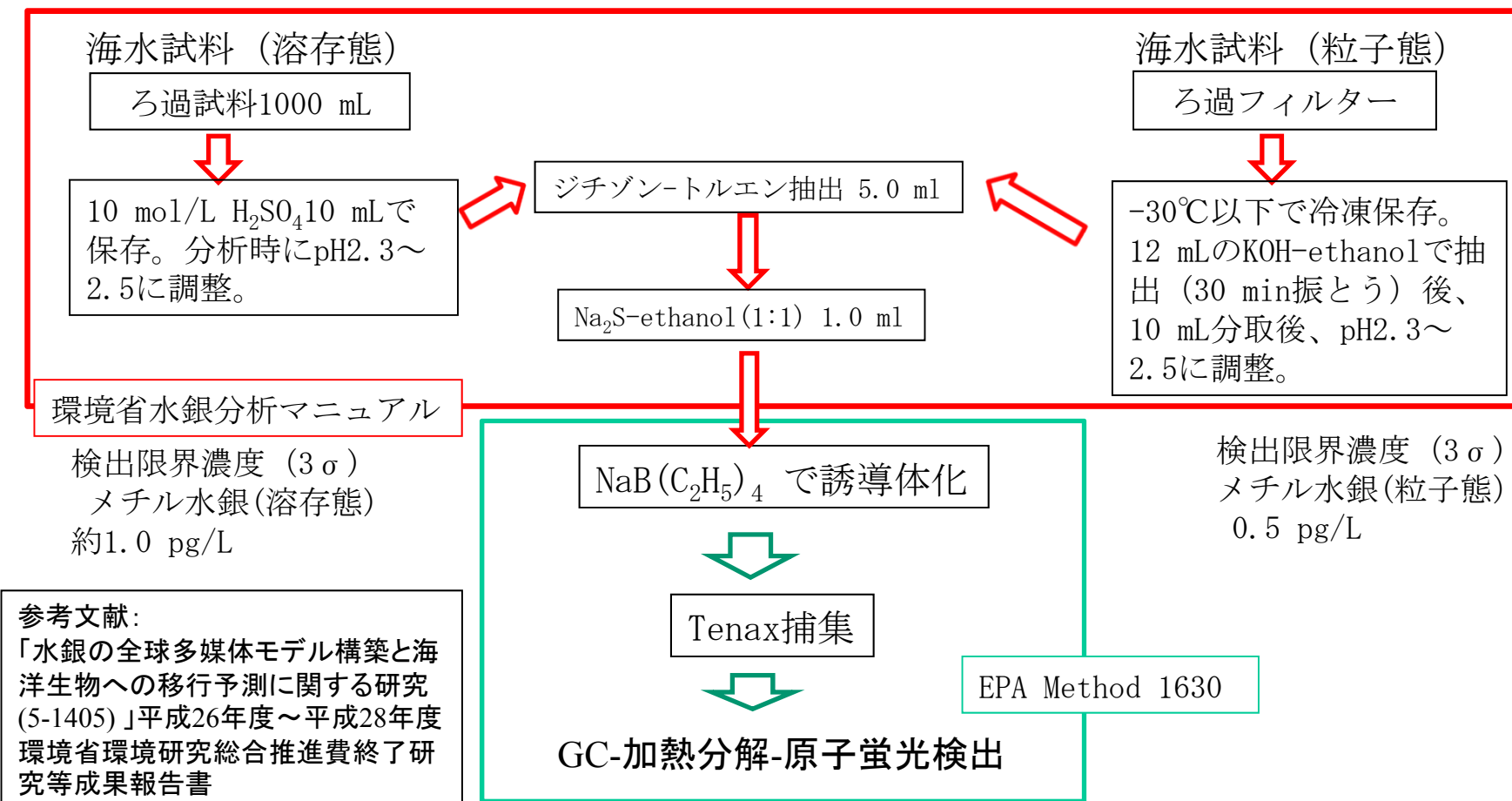
Q13 0.0001 mg/Lが定量可能な高感度分析法の詳細をご紹介ください。

2. 6 アルキル水銀（模擬排水）

A13（回答1）

国立水俣病総合研究センター（国水研）で用いている方法の概要を以下に示す。

環境省水銀分析マニュアルとEPA Method 1630を結合したハイブリッド法（概要）



2. 6 アルキル水銀（模擬排水）

A13（回答2）

産業技術総合研究所で開発した方法の概要を以下に示す。

海水、工場排水試料（溶存態）

ろ過試料100mL



HClまたはH₂SO₄でpH2で保存。分析時に酢酸ナトリウム緩衝液でpH5に調整。

同時処理 アルキル水銀の誘導体化(フェニル化)とトルエン抽出

テトラフェニルほう酸ナトリウムとトルエン5ml添加して攪拌30分


GC-MS

検出限界濃度 (3σ)

メチル水銀、エチル水銀(溶存態)
約0.05、0.03 μg of Hg /L (ppb)

特徴

前処理が簡便・迅速(ワンステップ)。

誘導体化試薬が安定・安価。

メチル水銀、エチル水銀も同時分析可能

(注)

検出限界をより低くするには、水試料量を増やす、または、GC-MSを高感度のGC-ICP-MSに変える。

参考文献:

Shigeta, K.; Tao, H.; Nakagawa, K.; Kondo, T.; Nakazato, T., Anal. Sci. 2018, 34 (2), 227-233.

2. 7 (1) 全燐

Q14 現在、ポリプロピレン製の分解瓶を使用しているが、ガラス製や四フッ化エチレン樹脂製と比べて分析結果にどの程度の違いがあるのか教えていただきたい。

2. 7 (1) 全燐

A14 (回答)

- ・全燐分析におけるペルオキソニ硫酸カリウム分解法での分解瓶は、通常、耐熱・耐圧のガラス製の瓶を使用します。
- ・さきほどの調査結果での説明資料のとおり、多くはガラス製、一部にプラスチック製の使用がありました。プラスチック製はすべてが四フッ化エチレンであり、ポリプロピレンはありませんでした。四フッ化エチレンは全窒素分析での同様な分解に用いられるものであり、耐熱・耐圧となります。
- ・ポリプロピレンの分解瓶の市販品はなく、ポリプロピレンの容器（市販品）の使用は、耐熱・耐圧性はよくなく、分解瓶としては適さないといえます（ただし、使い捨てとしての使用例を聞きますが、耐熱・耐圧性の問題や1回での廃棄によるコスト等を考慮すると、利点はないと考えられます）。

分解法に関する解析結果例（分解瓶）

分解瓶	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV%
1. 四フッ化エチレン	18	4.95	0.174	3.51
2. ガラス	215	4.97	0.176	3.54

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない（危険率5%）。

2. 7 (2) 全燐

Q15

当機関の結果では、全燐の測定値が5.41 mg/Lと少し高めになりました。今回の試料では、ひ素が0.8 mg/L含まれていますが、前処理する必要があったのでしょうか。

JIS K (2016)では、備考に処理方法が書いてあったのですが、検査結果にどの程度影響が出るか、ご教示いただければ、今後の検査の参考になります。

2. 7 (2) 全燐

A15 (回答)

ひ素(V)は全燐(燐酸イオン)と同様に、モリブデン青吸光度法で発色します(どちらも定量可能です)。感度的には燐とひ素は同レベルであること(ひ素の方がわるいが)、試料中の濃度はひ素0.08 mg/L・全燐5 mg/Lと濃度差は2桁であること、これらのことから今回の試料では全燐分析におけるひ素の影響はほとんどないといえます。

したがって、全燐が5 mg/Lよりも少し高めとなった原因は、ひ素以外のこととなります。

2. 7 (3) 全燐

Q16 全燐の分析法のうち、近年増加傾向にある流れ分析法の内訳（CFA、FIA）およびそれぞれの平均値等をご教授ください。また、これらに対して考察などあれば合わせてご教授ください。

2. 7 (3) 全燐

A16 (回答)

さきほどの調査結果での説明資料のとおり、流れ分析法の内訳（CFA、FIA）及びそれぞれの平均値等は次の表のとおりです。分析の方式（CFA、FIA）による分析結果への大きな影響はみられません。

ただし、流れ分析法は低値となる傾向（平均値は調製濃度5 mg/Lより低い値）がみられており、この点に留意して適切な操作が必要です。

流れ分析に関する解析結果(分析の方式)

方式	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
FIA	8	4.74	0.198	4.18
CFA	89	4.74	0.193	4.08
その他	2	4.89	—	—

(注1) その他の2回答はいずれもcfaであったが、その詳細は不明

(注2) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

2. 7 (4) 全燐

Q17 全燐の分析（ペルオキシ二硫酸カリウム分解法）で、ひ素の還元操作が必要となるときの目安（全燐とひ素の濃度比など）があれば、ご教示いただきたい。

2. 7 (4) 全燐

A17 (回答)

A15 (回答) に概略を示しましたが、全燐とひ素の濃度比が2桁程度違うと影響はない (ひ素の還元操作は必要ない) といえます。

また、通常操作での感度としては $1\mu\text{g}$ のレベルであり、これよりも少ない量のひ素(V)では問題ないといえます。

2. 7 (5) 全燐

Q18 硝酸-硫酸分解法でのブランク試験について、吸光度ではどの程度値が出ますか。また、この方法の注意点などがあれば、ご教示いただきたい。

2. 7 (5) 全燐

A18 (回答)

- ・全燐分析では、一般に汚染は小さく、ブランク試験（ブランク値）が問題となることはないといえます。今回の硝酸-硫酸分解法での回答数は少ないですが、ブランク試験における吸光度は0~0.003とすべての回答とも小さい値となっています。なお、他の方法も含めた全体のブランク値をみると、大きいブランク値もありましたが、それらの多くは流れ分析であり、吸光度と異なる値を記載している場合でした。
- ・硝酸-硫酸分解法では、ブランク試験その他の特別な分析上の注意点はなく、良好な結果が得られると考えられます。
- ・ペルオキシ二硫酸カリウム分解法との比較ですが、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法の方が分解操作は簡便です（そのためか、硝酸-硫酸分解法での回答数が少なかったと考えられます）。ただし、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法は有機物の種類や量により適用が難しいこともあるが、硝酸-硫酸分解法はほとんどの試料に適用できます。

3. 模擬排大気ガス試料 (VOCの分析)

3. 1 VOC全般

Q19 事前に行う洗浄、減圧は試料ガス充てんの直前に行う場合と数ヶ月前に行う場合で測定値に差が生じますか。

3. 1 VOC全般

A19 (回答)

- 本件について検討した経験がありませんが、保管中にキャニスターがリークしていなければ、差はないと考えられます。とはいえ、キャニスター保管中は雰囲気からの汚染を防ぐために加圧状態にしてきおいてください。

保管方法と使用前洗浄方法の一例

- キャニスターは使用後すぐに洗浄して加圧して保管する（バルブを閉じて袋ナットをする）。
- 使用前にキャニスター内圧を計測して、リークしていないことを確認する（保管前のキャニスター内圧は、加温して計測している場合があるので注意）
- キャニスターを5回程度洗浄した後に減圧して使用する（キャニスター洗浄装置を使ってキャニスターを減圧する場合、一度取り付ければ、洗浄・減圧を自動で行うことができるので作業量はさほど増えない）

4. 底質試料 (PCB、総水銀、アルキル水銀の分析)

4. 1 (1) PCB

Q20 検出器にECDを用いる場合に、共雑物と標準のピークが重なっているときに、定量する、しないの判断基準（RT、パターンなど）について説明をお願いしたい。

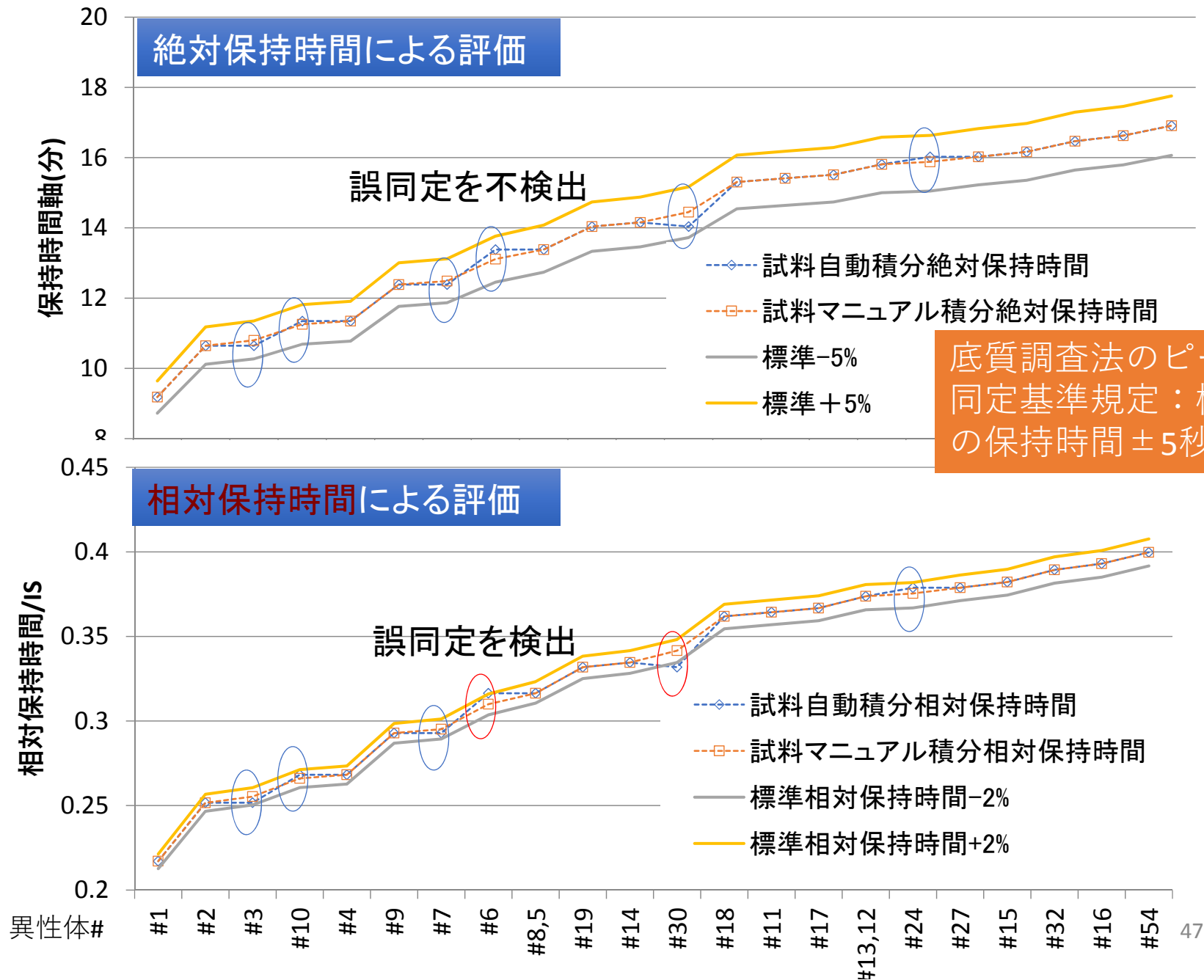
4. 1 (1) PCB

A20 (回答)

- 夾雑ピークかPCBピークの判定基準は明文化されていないと思います。そこで、判定を間違いなく行うためのヒントは本編でも説明しましたが、あらためて整理しておくとの通りの通りです。
- カネクロール製品のピークパターンと底質に残留するPCBのピークパターンは類似する(同族体組成には違いがある)ので、ピークパターンに違いを生じさせているピークは夾雑物質の可能性が高い
- PCB標準のピークとの保持時間のズレは、
 1. 夾雑物質ピークであるため
 2. 1本のピークが複数のPCB成分で構成されていて、その組成がKC製品と試料とで異なるため
 3. GCのコンディションや試料に残存する夾雑物の影響で液相の性質が変化したために起きると考えられます

1. と2. が原因の保持時間のズレはピーク毎に早くなったり、遅くなったりするのに対して3. 原因だと多くのピークで一様に早くなったり遅くなったりするので区別できます。1. と2. の判別は、1. がピークパターンの変化を伴うことが多いのに対して、2. はパターンが変化しないので、区別できることがあります。
- 夾雑ピークの影響を避けるために定量対象としないピーク数をどの程度まで許容できるかについて規定がないので、自主的に基準を設定して提示できるようにしておくことが望ましいと考えます。
- (基準例) Σ CB0%が80%以上が望ましく、70%未満の場合は、GC条件、クリーンアップ方法を変更して再分析する

(参考) 底質中四塩化ビフェニルの自動同定結果例



4. 1 (2) PCB

Q21

- 硫酸処理の回数によりPCBの回収率が低下する。適切な硫酸処理の回数の目安はあるか？
- 底質試料に対して、絶縁油PCBマニュアル等で規定されている前処理方法（加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム）の適用は妥当かどうか？
- また、今後の底質調査方法の改定で導入される可能性はあるか？

について、ご教授いただきたい。

4. 1 (2) PCB

A21 (回答)

- ・今報告結果より、硫酸処理回数と測定値の関係性はないと言える。
- ・目安としては、処理された硫酸の色が無色透明であれば、処理はできている。

硫酸処理回数	回答数	1回目の試料量 g	備考			
			1回目の試料量 平均値	アルカリ分解 なし	測定値 平均値	外れ値
0	23	0.94-20.3	7.5	4回答	85.5	大2回答
1	36	1.0-20.6	7.8	2回答	84.4	小3回答
2	26	1.0-20.2	8.6		75.7	小 4回答
3	28	0.5-19.8	5.8		84.6	大1、小1
4 以上 最大10	19	1.1-25.9	11.5	1回答	91.4	小 1回答

4. 1 (2) PCB

• A21 (回答)

- 粗抽出液に硫酸処理（濃硫酸洗浄）を加えて振とうし、静置すると、時間が経過するにつれて硫酸が着色してくるので、終点を見極めることは実際上難しい。
- 目安としては、硫酸層が透明になったら硫酸処理をやめることを提案します（次スライド参照）。
- 硫酸処理を繰り返し繰り返すとPCBの回収率が低下する可能性があります。加えて、次第に有機物除去の効率が下がってくるので、別のクリーンアップ方法の適用が効果的な場合があります。
- 平成24年度の統一精度管理底質試料では、3度の硫酸処理と3度の水洗を行った後、濃縮して44%硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフにかけたところ担体が写真のように着色しました。
- 硫酸処理での回収率を落とさないテクニックとしては、
- 硫酸層とヘキサン層の境界に発生するエマルジョンを1回目の洗浄で廃棄するとそれ以降の洗浄においてエマルジョンを生じ難くなり、回収率が向上する場合があります。
- 硫酸層を廃棄する際にストップコックに抽出液が入った場合は、ストップコックの中の抽出液を次の洗浄前に分液ロート内に戻すことも回収率向上につながります。
- 分析時間に余裕がある場合は、硫酸を加えて激しく振とうした後一晩静置することで、処理回数を減らすことが可能になります

硫酸処理例

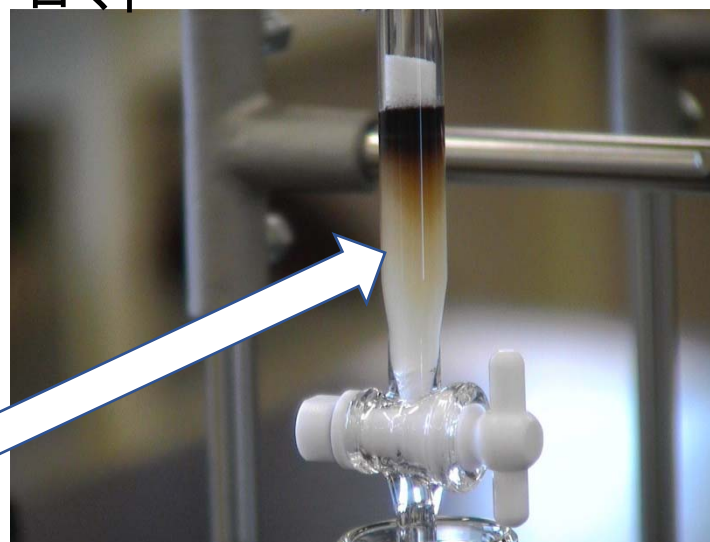
硫酸処理2回目



硫酸処理3回目



44%硫酸シリカゲルカラムクロマト



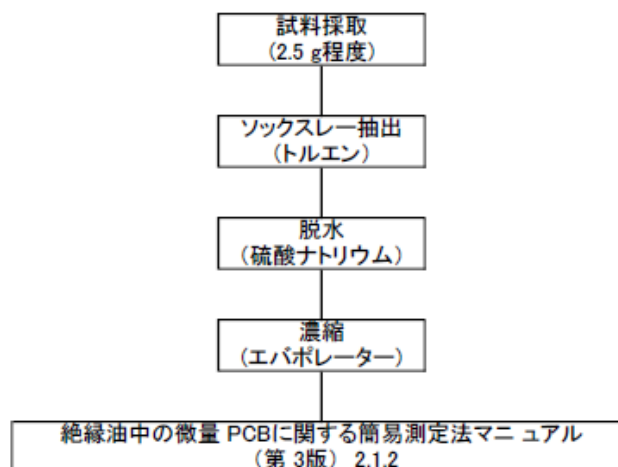
4. 1 (2) PCB

• A21 (回答つづき)

- （底質試料に対して、絶縁油PCBマニュアル等で規定されている前処理方法（加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム）の適用は妥当かどうか？）底質試料は、砂質だけでなく、粘土や廃油が混ざるものが多く存在します。鉱油などで汚れたオイリー（油っぽい）な底泥のようなものには、むしろ率先して採用された方がよろしいかと考えます。今報告にも、採用されていた機関がありました。

PCB 分析フロー

(低濃度PCB含有廃棄物に関する測定方法 第3版 3.汚泥(含有量試験)(ソックスレー抽出)に準拠)



- アルミナカラムクロマトグラフは平面構造の夾雑物とPCBを分離するのに有効です。このことは、ダイオキシン様PCBの分析を通して認知されています。
- 「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル（第3版）」では、民間分析機関に分析方法を提案してもらい、それらの性能を中立機関が確認して合格した方法を導入したと聞いています。
- 底質調査法に導入する分析法を選定する手順は、上記と異なります。性能に加えて国内での普及具合も考慮されるでしょう。この意味で、加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラムが導入されるかどうかについては、ハードルがありそうです。
- 鉍物油由来の夾雑物除去クリーンアップ法として実績があり、論文報告が多いスルホキシドカラムクリーンアップ法と合わせて、採用が検討されることを期待します。

4. 1 (3) PCB

Q22

底質の総PCBの分析結果が、分析機関によっては、平均値と40%以上離れた例がありますが、主な原因は、前処理方法によるものでしょうか、それともガスクロマトグラフの操作・解析によるものでしょうか？

4. 1 (3) PCB

A22 (回答)

- 平均値とのズレ幅の40%は決して大きなズレとはいえません。例えば、Grubbs検定の外れ値の許容幅が $\pm 40\%$ のとき、許容上限と下限の比は、 $1.4/0.6=2.3$ になります。この程度の精度を有するデータセットの解析では、例えば、平均値を比較する場合に、5倍以上違えば大小の比較が可能と考えられます。
- 底質のように妨害物質を多量に含有する試料ではクリーンアップが効果的に実施された試料であれば、GCデータ処理のピーク同定、ピーク高さあるいは面積をもとめるためのベースラインを引く作業が容易です。言い換えると、定量装置の性能に応じた前処理が実行される必要があるということになります。
- 今回室間精度40%を超えたパックドGC/ECD, キャピラリーGC/ECDの測定結果からは、GC-ECDが妨害成分とPCBを分離する性能に対してクリーンアップが不十分だった、一方、室間精度が10%以下だったGC-HRMSの分離性能に対してはクリーンアップが十分だったといえると考えます

4. 1 (4) PCB

Q23

・底質調査方法に定めるガスクロマトグラフ法によるPCBの定量は、1点検量線(係数法)となっており、定量に用いるPCB標準液の濃度は0.01 ~ 1 mg/Lと規定されている。ここで、定量に用いるPCB標準液が不適當なもの(試料溶液中のPCB濃度に対して著しく濃度が異なるもの)であると、得られる定量結果が真値から乖離することになる。

統一精度管理調査(底質・PCB)においては、定量に用いたPCB標準液の濃度を入力する欄が設けられているが、試料の濃縮倍率(抽出液を何mL分取して、何mLに定容するか等)に関する設問がなく、PCB標準液の濃度と定量結果の関連性を求めることが出来ない。今後は、設問を増やし、定量に用いたPCB標準液と定量結果との関連を示していただきたい。

4. 1 (4) PCB

A23 (回答)

- PCB標準液の濃度と試料の定量結果の関係はご指摘の通りです。PCBのGC/ECDに対する応答は直線性がよく、検量線を作成した場合に切片が原点の近くを通りやすいとはいえ、感度の直線性を確認するために調製した標準液の中から試料濃度に近いものを使って定量するのが原則です。
- 他のGC/MSで定量する項目、本年度の調査であれば大気中有害物質の測定では、検量線作成用標準試料の応答値と試料の応答値の比を尋ねています。同様の回答を参加機関に求めることで、PCB標準液濃度の適正について知見を得ることが期待できるので、質問票の内容を検討したいと考えています。

4. 1 (5) PCB

Q24

・BP-WDで定量しています。

どちらかというとしレンションタイムが後ろの異性体の感度が悪くなる傾向が多いのですが、解決方法を優先度の高いものからご教授いただけたら幸いです。

4. 1 (5) PCB

A24 (回答)

- ① 原因
- 多くのMSに装着されている検出器の電子増倍管（エレクトロンマルチプライヤ：EM）の性質上測定イオンの質量が大きくなると信号強度が小さくなります。これは、EMの信号強度がイオンの運動エネルギーに依存しており、質量が大きイオンは速度が遅くなるためです。高質量イオンの信号強度の低下を防ぐために、EMにコンバージョンダイノードが備えられるようになってずいぶん経ちました。EMにコンバージョンダイノードが備えられるようになったために、SCAN分析で得られるマススペクトルがマススペクトルライブラリーに登録されているものと違うようになっています（高質量側の強度が高くなりました）。そこで、多くのMSの機種には、以前のマススペクトルを得るためのチューニングファイルが用意されています。
- PCBのモニターイオンには分子関連イオンが使われますが、分子関連イオンの数は置換塩素原子数+1になるので、同族体毎に1種類選定したモニタリングイオンの強度は高塩化ビフェニルほど小さくなります（二塩化ビフェニルのベースピークC₁₂H₈Cl₂の分子関連イオンに占める存在割合は58%、十塩化ビフェニルのベースピークC₁₂HCl₁₀の分子関連イオンに占める存在割合は29%）。
- 半揮発性成分のGC分析では、保持時間が遅くなるとピーク幅が広がるので、ピーク高さが低くなる傾向があります。

4. 1 (5) PCB

A24 (回答つづき)

- ② 解決方法
- チューニングファイルが強度補正を行うものになっていないことを確認する。
- イオン源、レンズ、場合によっては四重極ロッドを洗浄する。
- 昇温プログラムにおいて六塩化ビフェニルが溶出し終わる (IUPAC#169の保持時間) のオープン温度-30°Cくらいからの昇温速度を早くし、この後溶出する成分のピークをシャープにする。
- 保持容量に問題があるが、内径が細い0.22mm以下で長さが短い (30m以下) カラムを使ってピークをシャープにする。
- EM電圧を0.1 kVずつ上げてみる。
- 複数の分子関連イオンをSIM測定し、それら強度の合計を使って定量する。(MSの機種によっては、SIMメソッドで同じ質量のイオンを複数回指定すれば、イオン強度が合算される)
- 経験からいうと400Da以上のイオンに対するMSの感度はMSの型式によって差があるので、他に使用できる別機種MSがあればそちらを試す。

4. 2 アルキル水銀（底質）

Q22 底質のアルキル水銀の前処理で、窒素を 100 mL/minで5分通気するのはなぜでしょうか？

4. 2 アルキル水銀（底質）

A22 （回答）

窒素を通気するのは、底質からの抽出溶液中で測定妨害となる過剰の硫化物イオンを塩酸酸性化して硫化水素ガスとして除去するため。