

平成22年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

参加者からの質問と回答

平成23年7月12日 東京
平成23年7月21日 大阪

はじめに

ここに示しています質問と回答については、期限内（平成23年6月末）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（説明会）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 . 土壤試料

(重金属類の分析)

1 . 1 土壌試料（鉛＆銅）

（ 1 ）原子吸光分析でのバックグラウンド補正について

Q1 金属分析でSR補正の実施機関は鉛2、銅1と少ない。SR補正は環境分析で少数派ですか。あるいは、技術上難点があるのでしょうか。

土壌試料（鉛＆銅）

（１）原子吸光分析でのバックグラウンド補正について

A 1 ・装置の問題が大きいと思います。

ホロカソードランプに通常とは異なる大電流を流し、それを通常の電流値と交互に切り替えるため、条件設定も難しくなり、電流値の切り替え以外にも、自動条件設定等の一定の機能が装置に必要です（ランプも通常はSR補正対応型を使用します）。

したがって、D2補正やゼーマン補正に比べ、対応できる装置の機種・メーカーが限られており（一般に高額の機種で、D2補正と両方使えるタイプ）、他の補正方法に比べ、採用する機関が少ないものと思われます。

・（参考）SR補正を用いた結果

Pb: 238,247mg/kg、Cu: 123mg/kg

（いずれもフレイム原子吸光法、溶媒抽出無し、絶対検量線法）

土壌試料（鉛＆銅）

（２）分析方法について

Q 2 土壌試料の鉛・銅の分析において、酸分解のみ行った同一のサンプルをフレイム原子吸光法の絶対検量線法とICP発光分光分析法の絶対検量線法の2通りで分析したところ、ICPの結果の方が小さい値となった。原因はなにが考えられますか。また、回避する方法はありますか。

土壌試料（鉛＆銅）（２）分析方法について

A 2 溶媒抽出をしない絶対検量線法で行っていると想定される機関からの質問であり、その内容として下記に示します。

今回の試料では、溶出液中にマトリックス成分としてカルシウムなどが多く含まれます。測定に用いる試料溶液と、検量線作成用の標準液とのマトリックスマッチングを行う、ないし溶媒抽出等により目的成分（今回であれば鉛・銅）をマトリックスから分離する、といった操作を行わずに測定すると、マトリックス成分による様々な干渉を受けます。この干渉を受ける程度は、原子吸光法とICP-AESとで異なりますので、結果にも違いが出ます。

例えば、酸や塩類の濃度の違いにより測定溶液の粘度等が異なると、吸い上げられた溶液が、バーナー炎ないしプラズマに導入される効率が変わります（物理干渉）。一般に、原子吸光のバーナーへの吸い上げに比べ、ICP-AESのネブライザー噴霧の方が物理干渉の影響はより受けやすく、マトリックス濃度が高い場合、より小さい値を与える原因になります。また、マトリックスによるイオン化干渉により、バーナー炎やプラズマ内でのイオン化が阻害されますので、例えば、ICP-AESにおける鉛の測定をイオン線により行くと、小さな値を与える原因になります。

一例をあげましたが、このようにマトリックスから様々な干渉の影響をうけるため、それを取り除くには、最低限、下記の操作のどれかを行う必要があります。

- 溶出液中に含まれる主なマトリックス成分（Ca、Naなど）について、ほぼ同量を検量線作成用標準液にも添加する（マトリックスマッチング）

- 標準添加法により定量する

- 溶媒抽出（ないしイオン交換）等のマトリックスからの分離操作を行う

また、測定溶液中の酸濃度を合わせるといったことは、必ず行っておく必要があります。

1 . 2 土壌試料（ふっ素）

（ 1 ）ふっ素の蒸留について

Q1 土壌の含有量試験では、試料（検液）が1mol/Lの塩酸ベースとなっていますが、蒸留時に注意するところがありますか。

土壌試料（ふっ素）

（１）ふっ素の蒸留について

A 1 蒸留時に注意するところを下記に示します。

- 蒸留の際、試料中の塩化物イオンが塩酸となってふっ素とともに留出します。
- 吸光光度法で定量する場合には、塩酸のために留出液のpHが低下し、吸光度に影響する可能性があります（pHが低くなると吸光度が低下）。受け器にはアルカリを添加しておき、留出が終了したら希硫酸で中和する必要があります。
- イオンクロマトグラフ法で定量する場合には、大量の塩素がふっ素の分離や検出に干渉する可能性がありますので、できるだけ希釈して測定する必要があります。

土壌試料（ふっ素）

（２）ふっ素の蒸留について

Q2 ふっ素蒸留装置で蒸留したところ、サンプルごとにばらつきが大きくなり、また添加回収試験を実施したところ、回収率が悪かった。低濃度（1ppm）よりも高濃度（10ppm）添加した方が悪くなった。具体的には、1ppmで70%、10ppmで50%となった。いずれもn=6の平均値である。ふっ素蒸留装置は溶媒による温度制御でなく、マイコン制御で正確なものを使用した。

添加回収試験において、サンプル間のばらつきは大きかった。

22年度はばらつきが大きかったため、ふっ素の結果は提出しなかった。

土壌試料（ふっ素）

（２）ふっ素の蒸留について

A 2 ふっ素分析における（特に蒸留時での）留意点等を下記に示します。

- 蒸留の温度以外に、本試料のように共存塩化物イオンの多い試料の蒸留で気を付けるべき点は、ふっ素とともに蒸留され、受け器に移行する塩酸です。
- 受け器内の留出液のpHが強酸性になるとふっ素が安定でなくなるので、受け器にアルカリを添加してふっ素の安定化を図る必要があります。
- さらに吸光光度法で定量する場合、受け器に移行した塩酸がサンプルごとに微妙に異なることで、サンプルごとに検液のpHが変化し、吸光度が影響を受けた結果、ばらつきが大きくなった可能性があります。
- イオンクロマトグラフで定量する場合には、共存する多量の塩化物イオンによってふっ素の分離・検出が影響を受け、定量値がばらついた可能性があります。できるだけ希釈して測定してください。
- こうした場合はあらかじめ受け器にアルカリを添加して、ふっ素を安定的に捕集するとともに、蒸留終了後に留出液のpHを中和し、すべてのサンプルをほぼ同じpHにして吸光度に影響がないようにする必要があります。
- 添加回収率については、添加量（濃度ではなく、絶対量）が不明なためはっきりしたことはわかりませんが、高濃度添加の場合、検量線の範囲を超えていた可能性も考えられます。

土壌試料（ふっ素）

（ 3 ） 妨害の除去方法について

Q 3 塩酸で溶出した検液の測定における妨害物質の除去方法について、教えてください。

土壌試料（ふっ素）

（３）妨害の除去方法について

A 3 蒸留が必要です。

塩酸で溶出すると、土壌や底質からは金属類が溶出し、中でも特にアルミニウムが吸光光度法でふっ素を定量する場合に著しい妨害をします。蒸留によってこの妨害をなくすることができます。

一方、塩酸で溶出するために溶出液には大量の塩化物イオンが共存しますが、塩化物イオンは蒸留によって除去することができず、ふっ素とともに受け器に移行してしまいます。塩化物イオンによるイオンクロマトグラフ法への影響、pH低下による吸光光度法への影響については前述のような注意が必要です。

（前記（１）及び（２）を参照）

土壌試料（ふっ素）

（４）分析値が高く出た要因について

Q4 今回、分析結果が高めになった。今までの傾向では低めになることは多々あったが、高めになることはなかったなので、教えてください。

分析結果・・・69.7mg/kg (3回平均)

分析方法・・・蒸留 - 検液30mL、留出液は常にアルカリ性を保った。

発色 - 98%硫酸にてpH調整

（留出液が強アルカリ性のため）

中性を確認後、試薬を入れ測定

（検量線の最高値の50%近くで測定）

土壌試料（ふっ素）

（４）分析値が高く出た要因について

A 4 手順を見る限り、問題はないように思えます。唯一気になるのは、留出液の中和にかなり濃い硫酸を使用している点で（JIS には硫酸(1+35)とあり）、もしかするとこのために中和が確実に行われず、実際はアルカリ側だったのかもしれませんが。なお、標準液の濃度管理など、測定値が高すぎた原因として他にも考えられることはありますが、ここに挙げられた情報だけでは確実なことはいえません。

土壌試料（ふっ素）

（ 5 ）塩化物イオンの影響について

Q 5 1mol/L塩酸による溶出液を蒸留する際に、硫酸銀を使用して塩化物イオンをマスキングする必要はありますか。蒸留の際に受器の水酸化ナトリウム溶液を過剰に添加してしまうと何か影響はありますか。

土壌試料（ふっ素）

（５）塩化物イオンの影響について

A 5 吸光光度法でふっ素の定量を行う場合、塩化物イオンが共存しても干渉はないと考えられますので、マスキングの必要はないと考えます。

イオンクロマトグラフで定量する場合には塩化物イオンの妨害が予想されますから、硫酸銀などで塩化物イオンを除去する方法は有効な可能性はあります。しかし、JISや公定法にはない方法ですので、あくまでも実験的・研究的な方法と考えてください。現公定法に従ってイオンクロマトグラフで定量する場合は、留出液をなるべく希釈して測定するしか塩化物イオンの影響を軽減する方法はありません。

吸光光度法で定量する場合の前処理として水酸化ナトリウムを過剰に添加しても悪影響はないと思われますが、そうすることによる利点も特にないと思われます。JISにあるように、留出液に加えたフェノールフタレインが微紅色を保つ程度で大丈夫でしょう。なお、イオンクロマトグラフで定量する場合にはフェノールフタレインではなく、pH試験紙でpHをチェックしてください。

1 . 3 土壌試料（カルシウム）

Q なし

2 . 大気試料

(揮発性有機化合物の分析)

1 . 大気試料（揮発性有機化合物）

（１）統一されたキャニスターによる大気試料の
精度管理について

Q1 現在、参加機関が所有するキャニスター（洗浄済み）に
試料を充てんする形態をとっている。

キャニスターは、

- ・洗浄方法によってブランク値の違いが出てくること
- ・内部処理方法（製品の表面加工の仕方：ステンレスの研磨のみ、サイロナイト加工、シリカコーティングなど）の違いによって吸着する物質やその量が異なること

が予想される。

精度管理の観点及び調査結果を統計処理する上では、同一のキャニスターを用意し、これに試料を充てんしたものを精度管理調査用試料とするのが望ましいと考えるが、この件について考えを聞かせてください。

1 . 大気試料（揮発性有機化合物）

（ 1 ）統一されたキャニスターによる大気試料の 精度管理について

A 1 同一のキャニスターを用意し、それに試料ガスを充てんしたものを試料とすることは技術的には問題ないと考えられます。しかし、キャニスターは高価であり（例えば、S社のSUMMAキャニスターII型・6L：10万円）、それを購入して調査を行うことは予算的に難しいと考えています。

なお、特定の揮発性有機化合物であれば、安価なスプレー缶を用いて試料とすることも考えられます。しかし、事前の検討が必要であり、また多くの成分を含む試料の調製は難しいため、キャニスターと同様に実施することは難しいと考えられます。

3 . 水質試料

(農薬等の分析)

3 . 1 水質試料（農薬）

（ 1 ）内部標準物質の選択について

Q1 今回の精度管理調査の対象となったジクロロボス及びフェノブカルブ等の要監視項目の農薬、また環境基準項目であるシマジン及びチオベンカルブについては、固相カラム - アセトン溶出で前処理が出来るが、環境省の通知等では内部標準物質の指定がない。

一方、上水試験法では9-ブロモアントラセン等を内標準物質として指定しているが、ただし、ジクロロメタンを溶媒としている。

つきましては、アセトン溶媒でこれらの農薬を分析する場合、何が適切な内標準物質と考えられるか教えてください。また、環境省の通知等では、これらについて内標準物質の使用について触れられていないのですか？

水質試料（農薬）

（１）内部標準物質の選択について

A1 今回の調査では、GC/MS測定用試料の調製溶媒を調べていなかったため、固相抽出法でアセトン溶出を行った機関について、使用した内標準物質を調べてみたところ、使用頻度が高いものから、フェナントレン-d10(17機関)、アントラセン-d10(12機関)、アセナフテン-d10(10機関)の順番でした。これらの内標準物質の違いにより、特に結果に違いは見受けられませんでした。

また、JIS K 0128「用水・排水中の農薬試験方法」では、試料液はヘキサンあるいはアセトン溶液としていますが、内標準物質としてナフタレン-d8、フェナントレン-d10、フルオランテン-d10、クリセン-d10の使用が記載されています。今回のジクロロボスとフェノブカルブには、保持時間を考慮すると、使用頻度の高かったフェナントレン-d10、アントラセン-d10、アセナフテン-d10などが適切かと思います。

内部標準物質使用の利点は、注入量の補正ができること、欠点としては、初心者だと内部標準物質の添加量が一定にならず、かえってばらつきが大きくなること、マトリックスによっては影響の度合いが測定対象物質と内部標準物質で異なり、誤差が大きくなってしまうこと等が挙げられます。なお、環境庁(当時)の通知法では内部標準物質についての記載がありませんが、なぜないのか理由はわかりません。先に述べた欠点について考慮したためかどうか不明です。

水質試料（農薬）

（２）クロロタロニルについて

Q2 要監視項目の農薬一斉分析で、固相カラム - アセトン溶出でジクロルボス等と併せてクロロタロニルの分析を行っているが、他の農薬成分と比べクロロタロニルの分解が早く困っている。何か良い改善策はないですか。また、市販されているアンプル入りの混合標準はアセトン溶媒であるのに、クロロタロニルが極端に分解している、ということはない。何か分解を押さえるポイントがあるのですか？

水質試料（農薬）

（２）クロロタロニルについて

A 2 クロロタロニルはアセトン溶液で分解しやすい農薬です。市販されているアンプル入りの混合標準はアセトン溶媒でありながら分解はしないようですが、開封して標準液を作成すると分解していきます。アセトンのロットやアセトンを開封してからの日数にもよりますが、4日で半分程度になった経験があります。

対策としては、検量線作成用標準液はヘキサン溶液として調製し、固相での溶出溶媒をヘキサン等の他の溶媒に変更するか、アセトンで溶出した場合はできるだけ早く、ヘキサン転溶することが考えられます。ヘキサン転溶すると無水硫酸ナトリウムでの脱水ができるといった利点もあります。

水質試料（農薬）

（３）農薬標準液について

Ｑ３ 報告書においてＡメーカーの標準液を使用した報告値について設定濃度との比を計算すると、フェノブカルブ100％に対して固相抽出で損失するはずのジクロルボスが逆に107％と高いのは、Ａメーカーのジクメルボス標準液濃度が低いと推定されます。しかし、単なる統計処理の結果であり、証明するには別途調査が必要であると思われます。これは基本的な事柄のため既に実施されているはずなのでその結果を報告してもらえないでしょうか。

水質試料（農薬）

（３）農薬標準液について

A 3 今回の調査では、ジクロロボスとフェノブカルブの測定結果について、試薬メーカーによって平均値に有意差が出ました。本調査の目的は、使用機器等の優劣を明確にすることにはなく、もちろん使用される標準液についてもどのメーカーが正しいかを定めることではありません。したがって、各メーカーの標準液の濃度を比較・評価はしていません。

23年度では追跡調査として、標準液（標準原液）のメーカーの他に、Product No.や Lot No.、保証期限、開封後の日数等も調べて明確にしていく予定です。追跡調査の結果を含めて試薬メーカーにお伝えすることによって、メーカーでの標準液供給体制を見直していただけることを願っています。

3 . 2 水質試料（PFOS及びPFOA）

（ 1 ）有機ふっ素化合物のブランク対策について

Q1 装置由来のブランクを低減させる方法にどのようなものが報告され、低減策の種類によって、ブランク値及び定量値に差がでているかどうか教えてください。

水質試料（PFOS及びPFOA）

（１）有機ふっ素化合物のブランク対策について

A1 今回の調査では装置由来のブランクを低減させる方法を明記している機関はありませんでした。したがって、ブランク値と定量値に効果が出たかどうかは、わかりませんでした。

一般的に、装置や器具の部品にテフロン製品を使用している場合は、代替品に交換して使用しています。また、希釈等の水については、ガラス器具を用いた蒸留水や使用直前に活性炭を通して低減化を図った水を使用しています。

水質試料（PFOS及びPFOA）

（ 2 ） PFOS、PFOAのサロゲートについて

Q 2 使用するPFOS、PFOAのサロゲートについて何か規定がありますか。 $^{13}\text{C}_8$ を使用するか、 $^{13}\text{C}_4$ を使用するのですか。

水質試料（PFOS及びPFOA）

（ 2 ） PFOS、PFOAのサロゲートについて

A 2 現在のところ規定はありません。サロゲートには、PFOSまたはPFOAの直鎖型の高純度標品であれば、 $^{13}\text{C}_8$ もしくは $^{13}\text{C}_4$ のどちらを使用しても結構です。PFOSについては、標準的に示された方法で $^{13}\text{C}_4$ -*n*-PFOS（直鎖型）が使用されています。

4 . 底質試料

(P C B の分析)

底質試料（ P C B ）

（ 1 ） PCBの前処理について

Q1 アルカリ分解（80 ）で処理した場合の10塩素化体の定量値やサロゲートの回収率にどのような影響がありましたか。

底質試料（PCB）

（１）PCBの前処理について

A1 同一機関から、アルカリ分解なしの分析結果とアルカリ分解あり（80）の結果が回答されている。アルカリ分解なしの分析結果では、10塩素化体の定量値が0.398μg/kg、回収率が68%でありました。それに比べ、アルカリ分解ありの分析結果では、10塩素化体の定量値が検出下限以下（<0.009μg/kg）、回収率が2.2%に低下しています。

他の機関でも、同様にアルカリ分解ありの分析結果では、5%や0%の回収率が報告されていますが、その一方で、アルカリ分解80以上で実施しても、80%以上の良好な回収率が報告されている回答もあります。

なお、アルカリ分解（80以上）で処理した機関は146であり、10塩素化体の分析結果の回答はほとんどなく、このことはパックドカラム - GC/ECDやキャピラリーカラム - GC/ECDの検出器が影響している結果だと考えられます。アルカリ分解（80以上）で処理した機関であっても、高分解能GC/MSを使用した場合、分析結果を回答しています。

底質試料（ P C B ）

（ 2 ） PCBの前処理について

Q 2 高分解能GC/MSで測定された機関は、どのような前処理方法で試料を分析していましたか。

底質試料（PCB）

（２）PCBの前処理について

A 2 高分解能GC/MSで測定された機関(15回答)では、トルエン(ソックスレー等)抽出(8回答)、硫黄処理、多層シリカによる精製(6回答)が、主な方法です。詳しくは、報告書(資料編)の表1 - 4 - 1 - 11～表1 - 4 - 1 - 13で、確認できます。その他、硫酸処理の有無や標準物質の種類など前処理方法について、資料編のp197～214に分析方法ごとに分類して整理してあります。

なお、トルエン(ソックスレー等)抽出(8回答)の他には、5機関がアルカリ分解ヘキサン抽出、1機関でトルエンASE、1機関でアルカリ/エタノール抽出で試料を分析していました。

5 . その他

その他

(1) 精度管理の手法について

Q1 棄却しただけの玉石混交の結果を統計処理すると「○○の違いにより有意な差は認められなかった」と判定され、分析方法の差に関して有用な結論を導くことができないと思われます。改善方法として、例えばICP発光分析において内標準の選定を問題にするなら絶対検量線、イットリウム補正、イツテルビウム補正など複数の報告を求めるとか、環境農薬分析のアセトン抽出における水の混入問題なら乾燥時間を変えたものやヘキサン転溶の手法を取り入れるなど、同一機関で複数の回答を求める手法を採用すれば、現状把握だけでなく分析技術の向上や分析方法の改正に繋がるのではないかと考えられますが、いかがでしょうか。

その他

(1) 精度管理の手法について

A 1 本調査の目的は、(1)全国の分析機関におけるデータの偏差に関する実態把握、(2)参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識し、環境測定分析技術の一層の向上を図る機会の提供、(3)各分析法の得失の観点から、分析手法、分析技術のチェック&レビューの実施、としています。

そのために調査では、(1)実態把握としては、推奨する方法(公定法、マニュアル等)により参加機関が分析する(日常の方法で分析する)ことにより調べています。そのときの前処理条件や測定条件の報告もいただき、(3)としては、例えば分析条件(絶対検量線、イットリウム補正、イツテルビウム補正など)による分析結果の解析を行い、それらの結果への影響も調べています。しかし、前処理条件や測定条件は各機関で異なっていたり、偏ったりすることがあり、解析は十分に行えないことも多いです。

分析方法(前処理条件や測定条件)の検討であれば、指摘されているような方法(実験計画をもった調査)とするのがベストと考えますが、この方法では実態把握は難しくなります。また、実験計画では、各機関への分析条件等の指定となり、分析機関により分析が困難となる(参加できない)ことも考えられます。

なお、(2)の目的は参加機関における事項であり、そのために毎年、多種多様な試料・項目で実施しています。