

# 平成27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28年7月21日 東京  
平成28年7月27日 大阪  
平成28年8月 2日 福岡

## 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28年5月31日～6月28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（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. 模擬大気  
(PM<sub>2.5</sub>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

**Q1**

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。

## 共通

### (1) 公定法の整備について

**A1** PM<sub>2.5</sub>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「PM<sub>2.5</sub>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。

## 共通

### (1) 公定法の整備について

**A1**

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。

# 1. 1 共通

## (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

**Q2** 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。

2点について、ご教授いただきたい。

# 共通

## (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

**A2 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。

表 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

## 共通

### (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

#### A2 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、装置が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。

# 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

**Q1**

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、S/N比が悪い。そのため低濃度領域での分析が困難である。S/N比を上げる方法をご教授いただきたい。

## 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

#### A1

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スルホン酸試薬を使用する、装置専用のメタ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 $25\mu\text{L}$ 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 $50\mu\text{L}$ 、 $100\mu\text{L}$ 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、 $2\text{mm}$ 系のカラムと $2\text{mm}$ 系用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 $2\text{mm}$ 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。

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。

# 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)

## (2) 検量線の公比について

**Q2**

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、ご教授いただきたい。

## 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)

### (2) 検量線の公比について

**A2**

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。

## 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)

### (2) 検量線の公比について

#### A2 (続き)

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る。

**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

**Q1**

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よいか。

# ホルムアルデヒド

## (1) 夾雑物との分離について

**A1**

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等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

**Q2**

精度管理調査に関するものではありませんが、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いただきたい。

## 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

**A2**

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)

### 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

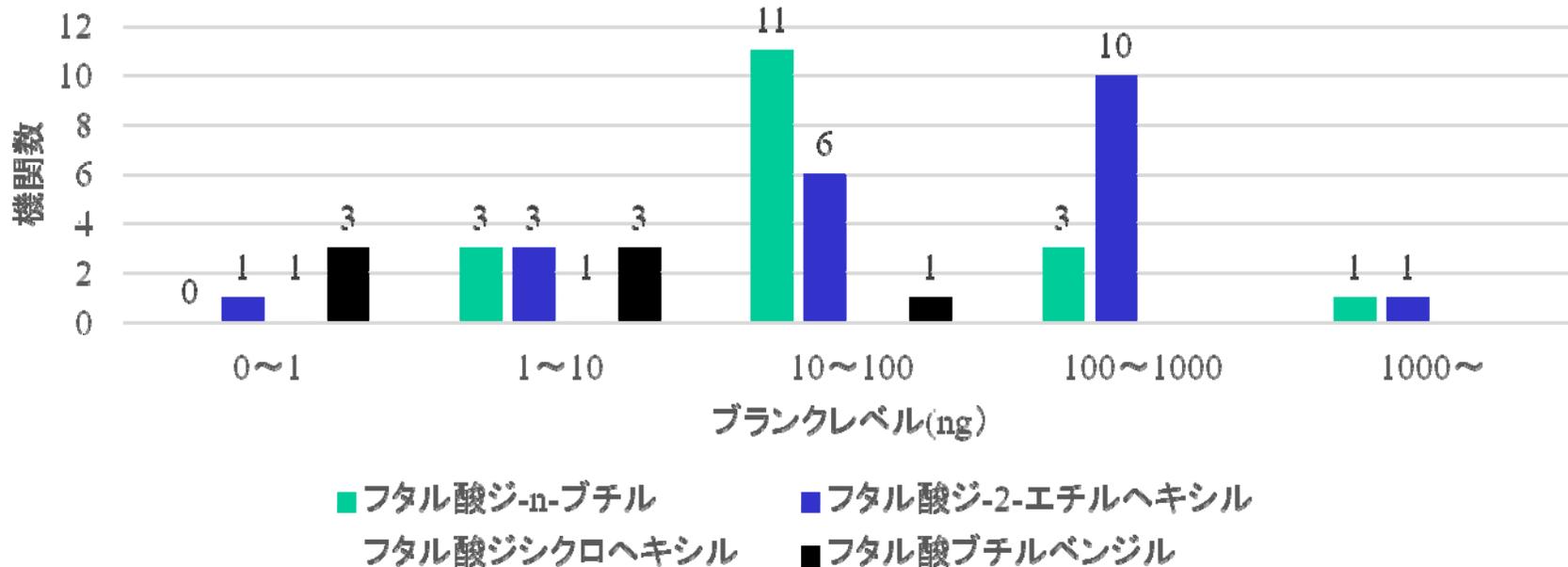
**Q1** フタル酸ジ-*n*-ブチルの測定に関して、ブランクの大きさは、各分析機関で同じ様なレベルにあるのでしょうか。（大気中にも存在しており、分析機関によってブランクの大きさにかなり差があるような気がします、いかがでしょうか。）

# 詳細項目

## (1) ブランクの大きさについて

**A1** 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す。

詳細項目ブランクレベルの分布



ブランクレベル(一試料当たり)量は、下式を使って推定した(前処理において抽出液等の分取がなかったと仮定)  
$$\text{ブランクレベル(ng)} = \text{底質試料濃度}(\mu\text{g/kg}) \times \text{試料量(g)} \times \text{ブランク試料ピークシグナル/試料のピークシグナル}$$

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が報告されているため、上記に示す方法で、ブランクレベルを推定した。

## 詳細項目

### (1) ブランクの大きさについて

**A1** 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) であった。

## 3.2 参照項目

質問なし