

## 1. 廃棄物試料

### 1-1 カドミウム

#### (1) カドミウムと鉛の ICP 発光分光分析法について

**質問** 今回のような高マトリックス試料を ICP 発光分光分析法の内標準法で測定する場合、添加元素の選定基準はありますか。(あるいは、どの元素を添加した結果が良好でしたか)

#### (2) 前処理方法について

**質問** 塩酸・硝酸分解による前処理の有機物や妨害物質の分解・除去完了の判断はどのようになりますか。

#### (3) 前処理方法について

**質問** 溶液の分解時に白色の沈殿物が生じた(硝酸・過塩素酸)。過酸化水素水でも分解できなかった。何か対策があれば教えて欲しい。

#### (4) 前処理方法について

**質問** 前記質問(3)でのシリカやアルミニウムを仮に溶かすとすれば、どのようにすればよろしいでしょうか。

#### (5) 前処理方法について

**質問** 前記質問(3)でのシリカやアルミニウムの白色の沈殿物があり、カドミウムの結果はそれなりであり、鉛は少し低い値となっていた。どのように考えられますか。

### 1-2 鉛

#### (1) カドミウムと鉛の ICP 発光分光分析法について (カドミウム(1)と同じ質問)

**質問** 今回のような高マトリックス試料を ICP 発光分光分析法の内標準法で測定する場合、添加元素の選定基準はありますか。(あるいは、どの元素を添加した結果が良好でしたか)

#### (2) 試料量による分析結果の変化について

**質問** 試料の分取量が多くなると、測定値が小さくなる傾向がありましたが、なぜでしょうか。

- ・分取量は0.1~2gです。
- ・硝酸、過塩素酸分解で目視上黄色からクリーム色まで分解した。
- ・内標準にイットリウムを使用し、内標準の強度の変化はなかった。
- ・試料中に硫酸が含まれていたため、硫酸鉛となって低値になったのでしょうか。

### (3) 酸分解終了の目安について

質問

鉛の定量において低値を示した。外れ値のアンケートに記載したとおり、ろ過後にやや懸濁物を生じた。上澄みで測定したところ、結果が低値であった。アンケートを受けて、残りの配布試料から分析を再度行い、懸濁物を生じたが、混合して分析すると大きく改善がみられた。なお、「調査結果報告書」では「前処理の不十分」との評価がされている。通常行っている底質ではこのような現象は起こっておらず、これまでの外部精度管理試験でも外れ値はなかった。

分解の目安は試料の黄変としているが、これでは不足でしょうか（試料量は5gでした）。

### (4) 電気加熱原子吸光法による定量方法について

質問

鉛の電気加熱原子吸光法の定量において、標準添加法の平均値が絶対検量線よりも大きくなる理由を教えてください。

## 1-3 砒素

### (1) 前処理について

質問

前処理の手順（実施要領中）で「(d)・・・過塩素酸及び硫酸の白煙を発生させた後放冷する。」とあります。試料5gでこの操作を行うと、白煙が発生する前に試料の水分がなくなり、塩類が乾固しました。このような状況になった後には、どのような処理をすればよいのでしょうか。

### (2) 前処理について

質問

前処理において、硫酸白煙を発生させた後、水を加えて再度硫酸白煙を発生させているのはなぜですか。

## 1-4 その他

### (1) 標準添加法の分析結果について（カドミウム、鉛、砒素）

質問

標準添加法において分析結果が大きいのはどうしてでしょうか。

### (2) 前処理について（カドミウム、鉛）

質問

ろ液の分解時に白色の沈殿物が生じた。添加回収では問題なかったが、鉛は時間とともに小さい値となった。他の機関ではこのようなことはなかったですか。また、試料液の調製から測定までの時間で結果はどのような傾向でしたか。

分析条件等は、次のとおりです。

- ・試料は1～2g
- ・塩酸と硝酸で加熱分解、硝酸を追加して加熱分解
- ・ろ紙でろ過、ろ液は少し褐色
- ・硝酸と過塩素酸で分解、白い沈殿物（過塩素酸カリウム？）が生成
- ・ろ過して測定、フレイム原子吸光及びICP質量分析
- ・カドミウムは同じ値、鉛は時間とともに小さな値となる

## 2-1 臭気指数

### (1) 測定回数について

質問 この調査では測定回数を1回以上とじていましたが、実際の試料では何回測定が理想的でしょうか。

## 3. 底質試料

### 3-1 フタル酸ジエチルヘキシル

#### (1) 環境からのコンタミ（汚染）に対する効果的な防止策について

質問 環境からのコンタミを防止するためにマニュアルでは、使用器具に対し、使用直前の溶媒洗浄もしくは加熱処理が求められています。  
しかし、実際にはこれらの方法でもコンタミは防止することができない。より効果的で、かつ、簡便な対策はないでしょうか。

#### (2) ブランク値低減について

質問 ブランク値低減のための留意点を教えてください（ブランク試料にわずかですが、ピークがみられるため）。

#### (3) ブランク値の扱いについて

質問 ブランク値があった場合には、どのように計算しますか。

## 4. 土壌試料

### 4-1 ダイオキシン類及びコプラナーPCB

#### (1) 土壌中のダイオキシン類の簡易分析法について

質問 土壌中のダイオキシン類の分析において、簡易分析法が広く実施されているようですが、現状ではどのようになっていますか。その方法、法制化について教えてください。

#### (2) ソックスレー抽出について

質問 ソックスレー抽出時の溶媒量、抽出時間、サイクル数、温度、遮光の有無等の詳細と分析結果との相関を教えてください。

#### (3) コプラナーPCBの分離条件について

質問 コプラナーPCBの分離条件が良くないとのコメントをされましたが、四塩素化物から八塩素化物までの検出時間として、どの程度が妥当なのでしょう。

#### (4) 抽出時間と回収率について

質問 クリーンアップスパイクを抽出前に添加した場合において、抽出時間と回収率はどのようになっていましたか。

#### (5) 講演でのクロマトグラム例について

質問 講演資料中のクロマトグラム例9（ロックマスが乱れている例）では、外れ値はありましたか。

#### (6) 活性炭クロマトグラフィーについて

質問 活性炭クロマトグラフィーの分画では、ノンオルトコプラナーPCBについて、ダイオキシン類と一緒にしていますか、それともモノオルトと一緒にしていますか。

#### (7) 抽出方法（ASE）について

質問 JISが改正されてASEは確認試験を行えば可能となりましたが、今回の土壌試料では公定法による抽出（16時間以上のトルエンソックスレー抽出）の結果に比べてASEの結果が大きい値でした。JIS改正と合わせて、土壌や底質のマニュアルの改正時にはASEは入りますか。

#### (8) 抽出方法と基準値について

質問 仮に基準値程度の試料があった場合には、ASEでは基準値を超え、ソックスレー抽出（公定法）では超えないとき、どうすれば良いのでしょうか。抽出方法ごとの基準値の必要性は。

#### (9) 抽出方法と本調査について

質問 JISが改正されて抽出方法の選択ができ、今後の本調査ではそのまとめ方への対応はどのようになりますか。

#### (10) 今年度（17年度）の試料について

質問 今年度についてはばいじん抽出液試料と知らされていますが、クリーンアップスパイクは入っていますか。

#### (11) MLAPの取得について

質問 16年度の結果ではMLAPを取得している場合、外れ値が少ない傾向でしたが、過去も同様でしたか（測定を依頼するときの注意点として）。

## 5-1 ベンゾ(a)ピレン

なし

## 5-2 ベンゾフェノン

なし

## 5-3 4-ニトロトルエン

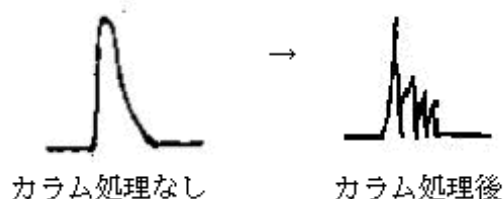
### (1) データ処理・カラム処理について

質問

ニトロトルエンは、カラム処理なしの場合「ひとつのピーク形状」であるが、カラム処理（メガボンドエリートFL）を行うと「4本のピークに分離」した。

・カラム処理を行った場合、ピークが分離するのは操作に誤りがあるためですか。また、よくあることですか。その原因を教えてください。

・ピークが分離した場合の計算方法はどのようになりますか。



### (2) 回収率について

質問

ニトロトルエンのサロゲートの回収率が変わってしまいますが、どうすれば良いのでしょうか。

## 5-4 その他

### (1) 分析日数と分析結果について

質問

分析に要した日数の多い方が良い精度となっていることに関する感想として（質問者による感想）

平成16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回答

## 1. 廃棄物試料

### 1-1 カドミウム

#### (1) カドミウムと鉛のICP発光分光分析法について

質問

今回のような高マトリックス試料をICP発光分光分析法の内標準法で測定する場合、添加元素の選定基準はありますか。（あるいは、どの元素を添加した結果が良好でしたか）

**回答** 内標準元素の選択の基準は、測定波長に近いこと、試験溶液に含まれていないか、またはその影響が無視できるものということである。ICP発光分光分析法では分析方法に例として、イットリウム（とインジウム）が挙げられていることもあり、ほとんどがイットリウムであった。イットリウムは内標準元素としてもっともよく用いられる元素であるが、試料中にかなりの濃度（数十 mg/kg）が含まれていることがあり、試料によっては注意が必要である。測定波長（質量）に近いことはICP質量分析法ほどは重要でないと考えられる。

今回の測定結果については、内標準元素による違いは下記の表のようになった。イットリウムに比べてイッテルビウムの場合がやや高いが、結果的にはどの元素を選択してもほとんど変わらなかった。全体として内標準法の値は全体の平均値よりやや高くなったが、この結果についてはよく分からない。

今回のような高マトリックス試料の場合、ICP発光分析法については内標準元素の選択よりも測定波長の選択（分光干渉の少ない波長）がもっとも重要である。また、共存物質の影響を除くため溶媒抽出やマトリックスマッチングなどが結果に大きな影響を与えると考えられる。

#### ICP発光分光分析法における内標準元素と解析結果

全体の平均値は5.0mg/kg（カドミウム）

	回答数	外れ値	平均値 mg/kg	S.D. mg/kg	CV %
イットリウム	34	5	5.22	0.71	13.6
ビスマス	1	0	5.35		
イッテルビウム	3	0	5.44	0.41	7.54
金	1	0	5.23		

#### 分析方法別の定量方法に関する解析（カドミウム）

定量方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	67	4.87	0.884	18.2
2. 標準添加	8	5.38	0.555	10.3
3. 内標準	33	5.26	0.674	12.8

## (2) 前処理方法について

**質問**

塩酸・硝酸分解による前処理の有機物や妨害物質の分解・除去完了の判断はどのようになりますか。

**回答**

有機物が多い試料の塩酸・硝酸分解による前処理では有機物が十分に分解せず、しばしば有機物由来の不溶解の黒色残留物が多量に残るため分解・除去完了の判断は難しい。元素によってはこのような残留物が結果に影響する場合がありますので、推奨方法にもあるように残留物をろ過した後、硝酸と過塩素酸を加えて液が淡黄色～無色になるまで繰り返すのが理想である。分解・除去完了の判断は液が淡黄色～無色になった段階であるといえるが、カドミウムの分析においては残留物を塩酸で十分に洗浄すればこのような残留物は結果には大きくは影響しないことが多いので完了時をそれほど気にする必要はないと考えられる。

また、残留物が多量の黒色物質やタール状物質になった場合も、カドミウムの分析においてはろ別すれば大きな問題とはならないと思われる。理想的にはこのような残留物も分解した方がよいがなかなか困難である。過塩素酸白煙処理や過酸化水素等を加えてもあまり分解しないことが多いので、この場合は、硝酸と過塩素酸を加えて時計皿をかぶせて加熱し、120～150度程度で数時間還流することを繰り返すと比較的よく分解し、液が淡黄色～無色になる。この後分析を行えばよい。

### (3) 前処理方法について

**質問** ろ液の分解時に白色の沈殿物が生じた（硝酸・過塩素酸）。過酸化水素水でも分解できなかった。何か対策があれば教えて欲しい。

**回答** 白色の沈殿については、廃棄物中の土壌部分の長石や石英由来のシリカやアルミニウム（その水和物等）であることが多い。また、カリウムが多い試料では過塩素酸カリウムが沈殿している場合もある。これらは過酸化水素水を加えても分解しない。このような沈殿物はろ過すれば結果にはほとんど影響しないのであまり気にする必要はないと思われる。

### (4) 前処理方法について

**質問** 前記質問（3）でのシリカやアルミニウムを仮に溶かすとすれば、どのようにすればよろしいでしょうか。

**回答** 硝酸では無理と考えられます。塩酸を加えて温めれば溶けることもありますが、溶けにくいことが多いと考えられます。

### (5) 前処理方法について

**質問** 前記質問（3）でのシリカやアルミニウムの白色の沈殿物があり、カドミウムの結果はそれなりであり、鉛は少し低い値となっていた。どのように考えられますか。

**回答** 鉛は低めの分析結果が多く、溶けにくかったことが考えられます。カドミウムに比べて分解が重要であったと考えられますが、白い沈殿で低値となったとしても、それが硫酸鉛ではないと考えられます。

## 1-2 鉛

### (1) カドミウムと鉛のICP発光分光分析法について（カドミウム（1）と同じ質問）

**質問** 今回のような高マトリックス試料をICP発光分光分析法の内標準法で測定する場合、添加元素の選定基準はありますか。（あるいは、どの元素を添加した結果が良好でしたか）

**回答** 内標準元素の選択の基準等は、カドミウム（1）と同様である。

今回の測定結果については、内標準元素による違いは下記の表のようになった。イットリウムに比べてイッテルビウムの場合がやや高いが、結果的にはどの元素を選択してもほとんど変わらなかった。全体として内標準法の値は全体の平均値よりやや高くなったが、この結果についてはよく分からない。

#### ICP発光分光分析法における内標準元素と解析結果

全体の平均値 164mg/kg (鉛)

	回答数	外れ値	平均値 mg/kg	S.D. mg/kg	CV %
イットリウム	31	1	161	25.7	16.0
ビスマス	1	0	201		
タリウム	1	0	133		
イッテルビウム	3	0	174	23.4	13.5

#### 分析方法別の定量方法に関する解析 (鉛)

定量方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	76	147	30.9	21.0
2. 標準添加	10	172	29.4	17.1
3. 内標準	39	162	25.4	15.6

## (2) 試料量による分析結果の変化について

### 質問

試料の分取量が多くなると、測定値が小さくなる傾向がありましたが、なぜでしょうか。

- ・分取量は0.1~2gです。
- ・硝酸、過塩素酸分解で目視上黄色からクリーム色まで分解した。
- ・内標準にイットリウムを使用し、内標準の強度の変化はなかった。
- ・試料中に硫酸が含まれていたため、硫酸鉛となって低値になったのでしょうか。

### 回答



試料の分取量が多くなると、測定値が小さくなる傾向がありますが、この原因として添加した酸の量や分解時間の不足などが考えられます。

硝酸、過塩素酸分解で目視上黄色からクリーム色まで分解したとありますが、この段階では分解は不十分だったと思われます。過塩素酸の白煙が発生したら、時計皿をとり、白煙を追い出し、乾固近くまで加熱を続けて、放冷すると無色に近い白色の塩（シラップ状）が残り、分解は完了します。

試料中の硫酸が硫酸鉛となる割合は非常に小さいと考えられます。硫酸の大部分は試料中のマトリックス成分のカルシウムやマグネシウムと硫酸塩を形成して沈殿物を形成しています。

#### 試料量に関する解析（鉛）

試料量(g)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
1. 1.0未満	81	177	24.0	13.5
2. 1.0～2.0	109	168	29.6	17.6
3. 2.0～5.0	169	157	37.5	23.9
4. 5.0～10	62	160	28.2	17.6
5. 10以上	6	165	27.1	16.5

#### 試料量に関する解析（鉛：ICP発光分光分析法）

試料量(g)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
1. 1.0未満	34	168	24.3	14.5
2. 1.0～2.0	32	161	23.7	14.8
3. 2.0～5.0	50	144	32.0	22.1
4. 5.0～10	11	137	31.7	23.3
5. 10以上	1	174	-	-

### (3) 酸分解終了の目安について

#### 質問

鉛の定量において低値を示した。外れ値のアンケートに記載したとおり、ろ過後にやや懸濁物を生じた。上澄みで測定したところ、結果が低値であった。アンケートを受けて、残りの配布試料から分析を再度行い、懸濁物を生じたが、混合して分析すると大きく改善がみられた。なお、「調査結果報告書」では「前処理の不十分」との評価がされている。通常行っている底質ではこのような現象は起こっておらず、これまでの外部精度管理試験でも外れ値はなかった。

分解の目安は試料の黄変としているが、これでは不足でしょうか（試料量は5gでした）。

#### 回答

分解の目安は、過塩素酸の白煙発生を確認して、蒸発濃縮を行い、乾固直前で加熱を止め、放冷して無色の溶液となるまで分解を行います。

今回の結果では、分解が不十分のように思われます。また、ろ過後懸濁物が生じた場合は、加熱や酸添加により溶解させるかさらにろ過して沈殿物を良く水洗して溶液試料とする必要があります。

### (4) 電気加熱原子吸光法による定量方法について

## 質問

鉛の電気加熱原子吸光法の定量において、標準添加法の平均値が絶対検量線よりも大きくなる理由を教えてください。

## 回答

標準添加法ではゼロ点との交点は、操作ブランクがある場合にはその点を考慮しなければなりません。考慮がないと高めの値となります。

なお、添加量は、適切な量（試料濃度の0.5、1.0、1.5倍など）とすることが重要です。

標準添加法ではゼロ点との交点は、操作ブランクがある場合にはその点を考慮しなければなりません。考慮がないと高めの値となります。

なお、添加量は、適切な量（試料濃度の0.5、1.0、1.5倍など）とすることが重要です。

## 1-3 砒素

### (1) 前処理について

## 質問

前処理の手順（実施要領中）で「(d)……過塩素酸及び硫酸の白煙を発生させた後放冷する。」とあります。試料5 gでこの操作を行うと、白煙が発生する前に試料の水分がなくなり、塩類が乾固しました。このような状況になった後には、どのような処理をすればよいのでしょうか。

## 回答

硫酸や過塩素酸が乾固する前にはかならず特有の白色煙が出るはずなので、もし白煙がでないまま乾固したようにみえたとしても、実際は硫酸や過塩素酸がサンプルの隙間に残っているのだらうと思われる。採取した試料量（5 g）に応じた十分量の酸を使用することは当然として、このような事態に陥ったら、適量の硝酸を加えて塊を突き崩し、加熱を続行し、試料の隙間に入った硫酸・過塩素酸を引きずりだす操作を試みるといい。

### (2) 前処理について

## 質問

前処理において、硫酸白煙を発生させた後、水を加えて再度硫酸白煙を発生させているのはなぜですか。

## 回答

硝酸を完全に除去するために行っている操作です。

## 1-4 その他

### (1) 標準添加法の分析結果について（カドミウム、鉛、砒素）

## 質問

標準添加法において分析結果が大きいのはどうしてでしょうか。

## 回答

カドミウム、鉛については、標準液と試料液の液性の違いと考えられます。特に、試料液の方が粘性があることが考えられます。

砒素については、水素化砒素の発生速度の違いが考えられます。現状では、連続式を採用していることが多く、発生による違いが影響することが考えられます。

### (2) 前処理について（カドミウム、鉛）

## 質問

ろ液の分解時に白色の沈殿物が生じた。添加回収では問題なかったが、鉛は時間とともに小さい値となった。他の機関ではこのようなことはなかったですか。また、試料液の調製から測定までの時間で結果はどのような傾向でしたか。

分析条件等は、次のとおりです。

- ・試料は1~2g
- ・塩酸と硝酸で加熱分解、硝酸を追加して加熱分解
- ・ろ紙でろ過、ろ液は少し褐色
- ・硝酸と過塩素酸で分解、白い沈殿物（過塩素酸カリウム？）が生成
- ・ろ過して測定、フレイム原子吸光及びICP質量分析
- ・カドミウムは同じ値、鉛は時間とともに小さな値となる

## 回答

他の機関での状況、試料液の調製から測定までの時間については、分析条件として記載していただけていないため、集計・解析等はできません。

白い沈殿については、過塩素酸カリウムだけでなく、シリカやアルミ系が含まれていると考えられます。過塩素酸カリウムでは、酸に溶解と考えられます。

## 2. ガス試料

### 2-1 臭気指数

#### (1) 測定回数について

## 質問

この調査では測定回数を1回以上としていましたが、実際の試料では何回測定が理想的でしょうか。

## 回答

基本的には（記述では）、1回以上となっています。環境省の担当部署としては「精度を確保するために6人のパネルに実施してもらっています。回数が多ければ良いが、1回で良い。」としています。

したがって、実際の試料における測定でも、1回で良い。測定では、オペレーターの資質が重要であるとともに、パネルの選定が重要であります。悪臭防止法施行規則ではパネルの数は6名以上で、臭気指数の算出ではパネルの最大閾値と最小閾値を除き算出することから、外れ値のにくい測定法といえます。適切な当初希釈倍数、適切なパネルの数を増やすことで、精度の向上がはかれるものと考えられます。

## 3. 底質試料

### 3-1 フタル酸ジエチルヘキシル

#### (1) 環境からのコンタミ（汚染）に対する効果的な防止策について

## 質問

環境からのコンタミを防止するためにマニュアルでは、使用器具に対し、使用直前の溶媒洗浄もしくは加熱処理が求められています。

しかし、実際にはこれらの方法でもコンタミは防止することができない。より効果的で、かつ、簡便な対策はないでしょうか。

**回答** 汚染の要因としては、(1)使用器具からの汚染、(2)使用する溶媒・試薬からの汚染、(3)作業環境からの汚染が考えられます。これらの要因からの寄与がそれぞれの程度であるかは分かりませんが、考えられる汚染要因については可能な限り対策を講じることが必要です。使用器具の汚染除去が適切に行われていたとしても、使用する溶媒が汚染されていたのでは意味がありません。また、作業環境(空気)中のフタル酸エステル濃度が高ければ、やはり汚染の要因となります。したがって、(1)への対策を実施した上で、(2)についてはグレードの高い(例えば、フタル酸分析用)未開封の溶媒・試薬を使用する、(3)についてはフタル酸エステルを多く含む軟質塩化ビニル製品を作業環境から除く、などの対策を実施する必要があります。また、汚染源を避ける目的から言えば、すべての作業をクリーンルームで行い、作業期間中には関係のない人の出入りを制限することで、よりコンタミのレベルを低減することにつながると考えます。

しかしどのような対策を行ったとしても、コンタミが常時ゼロになることは実際には不可能であり、そのレベルは状況によって変動します。測定結果の信憑性につながる大切な問題ですから、測定に関係する各人が常にコンタミを低減することを意識して作業を行うと共に、自分達の測定室ではコンタミはどの程度のレベルであるのかを定期的に把握しておくことなど、地道な対策を行うことが重要と考えます。

## (2) ブランク値低減について

**質問** ブランク値低減のための留意点を教えてください(ブランク試料にわずかですが、ピークがみられるため)。

**回答** フタル酸ジエチルヘキシルの(1)の回答を参照する。

## (3) ブランク値の扱いについて

**質問** ブランク値があった場合には、どのように計算しますか。

**回答** ブランク値は小さいことが望ましいですが、ブランク値が小さく、安定している場合には、差し引いて計算するのが適当でしょう。

ブランク値が大きいきや不安定(測定するたびに大きく異なる)な場合には、問題があると考えられますので、再分析が必要と考えられます。

## 4. 土壌試料

### 4-1 ダイオキシン類及びコプラナーPCB

#### (1) 土壌中のダイオキシン類の簡易分析法について

**質問** 土壌中のダイオキシン類の分析において、簡易分析法が広く実施されているようですが、現状ではどのようになっていますか。その方法、法制化について教えてください。

**回答** 土壌中のダイオキシン類の分析に関しては、現在、簡易測定法は法制化されておらず、今後検討を進めていく予定です。(具体的な作業・予定等についても今後検討。)

平成16年12月27日に公布・施行された(プレス発表も同日付け)「ダイオキシン類対策特別措置法施行規則の一部を改正する省令(平成16年環境省令第30号)」により、廃棄物焼却炉からの排出ガス、ばいじんその他の燃え殻に含まれるダイオキシン類の測定の一部に「生物検定法」による簡易測定法の追加等を行いました。

「生物検定法」による追加された簡易測定法は、ダイオキシン類がアリール炭化水素受容体に結合することを利用した方法又はダイオキシン類を抗原とする抗原抗体反応を利用した方法であって、十分な精度を有するものとして環境大臣が定める方法となっています。

なお、「ダイオキシン類簡易測定法検討会報告書」(平成16年5月)では、「生物検定法」の他に「低分解能ガスクロマトグラフ質量分析計」によるダイオキシン類簡易測定技術の検討を行っており、その結果は公表されています。

## (2) ソックスレー抽出について

**質問**

ソックスレー抽出時の溶媒量、抽出時間、サイクル数、温度、遮光の有無等の詳細と分析結果との相関を教えてください。

**回答**

抽出に関する条件としては、抽出の方法、抽出時間、抽出時の溶媒量、抽出後のろ過に使用するろ紙の種類については記入していただいておりますが、サイクル数、温度、遮光の有無はとっていません。

・抽出方法

抽出方法別の回答数としては、16時間以上のトルエンソックスレー抽出(公定法)回答数178、その他が13回答(うちASEが7)でした。

分析結果との関係では、ASEの平均値はソックスレー抽出(公定法)よりも大きな値となる傾向でした。

・抽出時間

公定法では16時間以上であり、多くは20時間以内でした。その他の抽出方法については、

8時間以内であり、ASEでは1時間以内が多かったです。

分析結果との関係については、明確な傾向はみられていません。

・抽出時の溶媒量

公定法でのトルエンの使用量は100～500mlの回答が多かったです。その他の抽出方法については、ASEでは公定法よりも少な目であり、すべての回答は200ml以内でした。

分析結果との関係については、明確な傾向はみられていません。

・抽出後のろ過に使用するろ紙の種類

公定法でのろ過に使用するろ紙の種類としては、多くはガラス繊維ろ紙であり、他に石英、セルロースの回答でした。

分析結果との関係については、明確な傾向はみられていません。

抽出方法と溶媒の種類

抽出溶媒	回答数					
	ソックスレー*	ASE	自動抽出	迅速ソックスレー	還流抽出	計
トルエン	178	6	3	2	1	190
ジクロロメタン	0	0	0	0	0	0
その他 アセトン	0	1	0	0	0	1
計	178	7	3	2	1	191

(注) \*: 公定法による抽出

抽出方法によるTEQの比較

分析方法：抽出操作	TEQ(ダイオキシン類)				TEQ(コブレン-PCB)			
	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		回答数	平均値 (pg/g)	室間精度	
			S.D. (pg/g)	CV %			S.D. (pg/g)	CV %
1.公定法による抽出	177	44.2	6.55	14.8	176	2.36	0.333	14.2
2.公定法以外の抽出	11	50.0	7.91	15.8	11	2.56	0.441	17.2
1 ASE	6	54.7	7.97	14.6	6	2.83	0.396	14.0
2 自動ソックスレー	3	43.4	1.54	3.5	3	2.19	0.282	12.9
3 迅速ソックスレー	1	44.1	-	-	1	2.19	-	-
4 還流抽出	1	47.3	-	-	1	2.40	-	-

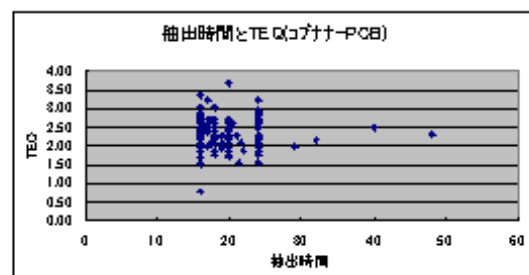
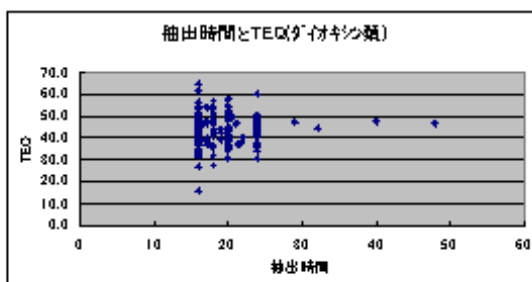
注) 「公定法以外の抽出」では、棄却検定を行っていない。また、偏り及び精度に関する検定は行っていない。

注) 「公定法以外の抽出」では、「追跡調査」とおりでない2回答(公定法による抽出を行っていないもの)を含まない。

### 抽出方法と抽出時間

抽出時間	回答数					
	ソックス - *	ASE	自動抽 出	迅速ソ ックス-	還流抽 出	計
1未満	0	5	0	0	0	5
1～ 4	0	2	2	2	0	6
4～ 8	0	0	1	0	1	2
8～12	0	0	0	0	0	0
12～16	0	0	0	0	0	0
16～20	117	0	0	0	0	117
20～24	32	0	0	0	0	32
24以上	29	0	0	0	0	29
計	178	7	3	2	1	191

(注) \* : 公定法による抽出

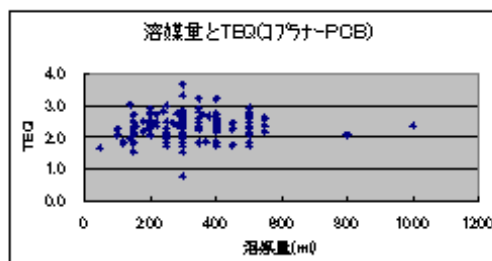
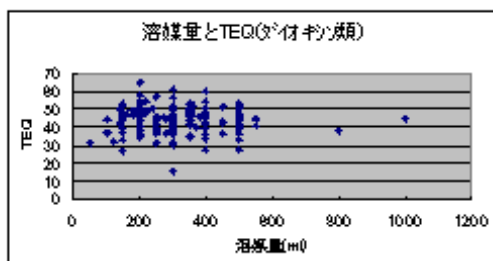


抽出時間と分析結果 (TEQ) の関係

### 抽出方法と溶媒の使用量

溶媒量(ml)	回答数					
	ソックス - *	ASE	自動抽 出	迅速ソ ックス-	還流抽 出	計
50以下	1	2	0	0	0	3
50～100	2	2	0	0	0	4
100～200	44	3	2	1	1	51
200～300	65	0	1	1	0	67
300～400	33	0	0	0	0	33
400～500	26	0	0	0	0	26
500を超える	5	0	0	0	0	5
計	176	7	3	2	1	189

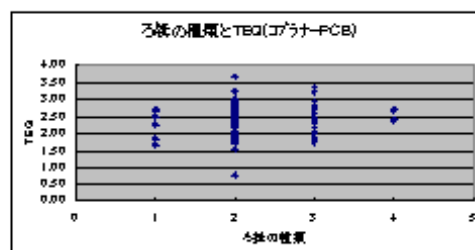
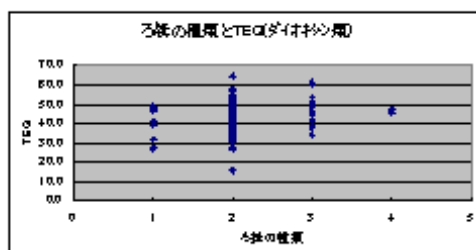
(注) \* : 公定法による抽出



抽出時の溶媒量と分析結果（TEQ）の関係

ソックレー抽出に使用したろ紙の種類（公定法による抽出）

ろ紙の種類	回答数
セルロース	10
ガラス繊維	140
石英	26
その他 ろ過筒他	2
計	178



抽出後のろ過に使用するろ紙と分析結果（TEQ）の関係

ろ紙の種類 1:セルロース 2:ガラス繊維 3:石英 4:その他

### (3) コプラナーPCBの分離条件について

#### 質問

コプラナーPCBの分離条件が良くないとのコメントをされましたが、四塩素化物から八塩素化物までの検出時間として、どの程度が妥当なのでしょうか。

#### 回答

コプラナーPCB分析での時間等の集計結果を示します。使用していたカラムとしては、多くはHT8、DB5（MS）、HT8（PCB）であり、他にRH12（MS）等が少しありました。

カラムの種類、注入量や昇温条件と時間には、全体の分析条件をみる限りでは明確な傾向はなさそうです。どの程度の時間といえ、平均的には40分程度となっています。

コプラナーPCBの分析条件

項目	最小値	最大値	平均値	中央値	
注入量（ $\mu$ l）	1	20	1.5	1	
昇温条件	初期温度（ $^{\circ}$ C）	100	160	130	130
	最終温度（ $^{\circ}$ C）	280	330	305	300
	昇温回数	1	4	2.5	3
	全体の時間(分)	22	65	38	36

### (4) 抽出時間と回収率について



**質問** クリーンアップスパイクを抽出前に添加した場合において、抽出時間と回収率はどうのようになっていましたか。

**回答** 解析した結果はありません（抽出前でのクリーンアップスパイクの添加は少ないため、抽出時間との組み合わせを行って、回収率をみてもあまり良い結果は望めないと考えられます）。

なお、添加箇所と回収率から解析した結果は、資料編の83ページに記載していますので、参照下さい。

## (5) 講演でのクロマトグラム例について

**質問** 講演資料中のクロマトグラム例9（ロックマスが乱れている例）では、外れ値がありましたか。

**回答** HxCBに外れ値がありましたが、HxCBにはありませんでした。なお、クロマトグラムの横にメモを付けています。

## (6) 活性炭クロマトグラフィーについて

**質問** 活性炭クロマトグラフィーの分画では、ノンオルトコプラナーPCBについて、ダイオキシン類と一緒にしていますか、それともモノオルトと一緒にしていますか。

**回答** 活性炭クロマトグラフィーの分画では、次の方法があります。

- ・①ノンオルトコプラナーPCBとダイオキシン類測定用、②モノオルトPCB測定用
  - ・上記と同様に分画した後、①をダイオキシン類測定用、①と②を混合しコプラナーPCB測定用とする
  - ・①ダイオキシン類測定用、②コプラナーPCB（ノンオルトとモノオルト）測定用
- 本調査でもこれらの方法が混在していますが、明確に区分することは行っていません（明確な区別の記入を求めています）。

## (7) 抽出方法（ASE）について

**質問** JISが改正されてASEは確認試験を行えば可能となりましたが、今回の土壌試料では公定法による抽出（16時間以上のトルエンソックスレー抽出）の結果に比べてASEの結果が大きい値でした。JIS改正と合わせて、土壌や底質のマニュアルの改正時にはASEは入りますか。

**回答** 分析結果は公定法とASEで確かに違っていました。JISによる確認試験にも範囲があり、今回の結果も可能な範囲と考えられます。今後のことはこの場でははっきりわかりません。

## (8) 抽出方法と基準値について

**質問** 仮に基準値程度の試料があった場合には、ASEでは基準値を超え、ソックスレー抽出（公定法）では超えないとき、どうすれば良いのでしょうか。抽出方法ごとの基準値の必要性は。

**回答** 基本的には測定依頼者による考えられます（依頼者が指定した方法による結果の提出になると考えられます）。

A S Eとソックスレー抽出の差が学会等で明確となれば、別々の基準値等を決めることも可能となってきますが、現状では基準値は1つ、方法等は依頼者の意向による考えられ、今後の動きで対応されるものと考えられます。

## (9) 抽出方法と本調査について

**質問** JISが改正されて抽出方法の選択ができ、今後の本調査ではそのまとめ方への対応はどのようになりますか。

**回答** 今年度（17年度）については、ばいじん抽出液試料であり、たまたま抽出方法とは関係のない試料となっています。

一般には、この調査の試料では真値はわからず、平均値などを求めているのが現状です。抽出効率の良いA S Eの結果が良いといえるかどうかは現状ではわかりません。

## (10) 今年度（17年度）の試料について

**質問** 今年度についてはばいじん抽出液試料と知らされていますが、クリーンアップスパイクは入っていますか。

**回答** 入っていません。各参加機関で適当なスパイクを最初に添加していただきます。

## (11) M L A Pの取得について

**質問** 16年度の結果ではM L A Pを取得している場合、外れ値が少ない傾向でしたが、過去も同様でしたか（測定を依頼するときの注意点として）。

**回答** 今回の結果は過去よりも顕著でした。

なお、M L A Pを取得しており、たくさんの試料を分析している機関でも外れていることはあります。

## 5. 水質試料：芳香族化合物

### 5-1 ベンゾ(a)ピレン

なし

### 5-2 ベンゾフェノン

なし

### 5-3 4-ニトロトルエン

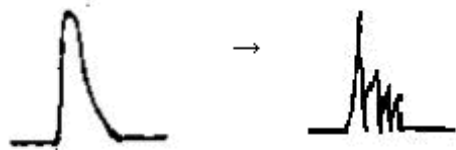
#### (1) データ処理・カラム処理について

## 質問

ニトロトルエンは、カラム処理なしの場合「ひとつのピーク形状」であるが、カラム処理（メガボンドエルートFL）を行うと「4本のピークに分離」した。

・カラム処理を行った場合、ピークが分離するのは操作に誤りがあるためですか。また、よくあることですか。その原因を教えてください。

・ピークが分離した場合の計算方法はどのようになりますか。



カラム処理なし

カラム処理後

**回答** 一般に、カラム処理を行う事とGCのピーク形状の悪化との関連はありません。測定対象物質のピークが割れる原因としては、注入操作に問題があって対象物質が時間的に分割されてカラムに導入されていることが考えられます。今回の調査では他の機関から同様の報告はなく、通常操作ではピーク割れは起こらないものと考えられます。ピークが割れた場合、適切な注入操作を行ってピークが割れないようにすることが必要です。

やむを得ず割れたピークを用いて定量する場合には、ピークを個別に積分してその面積の総和で定量計算を行います。

## (2) 回収率について

## 質問

ニトロトルエンのサロゲートの回収率が変わってしまいますが、どうすれば良いのでしょうか。

**回答** ニトロトルエン、そのサロゲートのニトロベンゼンとも沸点が低いために、抽出でのロスがあり、濃縮時に注意することが重要と考えられます。

## 5-4 その他

### (1) 分析日数と分析結果について

## 質問

分析に要した日数の多い方が良い精度となっていることに関する感想として（質問者による感想）

## 回答

この調査では分析結果が公表されるため、予備分析を実施していることも多く、この日数も含めて分析に要した日数としており、このために日数が多いと精度が良くなると考えられます。