

1. 水質試料1（重金属類）

1-1 カドミウム

なし

1-2 鉛

なし

1-3 砒素

（1）JIS K0102 61.3に規定する予備還元剤について

質問 報告書本編p.51の記載で「JIS K0102 61.3で規定された還元剤であるものの、臭化カリウムの還元剤が不十分な場合があることはよく知られている。水素化物発生ICP発光分光分析法でもよう化カリウムによる予備還元の使用が、JIS K0102 61.3で認められていることに注意が必要である（JIS K0102 61.3 備考5）。」とありますが、干渉抑制剤について記述の備考5からはよう化カリウムの使用は導き難いように思います。問題のある臭化カリウムの規定について、JISの改正を働きかけていただけないでしょうか。

（2）砒素、セレンのICP質量分析法について

質問 現在のJIS K0102には砒素、セレンともICP質量分析法が規定されていませんが、今後のとり入れられますか。また、その方法は水素化物発生法ですか。

（3）水素化物発生での加温について

質問 水素化物発生では、加温すると良くないですか（早く反応しませんか）。

（4）よう化カリウムによる還元時間について

質問 砒素分析でのよう化カリウムによる還元は、室温1時間程度と長くしている。JIS等のマニュアルで時間等の条件を規定してほしい。また、アンチモン分析も、砒素と同様が良いですか（すぐに還元できるとも聞いている）。

1-4 ほう素

（1）低濃度領域での分析について

質問 低濃度領域（0.01～0.1mg/l）の場合、メモリーによる影響や測定機器の感度が低い等で正確な数値を得にくいことがありますか。分析方法は、ICP質量分析法です。

（2）マンニトール-アンモニア液の利用について

質問 ICP発光分光分析法によるほう素の分析において、ほう素が流路系から発生するのを抑制すると考えられるマンニトール-アンモニア液を利用すればメモリー対策として有効と思われますので、普及を検討していただけないでしょうか。

(3) メチレンブルー吸光光度法における妨害と公定法の解説について

質問 メチレンブルー吸光光度法による硝酸イオンの妨害は過去にわかっていたのですが、その概要を示してください。また、その妨害のことを最近は知らないことが多い（忘れてられているか）。このようなことから、なぜこの試薬を添加するか、そのような内容がわかる公定法の解説本はできませんか（要望します）。

1-5 亜鉛

なし

2. 水質試料 2 (芳香族化合物)

(1) 前処理について

質問 妨害物質の少ない試料であり、カラムクロマトを省略した機関が多かった。環境試料のマニュアルに従った分析での精度管理という意味では、今回のようなきれいな試料でも、カラムクロマトを行うべきではないでしょうか。

3. 大気試料 (揮発性有機化合物)

(1) 物質による測定値のばらつきについて

質問 キャニスターで同じように処理しているにもかかわらず、物質により平均値との相対値がばらつくのは、どうしてですか。
ベンゼン1.01、ジクロロメタン0.82、塩化ビニルモノマー0.66、
1,3-ブタジエン0.94

(2) 定量下限について

質問 「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」では、定量下限値は「・・・必要に応じて・・・確認する。」となっているが、「必要に応じて」の解釈が難しい。定量下限が高い機関もあれば、低い機関もあるので統一してほしい。

(3) 使用するGC/MSについて

質問 GC昇温条件に関して、標準では良いが、試料では他成分との分離が問題となる。CO₂冷却をしている機関の割合を教えてください。

4. ばいじん抽出液試料 (ダイオキシン類)

(1) ホームページによる分析結果報告書の作成について (要望)

質問 ダイオキシン類のように報告する数値の多い分析結果を入力する場合、現在のように入力形式ではどのようにしても入力ミス等が懸念される。
それを減少させるにも、「スプレッドシートのような入力形式とし、他のアプリケーションからのコピー&ペーストを可能とする」、または「規定された様式ファイルに入力し、添付ファイルとして送信する」等の対応を望みます。

(2) クリーンアップ操作における硝酸銀シリカゲルカラム使用の問題点、対処法について

質問 硝酸銀シリカゲルカラムを使用すると4塩素化物の回収率が低下する傾向があるとされている。当所においても夾雑物の影響の少ない試料において同様の傾向があるが、対処法はありますか。また、アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善の中に硝酸銀シリカゲルカラムを使用すると13C-2,3,7,8-TeCDD等クリーンアップスパイクのみ消失するとあるが、こういうことも起こり得ますか、その原因は添加スパイク量に問題がありますか。

(3) GC/MS測定における同族体の複数カラム使用の比率について

質問 PCDDs/DFs測定において2カラム以上の使用が多い。重なって定量される異性体をなくすため多くのカラムを使用している機関もあると思われるが、カラム数2においてこれらを考慮されて測定されている機関の比率はどの程度ですか。また、今年度の調査で、ピークの重なり（重なって定量されている異性体名）について記述を求めることはありませんか。

(4) クリーンアップ操作における硝酸銀シリカゲルカラムの扱いについて

質問 硝酸銀シリカゲルカラムもシリカゲルと同様の効果をねらっていると思われる。そこで、資料編の表1-4-1-1(1)クリーンアップ操作の分析方法別の回答数(ダイオキシン類)のシリカゲルカラム等の処理方法で、硫酸処理、シリカゲルカラム、多層シリカゲルカラムの3種類が挙げられているが、硝酸銀シリカゲルカラムを加え、表1-4-1-1(3)クリーンアップ操作の分析方法別の回答数(ダイオキシン類)の硫黄分除去の処理方法で、多層カラムと同様に(・・・「硝酸銀シリカゲルカラム」と重複)としてはどうでしょうか。

(5) 試料間のばらつきに関する検討結果の分析方法について

質問 いくつかの異性体について、調査結果の平均値と比較し、低い値を示す傾向であるが、参考までに調査結果の区分に従い、分析方法を教えてください。

(6) 新しく提案されているTEFについて

質問 WHO/IPSにより2005年に提案されているTEFは、どのようになっていますか。

(7) 新しく提案されているTEFへの対応について

質問 WHO/IPSにより2005年に提案されているTEFへの対応は、どのようになりますか。

(8) 試料の分取量について

質問 ばいじん抽出液試料を1mlとり分析することを推奨していたが、異性体により「不検出」があり、結果としては試料の分取量は少なかったのでは。また、これで感度が十分と考えたのですか。

(9) 試料中の濃度範囲の明示について

質問 ダイオキシン類分析について、試料中の濃度範囲を知らせた方が分析しやすいので、濃度範囲を知らせることができますか。

5. その他

(1) 調査結果の評価手法について

質問 日本環境測定分析協会主催の技能試験では、調査結果の評価をISO/IECガイド43-1に基づき、Zスコアによる評価をしている。この手法は、個々の参加機関の技術レベルが参加機関全体の中でどの位置にあるかが明確であるため、自己の技術レベルを評価する上で有効な手法と考えられます。今後、この手法を導入してはどうですか。

(2) 調査結果から自己技術レベルの把握手法について

質問 調査結果から自己技術レベルの把握は、どのようにすればよろしいでしょうか（Zスコアがなくわかりづらい）。

(3) 高等精度管理調査の項目の測定回数について

質問 高等精度管理調査の項目の測定回数は、原則1回となっているが、1～5回であればよいのですか（原則1回という表現はおかしい）。

平成17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に対する回答

1. 水質試料1（重金属類）

1-1 カドミウム

なし

1-2 鉛

なし

1-3 砒素

(1) JIS K0102 61.3に規定する予備還元剤について

質問

報告書本編p.51の記載で「JIS K0102 61.3で規定された還元剤であるものの、臭化カリウムの還元剤が不十分な場合があることはよく知られている。水素化物発生ICP発光分光分析法でもよう化カリウムによる予備還元の使用が、JIS K0102 61.3で認められていることに注意が必要である（JIS K0102 61.3 備考5）。」とありますが、干渉抑制剤について記述の備考5からはよう化カリウムの使用は導き難いように思います。問題のある臭化カリウムの規定について、JISの改正を働きかけていただけませんか。

回答

たしかに現在の「JIS K0102 61.3水素化物発生ICP発光分光分析法の備考5」の文面にはよう化カリウムを還元剤として使用することを直接的に述べていませんが、「水素化物発生原子吸光法に準じて・・・」ということから、「61.2水素化物発生原子吸光法」で言及されている干渉抑制剤（よう化カリウムなど）の使用が認められているとみなしています。

いずれにせよ、試料によっては水素化物発生ICP発光分光分析法における干渉抑制剤として臭化カリウムが不適切な場合があることは今では広く認識されており、次回公表される予定の改正版JIS K0102においては、臭化カリウムではなくよう化カリウムに変更される予定となっています。

（2）砒素、セレンのICP質量分析法について

質問

現在のJIS K0102には砒素、セレンともICP質量分析法が規定されていませんが、今後のとり入れられますか。また、その方法は水素化物発生法ですか。

回答

JISの改正案はちょうどこれから審議される予定と思います。その改正案には砒素、セレンともICP質量分析法が含まれており、とり入れられる予定となっています。ただし、これらの元素に対しては塩化物のスペクトル干渉が問題となるので、十分な注意が必要です。また、JISに採用された後、環境基準や排水基準の分析法として採用されるためには、別途検討が必要です。

なお、ICP発光分析法と異なり、ICP質量分析法では水素化物発生でない方法となる予定です。

（3）水素化物発生での加温について

質問

水素化物発生では、加温すると良くないですか（早く反応しませんか）。

回答

現在の公定法では加温していません。水素化物発生速度は室温でも十分速く、あえて加温する必要はありません。また、加温すると副生物である水素の発生量が多くなり、炎やICPが不安定になる恐れもできます。

（4）よう化カリウムによる還元時間について

質問

砒素分析でのよう化カリウムによる還元は、室温1時間程度と長くしている。JIS等のマニュアルで時間等の条件を規定してほしい。また、アンチモン分析も、砒素と同様が良いですか（すぐに還元できるとも聞いている）。

回答

還元時間は1時間は必要なく、15、30分程度でよいと思われませんが、JIS等のマニュアルで規定できれば規定したいと考えています。

アンチモンについては、すぐ還元するとの報告はありますが、これも規定できれば規定した方がよいと考えられます。

(1) 低濃度領域での分析について

質問

低濃度領域 (0.01~0.1mg/l) の場合、メモリーによる影響や測定機器の感度が低い等で正確な数値を得にくいことがありますか。分析方法は、ICP質量分析法です。

回答

検出下限は機種により異なりますが、一般的なICP-MSの検出下限値は4 ng/l程度 (現在改正中の「JIS K 0133高周波プラズマ質量分析通則の解説」にこの値が記載されています) ですので、感度としては不足することはほとんどないと考えられます。

問題は、ご質問いただいたようにメモリー効果が大きいことで、高濃度試料や高濃度標準液を噴霧した後は、通常より洗浄時間を長くして、バックグラウンドが純水と同程度まで十分に下がったことを確認した上で、次の試料を測定する必要があります。必要以上に高濃度の標準液を用いないことも重要です。測定する前のある程度の濃度が予測される場合には、低濃度試料から測定するとよいと思います。一般には、測定するまでは試料中濃度は分かりませんので、最初から低い順に測定することは困難ですが、一旦測定した後、測定結果を見直して、高濃度試料の次に低濃度試料を測定している場合には、高濃度試料を除いて再測定をするとよいと思います。

(2) マンニトール-アンモニア液の利用について

質問

ICP発光分光分析法によるほう素の分析において、ほう素が流路系から発生するのを抑制すると考えられるマンニトール-アンモニア液を利用すればメモリー対策として有効と思われますので、普及を検討していただけないでしょうか。

回答

ご指摘のようにメモリーの低減にマンニトールは効果があると言われていますが、実際に効果が見られたという報告と、効果が見られなかったという報告があり、もう少し確実なデータを集積することが必要かと思います。試料溶液やマンニトール溶液、あるいは両者を混合後の酸性度等の液性条件の影響を詳しく調べる必要があるかもしれません。ところで、アンモニアを入れてアルカリ性になると、試料液との中和反応で気泡が発生し、精度が悪くなるようなことは無かったですでしょうか。また、アルカリ性のためにイットリウム等の内標準物質の使用は難しいでしょう。

(3) メチレンブルー吸光光度法における妨害と公定法の解説について

質問

メチレンブルー吸光光度法による硝酸イオンの妨害は過去にわかっていたのですが、その概要を示してください。また、その妨害のことを最近は知らないことが多い (忘れてられているか)。このようなことから、なぜこの試薬を添加するか、そのような内容がわかる公定法の解説本はできませんか (要望します)。

回答

メチレンブルー吸光光度法による硝酸等の共存イオンの影響は、日本化学会誌88巻5号545-549ページに記載されています。これによると10ppmの硝酸イオンを含むと、その吸光度(0.234)は空試験値の吸光度(0.107)の倍以上の値を与えています。今回の試料は0.1mol/lの硝酸を含んでいますので、大変高い値になったものと思われます。

JIS K 0102には硝酸を添加してはいけないとの記述はありません(理由:メチレンブルー吸光光度法が主に使われていた時代は、元々、添加する必要もなかったため記述の必要性もなかった。しかし、最近ではICP質量分析法等で他の重金属と同時に測定することが多くなったので、試料に硝酸を添加する場合があります、それをメチレンブルー吸光光度法で測定すると今回のような結果となった)。

公定法に関する解説本については、要望として受け、今後検討すべきと考えます。解説本は必要と考えますが、作成はかなり難しいでしょう。なお、JISの改正案はちょうどこれから審議される予定だと思しますので、メチレンブルー吸光光度法では硝酸を添加してはいけないことを追加する方向で検討してみます。

1-5 亜鉛

なし

2. 水質試料2 (芳香族化合物)

(1) 前処理について

質問

妨害物質の少ない試料であり、カラムクロマトを省略した機関が多かった。環境試料のマニュアルに従った分析での精度管理という意味では、今回のようなきれいな試料でも、カラムクロマトを行うべきではないでしょうか。

回答

・クリーンアップの目的

①試料中に含まれる目的物質の測定を妨害する夾雑物を取り除く。

②目的物質の測定には影響しないが、測定機器に悪影響を与える夾雑物を取り除く。

・クリーンアップ操作の原理

通常は試料溶液をクリーンアップカラムに通液して洗浄します。カラム内では物質は試料溶液とカラム充填剤の固体又は液体との間で分配が起こりますが、親和性の違いにより分配係数に差が生じます。この差を利用して、目的物質又は夾雑物をカラム内に捕捉して分離します。

・クリーンアップ操作の問題点

吸脱着による分配現象は試料溶液全体に対して行われますから、夾雑物を取り除く際には目的物質も同じようにカラム内で吸脱着を受けます。そのため、目的物質に幾らかロスが生じ、定量操作全体では回収率が低下するのが一般的と言えます。また、クリーンアップを行った場合には、より多くの時間と手順を必要とし、より多くの器具や試薬と接触することになりますから、雰囲気からのコンタミネーションを起こす可能性も否定できません。

・クリーンアップ操作の要不要の選択

上記①の理由に関しては、GC/MSやLC/MSのようなクロマトグラフィによる分離が含まれる分析操作の場合には大きな問題にならないことが多く、特に夾雑物の濃度が低い場合にはクリーンアップ操作を省略することがよくあります。一方、上記②の理由では必ずクリーンアップ操作をする必要があります。このような例としては、硫黄分を多く含んでいる底質試料などがあります。

・本調査での対応について

今回の調査において、模擬水質試料(芳香族化合物)の分析でクリーンアップ(カラムクロマトグラフ処理)を実施した機関は、全体の機関の1割程度でした。H16年度調査でもほぼ同様の構成比となっており、今回の調査の分析は、「外国産水質試料(芳香族化合物)

本調査での対応について

今回の調査において、模擬水質試料(芳香族化合物)の分析でクリーンアップ(カラムクロマトグラフ処理)を実施した機関は、全体の機関の1割程度でした。H16年度調査でもほぼ同様の構成比となっております。今回の調査の分析法は、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」（環境庁、平成10年）に準拠した方法ですが、このマニュアルでは芳香族化合物に限らず、水質試料の分析においてはクリーンアップは必須ではありません。ご質問の趣旨は理解できますが、分析者のクリーンアップを実施するかどうかという判断も本調査の内であり、あくまでも各機関が実際の試料を扱うのと同じ条件で自主的に判断すべき問題であること、そこまでを含めた精度管理であることをご理解ください。なお、得られた結果の解析においては、クリーンアップの有無を分離して確認していますので、この点の比較は可能になっています。

3. 大気試料（揮発性有機化合物）

（1）物質による測定値のばらつきについて

質問

キャニスターで同じように処理しているにもかかわらず、物質により平均値との相対値がばらつくのは、どうしてですか。

ベンゼン1.01、ジクロロメタン0.82、塩化ビニルモノマー0.66、
1,3-ブタジエン0.94

回答

ベンゼン及び1,3-ブタジエンは、室間平均値に対して同等の値（相対値）を得ていることから、今回の分析機関の中で平均的な良好な分析結果を出していると考えられます。

ジクロロメタンの平均値に対する相対値が低く出たのは、測定環境からの汚染がありクロマトグラム上ベースラインが高くなり正確なピーク面積を求めることができなかった可能性、汚染によりブランク値が変動して分析結果を低めに算出した可能性、試料の全量を分析装置に導入できなかった等一部分のみを測定してしまった可能性、等が考えられます。

塩化ビニルモノマーは、保持時間が短く、ピーク形状も幅広くなりがちのため、面積値を求める際に誤差が大きくなる傾向があります。また、全量を分析装置に導入できなかった可能性もあります。これらの原因から、平均値に対する相対値が低くなった可能性があります。もう一度、クロマトグラムを見直して、面積値を求め直すことが適切と考えられた場合には再検討してみてくださいはいかがでしょうか。

（2）定量下限について

質問

「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」では、定量下限値は「・・・必要に応じて・・・確認する。」となっているが、「必要に応じて」の解釈が難しい。定量下限が高い機関もあれば、低い機関もあるので統一してほしい。

回答

マニュアルでは、「定量下限値は使用する測定機器や条件によって異なるため、機器の分析条件を設定した場合等、必要に応じて1回以上測定し目標定量下限値以下であることを確認する。」となっており、各分析機関で測定機器等の買い替えや分析条件を変更した場合などにも、マニュアルに記載されている方法で定量下限値を求めることが精度管理上大切です。

マニュアルには、目標定量下限値が表で示されており、これらの数字は各物質の基準値等の1/10の値として求められています。物質によって基準値等は異なっており、これらを統一するのは無理があるかと思えます。もし最小の目標定量下限値に統一すると、1,3-ブタジエンの値は $0.03\mu\text{g}/\text{m}^3$ すなわち0.013ppb程度であるため、すべての物質とも、同程度の感度であるとするれば、0.01ppbレベルを定量下限値とする必要がでてきます。しかし、この値は、基準値が1,3-ブタジエンより高く、ブランクの影響を受けやすいベンゼンとジクロロメタンのモニタリングには実際的ではなく、適切とは言えません。

今回の調査における試料ガスの設定値は、ジクロロメタン以外は目標定量下限値以上であるため、精度高く、確度のある測定ができる技術水準が担保されていることが必要です。測定値が目標定量下限値に近い値となった場合は、定量下限値の分析精度と値の確認が必要です。

有害大気汚染物質の目標定量下限値（基準値等の1/10等）

（有害大気汚染物質測定方法マニュアル：平成15年より抜粋）

分類	物質名	目標定量下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	基準値等 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	設定値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
VOCs	ベンゼン	0.3	3	0.783
	ジクロロメタン	15	150	1.05
	塩化ビニルモノマー	**0.1	1	0.143
	1,3-ブタジエン	*0.03	0.3	0.268
	・			
アルデヒド類	・			
・	・			

*：EPA発がん性 10^{-6} リスク濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)を用いた場合の1/10

**：オランダ大気環境目標濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)を用いた場合の1/10

(3) 使用するGC/MSについて

質問

GC昇温条件に関して、標準では良いが、試料では他成分との分離が問題となる。
CO₂冷却をしている機関の割合を教えてください。

回答

GC昇温条件において、CO₂冷却の実施については回答を求めているためにわかりません。そこで、GC初期温度を調べると、以下のとおりとなっています。冷却している機関は11~13と考えられ、全体の11.5~13.5%に相当します。

GC初期温度と回答数

GC初期温度 °C	回答数	備考
0	10	冷却
4	1	冷却
30	1	冷却?
32	1	冷却?
35	21	
40	61	
50	1	
計	96	

4. ばいじん抽出液試料（ダイオキシン類）

(1) ホームページによる分析結果報告書の作成について（要望）

質問

ダイオキシン類のように報告する数値の多い分析結果を入力する場合、現在のように入力形式ではどのようにしても入力ミス等が懸念される。

それを減少させるにも、「スプレッドシートのような入力形式とし、他のアプリケーションからのコピー&ペーストを可能とする」、または「規定された様式ファイルに入力し、添付ファイルとして送信する」等の対応を望みます。

回答

現在は、データベースへの書き込みとしています。入力ミスをなくすために、「他のアプリケーションからのコピー&ペーストの可能性」については、その書き込み方法等、検討すべき点があると考えられます。

また、過去には「規定された様式ファイルに入力して、フロッピーディスク（FD）での送付」での調査を行っていましたが、その後現在の形となっています。

「他のアプリケーションからのコピー&ペースト」、「規定された様式ファイルに入力して送信」、いずれにせよ最終的にはデータベースへの取り込み（書き込み）が必要であり、これから検討させていただきます。

(2) クリーンアップ操作における硝酸銀シリカゲルカラム使用の問題点、対処法について

質問

硝酸銀シリカゲルカラムを使用すると4塩素化物の回収率が低下する傾向があるといわれている。当所においても夾雑物の影響の少ない試料において同様の傾向があるが、対処法はありますか。また、アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善の中に硝酸銀シリカゲルカラムを使用すると13C-2,3,7,8-TeCDD等クリーンアップスパイクのみ消失するとあるが、こういうことも起こり得ますか、その原因は添加スパイク量に問題がありますか。

回答 (a) 「硝酸銀シリカゲルカラムを使用すると4塩素化物の回収率が低下する傾向があるとされている。当所においても夾雑物の影響の少ない試料において同様の傾向があるが、対処法はあるか。」について

硝酸銀シリカゲルカラムによる4塩素化物の回収率の低下は、硝酸銀シリカゲルの水分量に依存します。例えば、硝酸銀シリカゲルの水分量が0.5%では、2,3,7,8-TeCDD、TeCB(#88)及びTeCB(#77)の4塩素化物の回収率は著しく低下し、カラムからはほとんど回収されません。しかし、シリカゲルの水分量が増加すると、回収率も改善し、水分量が2.0%では、上記の3異性体とも90%以上の良好な回収率が得られるようになります。したがって、質問にあるような夾雑物の影響の少ない試料では、水分量の影響が出ている可能性が高いと思われますので、現在、使用している硝酸銀シリカゲルカラムの水分量を把握し、コントロールすることで4塩素化物の回収率の低下を抑えることができると考えられます。ただし、硝酸銀シリカゲルの精製効果は、シリカゲルの水分量が一定量を超えると著しく低下するので注意が必要です。

(b) 「アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善の中に硝酸銀シリカゲルカラムを使用すると13C-2,3,7,8-TeCDD等クリーンアップスパイクのみ消失するとあるが、こういうことも起こり得るか、その原因は添加スパイク量に問題があるか。」について

(まず、記載されている文言は、「クリーンアップスパイクのみ消失」ではなく、「...損失」です。) 今回の分析試料1mlに含まれる2,3,7,8-TeCDDの量は、平均値から求めると18pg程度になります。それに対してクリーンアップスパイクは、一般的に数百pg、添加されることが多く、その量は2,3,7,8-TeCDDの10倍以上になります。このような場合、2,3,7,8-TeCDDが問題なくカラムから溶出している場合、その10倍以上の量で添加された数百pgのクリーンアップスパイクは、カラムからの溶出がまだ不十分で、その溶出率が低くなるという状況が起こります。このような場合に2,3,7,8-TeCDDの損失がほとんどないのに対して、クリーンアップスパイクのみが損失するということが考えられます。

(3) GC/MS測定における同族体の複数カラム使用の比率について

質問 PCDDs/DFs測定において2カラム以上の使用が多い。重なって定量される異性体をなくすため多くのカラムを使用している機関もあると思われるが、カラム数2においてこれらを考慮されて測定されている機関の比率はどの程度ですか。また、今年度の調査で、ピークの重なり(重なって定量されている異性体名)について記述を求めることはありませんか。

回答 PCDDs/DFs測定において2カラム以上の使用は多く、160回答のうち158となっています。このうち大部分(149)が2カラムとなっています。

2カラムでの分析の状況は、表のようになっています。多くは4~6塩素化物と7~8塩素化物の分析であり、同じ塩素数の化合物を複数のカラムで分析していません。同じ塩素数の化合物を複数のカラムで分析しているのは、65回答であり、6塩素化物の重なりが多くなっています。

PCDDs/DFs測定におけるカラム数2でのカラムごとの測定対象塩素化物

区分	カラム1	カラム2	回答数	備考
塩素数により 複数のカラム	4~8塩素化物 (4~7も少数あり)	4~8塩素化物 (4~6が多い)	38	各種の例を含む (4~8と4~6の組み合わせが一番多い)
	4~6塩素化物	6~8塩素化物	27	6塩素化物が複数
塩素数ごとに 単一のカラム	4~6塩素化物	7~8塩素化物	84	

(4) クリーンアップ操作における硝酸銀シリカゲルカラムの扱いについて

質問

硝酸銀シリカゲルカラムもシリカゲルと同様の効果をねらっていると思われる。そこで、資料編の表1-4-1-1(1)クリーンアップ操作の分析方法別の回答数(ダイオキシン類)のシリカゲルカラム等の処理方法で、硫酸処理、シリカゲルカラム、多層シリカゲルカラムの3種類が挙げられているが、硝酸銀シリカゲルカラムを加え、表1-4-1-1(3)クリーンアップ操作の分析方法別の回答数(ダイオキシン類)の硫黄分除去の処理方法で、多層カラムと同様に(・・・「硝酸銀シリカゲルカラム」と重複)としてはどうでしょうか。

回答

ご質問にある「資料編の表1-4-1-1(1)クリーンアップ操作の分析方法別の回答数(ダイオキシン類)のシリカゲルカラム等の処理方法としては、「硫酸処理、シリカゲルカラム、多層シリカゲルカラムの3種類が挙げられている」というのは、JISに規定されている「6.4.4 硫酸処理-シリカゲルクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルクロマトグラフ操作」に対応させ、「硫酸処理」、「シリカゲルクロマト」及び、「多層シリカゲルクロマト」の3つの組み合わせで処理しているためです。

しかし、報告書には、クリーンアップ操作として、硫酸処理後などでシリカゲルカラムの代わりに硝酸銀シリカゲルカラムを用いている場合でも、「その他の処理」あるいは「硫黄除去処理」の回答欄に記載できるようになっています。したがって、回答をまとめる際に「硝酸銀シリカゲルクロマト」を加えて処理することについては、来年度の検討課題としたいと考えています。

(5) 試料間のばらつきに関する検討結果の分析方法について

質問

いくつかの異性体について、調査結果の平均値と比較し、低い値を示す傾向であるが、参考までに調査結果の区分に従い、分析方法を教えてください。

回答

分析方法は、次のとおりです。

クリーンアップ操作としては、多層シリカゲルクロマトグラフィーを行った後、活性炭リバースカラムにより「PCDDs/PCDFs用(ノンオルトDL-PCBを含む)」と「ノンオルト以外のDL-PCB用」の溶液を調製しています。その後、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法により測定しています。

したがって、多くの参加機関が実施した分析方法の分類(本編第2章2.4(1)(b)の5)分析方法を参照)と同様です。

(6) 新しく提案されているTEFについて

質問

WHO/IPSにより2005年に提案されているTEFは、どのようになっていますか。

回答

2005年に提案されているTEFについては、OCDD、OCDFの8塩素化物の値が大きくなり、D L-PCBのほとんどの項目で変更されています。

なお、新しいTEFについての情報は、「http://www.who.int/ipcs/assessment/tef_update/en/」で閲覧することができます。

そこに示されている値（表）を示します。表には、1998の値と2005提案の値が併記されています。

2005年に提案されているTEF

Compound	WHO 1998 TEF	WHO 2005 TEF
chlorinated dibenzo-p-dioxins		
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
OCDD	0.0001	0.0003
chlorinated dibenzofurans		
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01
OCDF	0.0001	0.0003
non-ortho substituted PCBs		
77	0.0001	0.0001
81	0.0001	0.0003
126	0.1	0.1
169	0.01	0.03
mono-ortho substituted PCBs		
105	0.0001	0.00003
114	0.0005	0.00003
118	0.0001	0.00003
123	0.0001	0.00003
156	0.0005	0.00003
157	0.0005	0.00003
167	0.00001	0.00003
189	0.0001	0.00003

(7) 新しく提案されているTEFへの対応について

質問 WHO/IPSにより2005年に提案されているTEFへの対応は、どのようになりますか。

回答 これから検討され、今後、必要に応じて告示等の改定となる予定です。

(8) 試料の分取量について

質問 ばいじん抽出液試料を1mlとり分析することを推奨していたが、異性体により「不検出」があり、結果としては試料の分取量は少なかったのでは。また、これで感度が十分と考えたのですか。

回答 先ず、試料中の濃度がわからず、推奨しないと参加機関において困るのでは考えました。配布している試料としては、5ml入りのアンプル二本分（全体で約10ml）である。「複数回の測定が可能な量である」、「試料中の異性体濃度からほとんどの異性体（項目）が検出できる量である」、これらを考慮して、試料の分取量1mlを推奨としました。

(9) 試料中の濃度範囲の明示について

質問 ダイオキシン類分析について、試料中の濃度範囲を知らせた方が分析しやすいので、濃度範囲を知らせることができませんか。

回答 17年度のばいじん抽出液試料については、試料の分取量1mlとし（ほとんどの機関が、ほとんどの異性体を検出できる量としている）、濃度範囲は知らせていないが、分析に支障のないように配慮しました。過去にも、ばいじん試料（排出源試料）では濃度範囲としてTEQ値を示したこともありました。しかし、底質、土壌のような環境試料では濃度範囲やそれに準じた試料の分取量を示していません。

以上のような経緯から、18年度は底質試料であり、濃度範囲を示さない予定としています。ただし、汚染の程度等については、注意点として示すこととしている。

5. その他

(1) 調査結果の評価手法について

質問 日本環境測定分析協会主催の技能試験では、調査結果の評価をISO/IECガイド43-1に基づき、Zスコアによる評価をしている。この手法は、個々の参加機関の技術レベルが参加機関全体の中でどの位置にあるかが明確であるため、自己の技術レベルを評価する上で有効な手法と考えられます。今後、この手法を導入してはどうですか。

回答 この調査は、「調査目的」において「各分析機関から提出された測定データをもとに、各分析機関の評価、格付け等を行うための調査ではない」と記載しているとおり、「参加機関の評価」や「参加機関の格付け」を行うための調査ではありません。この部分が言われている「技能試験」と異なっておりますが、「試験所間比較試験」としては同様の試験です。

このような目的から、本調査ではZスコアは求めていません。

ただし、要因解析のための統計処理において、Zスコアが必要であれば、その値を求めることもあります。

なお、本調査の目的は、次の3つとなっています。①全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握する、②参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して分析技術の一層の向上を図る契機とする、③各分析法についての得失を検討して分析手法・分析技術の改善に貢献する。これらのことから、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的としています。

(2) 調査結果から自己技術レベルの把握手法について

質問

調査結果から自己技術レベルの把握は、どのようにすればよろしいでしょうか（Zスコアがなくわかりづらい）。

回答

自己技術レベルの把握としては、外れ値棄却後の平均値や中央値があり、その値に近いかどうかで把握できます（特に離れていれば、外れ値となります）。なお、Zスコアについては、自分で算出することは可能です。

Zスコアによる方法を含めて、自己技術レベルの把握例（2例）を以下に示しますので、参考としてください。

○参加機関の分析結果と参照値との差による方法

・差 = $x - \bar{X}$

ここで、 x ：参加機関の分析結果

\bar{X} ：参照値（外れ値棄却後の平均値又は中央値、または調製濃度等）

・評価

差の値の「0」からの離れが大きくなると良くない。極端に大きく離れていると、「外れ値 (Grubbs)」になります。

○Zスコア (Z得点) 法

・Zスコア (注) は、次式で算出します。

$$Z = \frac{x - \bar{X}}{S}$$

x ：参加機関の分析結果

\bar{X} ：参照値（外れ値棄却後の平均値）(注)

S ：標準偏差（外れ値棄却後の標準偏差(S.D.)) (注)

・評価

Zスコアの「0」からの離れが大きくなると良くない（離れが「2」、「3」を区切りとして、以下のように評価できます）。なお、離れが大きいと、「外れ値 (Grubbs)」になります。

$|Z| \leq 2$: 満足できる

$2 < |Z| < 3$: 疑わしい

$|Z| \geq 3$: 満足できない

(注) \bar{X} 及び S は、参加機関の結果から導かれた状況でも、参加機関の結果から導かれない状況のいずれにも用いられるものです。この方法は、極端な分析結果の影響を減らし、誤差を小さくするために、 \bar{X} 、 S の変数の推定量（特に S の値）は信頼できるものにする必要があります。ここでは、 \bar{X} としては「外れ値棄却後の平均値」、 S としては「外れ値棄却後の標準偏差」を用いることができると考えられます（「外れ値棄却後の平均値」、「外れ値棄却後の標準偏差」については、調査結果（本編）の表2-1-6～表2-6-9を参照）。

(3) 高等精度管理調査の項目の測定回数について

質問

高等精度管理調査の項目の測定回数は、原則1回となっているが、1～5回であればよいのですか（原則1回という表現はおかしい）。

回答

測定回数は1～5回としています（ご指摘のとおり「原則1回」という表現は適当ではありません）。