

1. 廃棄物（ばいじん）溶出液試料（重金属類）

1.1 カドミウム

（1）溶媒抽出法について

質問

溶媒抽出法について、今まで実施したことがなく、SOPを作成したいと思うのですが、JIS以外に操作法が載っている文献が見つからず、作成に苦慮しています。JISにはキシレン抽出と記載されていますが、酢酸ブチルを用いている機関が多いので、JIS以外で抽出法が載っている文献を紹介してください。

（2）電気加熱原子吸光法におけるグラファイトチューブとプラットホームチューブについて

質問

グラファイトチューブとプラットホームチューブで測定したときの吸光度が異なる原因がわからないので、教えてください。

（3）マトリックスの影響について

質問

平成18年度の調査（土壌）のICP発光分光分析によるCd測定においては、228.802nm以外の波長でFeによる妨害ピークがみられましたので、228.802nmでの測定値を採用しました。今回も同じ波長の結果0.0508mg/Lを報告しましたが、他の分析機関の測定結果に比べて高い値が出たことから、その原因について検討しました。

平成20年度の残りの試料を標準添加法で測定したところCd214.439nm、226.502nm、228.802nmの結果は0.041～0.042mg/Lの範囲に収まりました。Fe等の妨害ピークがなかったことが幸いしたと考えられます。また、試料と同比率のカルシウム、カリウム及びナトリウムの混合液を用意し、それらの物質の濃度を上げながら一定濃度のCd及び内標準物質の測定を行い、Cd各波長と内標準物質の発光強度の低下の関係を調べました。その結果、波長228.802nmでは内標準物質に比べ発光強度の低下の度合いが小さく、そのため内標補正の結果が高くなったものと判明しました。他の波長では発光強度の低下の度合いは内標準物質と一致しました。どうして波長によって差がでるかわかりませんので、教えてください。

また、報告書によると、外れ値棄却後のCd平均値は0.0364mg/Lとのことですが、溶媒抽出を行った場合の平均値が0.0393mg/Lであることと、試料がCd濃度0.04mg/Lになるように添加調整したものであることから、真値は0.040mg/L付近と考えられますが、いかがでしょうか。

1.2 鉛

（1）電気加熱原子吸光法におけるグラファイトチューブとプラットホームチューブについて

質問

カドミウム（2）と同じ。

1.3 砒素

(1) ICP質量分析法における前処理について

質問 コリジョン／リアクション、ICP質量分析法での砒素、セレンの前処理における注意点があれば、教えてください。

(2) ICP質量分析法における測定での留意点について

質問 コリジョン／リアクション、ICP質量分析法での砒素測定の際の留意点を教えてください。
また、併せてセレン測定の留意点も教えてください。

(3) ICP質量分析法における内標準元素について

質問 今回のような試料の場合、希釈を行っても、内標準のカウント数が大きく落ちると思います。現状では、インジウムを内標準に用いていますが、砒素と質量数が離れているため、補正に不安があります。
イットリウムは質量数が近いですが、土壌や廃棄物に含まれることがあり、適さないと思われ、理想的な内標準元素はあるのでしょうか。

(4) 水素化物発生原子吸光法における前処理について

質問 廃棄物のようにマトリックスを多量に含む試料の場合でも、予備還元時間は30分で十分でしょうか。

1.4 カルシウム

(1) 分析対象物質の選定について

質問 カルシウム分析は行ったことはなく、有害物質でないカルシウムを実施した意図を教えてください。

1.5 全般

(1) 溶出液のろ過について

質問 溶出液を作成する際、ろ紙から抜けた粒子は、どのように考えればよいですか。自然ろ過と吸引ろ過で抜ける粒子の量が違うのは、どのように考えられますか。

(2) 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法について

質問 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(昭和48年環境庁告示第13号)における砒素等ではJIS K 0102(1998)の規定となっており、現行のJIS K 0102(2008)は使用できないこととなります。例えば、砒素では予備還元剤が臭化カリウム(2008ではよう化カリウム)であったり、ICP質量分析法が入っていなかったり、異なる部分が多いです。

2. 廃棄物(下水汚泥)試料(重金属類)

2.1 クロム

(1) 加熱分解時のロスについて

質問 炭酸ナトリウム融解法で灰化後、「硫酸白煙がほとんど生じなくなるまで加熱する」とクロムのロスがあると思われた。他機関ではどのようなようであったか、教えてほしい。

(2) 測定波長別による結果の違いについて

質問 波長（ICP発光分光分析法）が数種類ある中で、波長別の結果に違いがありましたか。

(3) 硫酸・過塩素酸の前処理によるクロムへの影響について

質問 過塩素酸を使用すると塩化クロミルとなって損失するといわれていますが、今回の前処理別での湿式分解法中で、過塩素酸の有無による測定値の違いはありましたか。

(4) アルカリ融解・中和後に使用する硫酸濃度について

質問 底質調査方法では、アルカリ融解後に中和して、硫酸2~3mLになるように硫酸(1+2)を加えてジフェニルカルバジド吸光硬度法で測定する。JIS K 0102では、硫酸(1+9)を使用している。使用する硫酸濃度は硫酸(1+2)と硫酸(1+9)と異なり、結果も異なりましたが、どうしてでしょうか。

(5) アルカリ融解に使用するるつぼについて

質問 底質調査方法では、アルカリ融解（過酸化ナトリウム融解）にはニッケルるつぼの他、鉄、アルミナ、ジルコニア製のるつぼが使用できるとしているが、るつぼの種類により空試験値は異なるのでしょうか。

2.2 ほう素

(1) ICP発光分光分析法について

質問 前処理（溶融）後は塩酸による溶解をしていると思われるが、その溶液をICPで測定して、トーチ、ネブライザーなどに塩分等の影響はないですか。
測定によるほう素の汚染はないですか（付着して残存しませんか）。

2.3 全般

(1) 平成13年底質調査方法の取扱いについて

質問 今回の下水汚泥試料の分析方法に用いられている「平成13年底質調査方法」について、昭和63年環水管127号「改訂底質調査方法」と同様に公定法とみなしてよいか、教えてください。

(2) 汚泥試料の前処理の方法について

質問 クロム及びほう素分析におけるアルカリ融解法での汚染の予防策があれば、具体的に教えてください。

3.1 有機スズ化合物：TBT、TPT

(1) 誘導体化試薬の開封後の使用可能期間と保管方法について

質問

誘導体化試薬（テトラエチルホウ酸ナトリウム）は、開封すると黄変し、空気中の水分により直ちに発熱する。試薬の販売単位が1 g（和光純薬工業（株））、使用量が1回0.2gのため、どうしても保管が必要であり、当所では出来るだけ手早く必要量を採取し、直ちに窒素ガスで試薬瓶中の空気を置換して蓋を閉め、さらにシリカゲル入りのポリ容器中に試薬瓶ごと保管しているが、どの程度使用可能なのか、知見があれば教えてください。

(2) サンプルスパイク標準原液及びシリンジスパイク標準原液の保存液の活用について

質問

サンプルスパイク標準原液（※1）及びシリンジスパイク標準原液（※2）のd体は、かなり高価であり、当所では標準原液を冷凍保存（-20℃）して使用している。感度が落ちてくれば、添加量を増やして対応することとしているが、他の検査機関ではどのようにされているのか情報をいただきたい。

また、この方法で問題点があれば、教えてください。

※1 塩化トリブチルスズ-d27 100 μg/mL 溶媒：ヘキサン

塩化トリフェニルスズ-d15 100 μg/mL 溶媒：ヘキサン

※2 テトラブチルスズ-d36 100 μg/mL 溶媒：ヘキサン

テトラフェニルスズ-d20 100 μg/mL 溶媒：トルエン

3.2 有機塩素化合物：p,p'-DDE、p,p'-DDD

(1) 農業分析でのマトリックス効果対策について

質問

マトリックス効果の対策法、行った機関数、行っていない機関数との結果の差等、教えてほしい。

4. 廃棄物（ばいじん）試料（ダイオキシン類）

(1) OCDDとOCDFの結果の分布について

質問

OCDDとOCDFの結果が正規分布になっていない（2つの山がある）が、その理由として考えられることはなにかですか。

(2) OCDDとOCDFの回収率について

質問

OCDDとOCDFの回収率が期待したほど確保できなかったのですが、どこに原因があるのか教えてください。

(3) ブランク値について

質問

ブランク値のヒストグラムを示してください。

(4) 評価方法について

質問

使用GCカラムによりピークの重なりが生じる異性体のついての報告は、GCカラムごとに行っています。評価についても、カラムごとに行う予定はありますか。

(5) 今年度(21年度)の試料について

質問 今年度(21年度)の追跡調査の試料は、どのようになりますか。

(6) クリーンアップスパイクの添加箇所について

質問 クリーンアップスパイクの添加は、どの位置(抽出前か後か)ですべきですか。
また、灰試料では塩酸処理後に添加しているが(灰への添加でないが)、どうでしょうか(塩酸処理を行っている室はケミカルハザードとなっていないため、灰に添加していない)

(7) ばいじん試料での抽出について

質問 ばいじん試料等では活性炭の入った試料もあり、どうすればよいですか。

平成20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. 廃棄物(ばいじん)溶出液試料(重金属類)

1.1 カドミウム

(1) 溶媒抽出法について

質問 溶媒抽出法について、今まで実施したことがなく、SOPを作成したいと思うのですが、JIS以外に操作法が載っている文献が見つからず、作成に苦慮しています。
JISにはキシレン抽出と記載されていますが、酢酸ブチルを用いている機関が多いので、JIS以外で抽出法が載っている文献を紹介してください。

回答 JIS K 0102「工場排水試験方法」(JIS)には、ICP発光分光分析法での準備操作にキシレン抽出法が記載されていますが、JISのフレイム原子吸光法での準備操作に酢酸ブチル抽出法が記載されています。

今回の試料では、酢酸ブチル抽出とキシレン抽出の結果に差はありませんでした。

JIS以外で酢酸ブチル抽出法が載っている文献としては、「底質調査方法」(環境省)や「河川水質試験方法(案)1997年版」(建設省)などであり、JISと同様の抽出法が記載されていますので、参考になさると良いと思います。

(2) 電気加熱原子吸光法におけるグラファイトチューブとプラットホームチューブについて

質問 グラファイトチューブとプラットホームチューブで測定したときの吸光度が異なる原因がわからないので、教えてください。

回答 基本的にはチューブが加熱され、試料が原子化される際の温度分布の違いです。チューブは壁面から加熱されますが、通常のグラファイトチューブでは、試料はチューブの壁面に接していますので、チューブが加熱されると同時に試料も加熱され原子化されます。ところが、この際、チューブの中心部はチューブの壁面に比べ温度が低いため、原子化されたものが共存成分と再結合等を起こす可能性があります。プラットホームチューブでは、試料はチューブ中のプラットホーム上にあり、チューブの壁面には直接接しておらず、チューブ壁面が加熱されその輻射熱でチューブ内全体が原子化温度になってから原子化されるため、共存成分との再結合等を起こしにくいとされています。したがって、通常のグラファイトチューブに比べ感度が上がり、共存成分の影響を受けにくくなることから、高マトリックス試料の分析に有効とされています。

(3) マトリックスの影響について

質問

平成18年度の調査（土壌）のICP発光分光分析によるCd測定においては、228.802nm以外の波長でFeによる妨害ピークがみられましたので、228.802nmでの測定値を採用しました。今回同じ波長の結果0.0508mg/Lを報告しましたが、他の分析機関の測定結果に比べて高い値が出たことから、その原因について検討しました。

平成20年度の残りの試料を標準添加法で測定したところCd214.439nm、226.502nm、228.802nmの結果は0.041～0.042mg/Lの範囲に収まりました。Fe等の妨害ピークがなかったことが幸いしたと考えられます。また、試料と同比率のカルシウム、カリウム及びナトリウムの混合液を用意し、それらの物質の濃度を上げながら一定濃度のCd及び内標準物質の測定を行い、Cd各波長と内標準物質の発光強度の低下の関係を調べました。その結果、波長228.802nmでは内標準物質に比べ発光強度の低下の度合いが小さく、そのため内標補正の結果が高くなったものと判明しました。他の波長では発光強度の低下の度合いは内標準物質と一致しました。どうして波長によって差がでるのかわかりませんので、教えてください。

また、報告書によると、外れ値棄却後のCd平均値は0.0364mg/Lとのことですが、溶媒抽出を行った場合の平均値が0.0393mg/Lであることと、試料がCd濃度0.04mg/Lになるように添加調整したものであることから、真値は0.040mg/L付近と考えられますが、いかがでしょうか。

回答

内標準法による効果は、マトリックスにより、溶液の粘性等が変化し、ネブライザーによる霧の発生や、プラズマ内への導入効率が変化すること（いわゆる物理干渉）による影響を抑制することにあります。しかしながら、マトリックスによる影響はこれら以外に、元素のイオン化効率の変化による発光強度の変化（イオン化干渉）などがあり、これらの影響は、元素及び波長により異なるため、質問にあるような波長により差が出る原因となり、内標準法では取り除けません。イオン化干渉の補正では、発光線が原子線であるか、イオン線であるかが重要で、分析対象元素と内標準元素の発光線は同じ種類であることが必要です。また、マトリックス濃度が低い場合には影響による差が問題にならなくても、濃度が高くなるにつれて影響がより強くなり、明確な差になって現れるといったことも考えられます。したがって、内標準法を使う場合には、質問にあるような試験を行い、内標準物質及びその測定波長と、目的元素及びその測定波長において、マトリックスからの影響の度合いが同じであることを確認しておくことは重要です。特に、今回の試料のようにマトリックスと目的元素であるカドミウムの濃度差が非常に大きい場合、マトリックスからの影響が極めて大きいこと、また、希釈倍率を大きくした場合、検出限界に近くなり、バックグラウンドの影響も大きくなることから、内標準法で補正できる限界を超える可能性が高く、内標準法のみでは問題のある結果になっています。ICP発光分光分析法による分析結果で、溶媒抽出を行わない内標準法の場合、平均値が214.4nm（33機関）は0.0340mg/L、226.5nm（10機関）は0.0356mg/L、228.8nm（11機関）は0.0451mg/Lと、228.8nm（Cd（I）、原子線）では高い値になり、他の2波長（Cd（II）、イオン線）では低い値になっています。これは、マトリックス元素がイオン化されてICPの電子密度が上がり、電子とCdイオンとの再結合が起こりやすくなって、Cdは原子で存在する割合が上昇し、その結果、原子線の強度が強くなったことを反映しています。質問された機関では内標準物質としてYbが使われていましたが、大部分はYが使われていました。Ybは他に226.5nmで1例あり結果は0.0398mg/L、また、228.8nmでは他にTlが1例あり0.0403mg/Lという結果が報告されています（その他は、214.4nmでIn 2機関0.037mg/L程度、Be 1機関0.038mg/L程度が報告されています）。Y以外の例は少ないですが、Cdの測定波長により（Cd（I）かCd（II）により）結果に違いが見られます。

真値については、添加量に対し、ばいじん試料から出てきた量によるプラスや、カドミウムの添加後のろ過によるマイナス等も考えられますが、溶媒抽出等の結果から見て、ご指摘の通り添加量と同じ0.040mg/L付近と考えられます。

1.2 鉛

- (1) 電気加熱原子吸光法におけるグラフアイトチューブとプラットホームチューブについて

質問 カドミウム（2）と同じ。

回答 カドミウム（2）と同じ。

1.3 砒素

- (1) ICP質量分析法における前処理について

質問 コリジョン/リアクション、ICP質量分析法での砒素、セレンの前処理における注意点があれば、教えてください。

回答 コリジョン/リアクションセルを用いると、多原子イオン（分子イオン）の干渉を低減することができるため、 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ による ^{76}As 、 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ や $^{36}\text{Ar}^{40}\text{ArH}$ による ^{78}Se 、 $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ による ^{76}Se 、 $^{40}\text{Ar}_2$ や $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ による ^{76}Se への干渉などを低減するのに効果的です。しかし、完全にゼロにすることができませんので、AsやSeを分析するときには、できるだけClやSを含む酸、すなわちHCl、HClO₄、H₂SO₄などを使用しないようにすべきです。

(2) ICP質量分析法における測定での留意点について

質問 コリジョン/リアクション、ICP質量分析法での砒素測定の際の留意点を教えてください。
また、併せてセレン測定の際の留意点も教えてください。

回答 前処理に関しては、上記(1)のとおりです。前処理でClやSを含む酸を使用しない場合でも、海水のように試料の塩濃度が高いと、干渉成分は存在しますので、コリジョン/リアクションセルを用いた場合でも、補正式を用いてスペクトル干渉を補正する方法は有効です。なお、コリジョン/リアクションセルはスペクトル干渉の低減には有効ですが、非スペクトル干渉を補正することはできませんので、塩濃度が高い場合は内標準法も併用して、非スペクトル干渉を補正することが必要です。

(3) ICP質量分析法における内標準元素について

質問 今回のような試料の場合、希釈を行っても、内標準のカウント数が大きく落ちると思います。現状では、インジウムを内標準に用いていますが、砒素と質量数が離れているため、補正に不安があります。
イットリウムは質量数が近いですが、土壌や廃棄物に含まれることがあり、適さないと思われ、理想的な内標準元素はあるのでしょうか。

回答 ご指摘のようにICP質量分析法では、空間電荷（スペースチャージ）効果によるマトリックス干渉が大きい割合を占めるので、これを補正するための内標準元素としては、質量数が近いことと、元の試料中に存在しないことが必要です。しかし、試料の多様性もあり、Asに対してこの両条件を満たす最適な元素が定まっているわけではありません。今回の調査で用いられた内標準元素は、分かっている範囲でCoが1件、Gaが14件、Geが3件、Teが1件でしたが、件数が少ないため、統計的にどの元素が最も優れていたと結論することはできませんでした。内標準元素を選択する場合には、まず試料の半定量分析を行って、存在量が少ない、スペクトル干渉が少ない、質量数が近いといった条件を満たすものを選んでいく必要があります。

(4) 水素化物発生原子吸光法における前処理について

質問 廃棄物のようにマトリックスを多量に含む試料の場合でも、予備還元時間は30分で十分でしょうか。

回答 今回の調査で還元時間のデータはとっていませんので、厳密には還元時間の影響は分かりません。しかし、水素化物発生法を用いた場合とICP質量分析法による方法では、分析値の平均値に大きな差はありませんでしたし、水素化物発生法では多くの機関がJIS K 0102のとおり30分間の還元時間をとっていると推察されることから、30分の還元時間で十分であったと考えられます。

1.4 カルシウム

(1) 分析対象物質の選定について

質問

カルシウム分析は行ったことはなく、有害物質でないカルシウムを実施した意図を教えてください。

回答

CdやAs等のように低濃度成分（有害物質等）の分析精度管理については、これまでも多くの検討がなされています。

高濃度成分の分析には、低濃度分析の場合とは異なる分析上の問題があり、例えば、検量線の直線領域で測定がなされているか等、それらの問題点を把握して、今後の精度管理に活かすためです。また、低濃度成分の分析においては、高濃度成分の妨害等があり（場合によっては除去することもあり）、その濃度把握の重要なことも多いです。

1.5 全般

(1) 溶出液のろ過について

質問

溶出液を作成する際、ろ紙から抜けた粒子は、どのように考えればよいですか。自然ろ過と吸引ろ過で抜ける粒子の量が違うのは、どのように考えられますか。

回答

溶出試験では、ろ紙（1 μmのGFP）によるろ過、または遠心分離も合わせて、溶出液を調製することとなっています。細かな粒子を含む試料では、ろ紙を抜ける粒子もあり、懸濁物のない透明な溶液とならないことがあります。ろ過の方法（自然ろ過と吸引ろ過）やろ過の時間、遠心分離を併用するか否か等の各種条件で、抜ける粒子の量が異なることがあり、この粒子の量が分析結果に影響することがあります。公定法ではこのような溶出操作の条件が規定されていないため、これは、溶出試験での結果のばらつきの原因の一つと考えられます。

ただし、抜けた粒子は、前処理によって溶かされ（全部ないしは一部分）、測定されます。今回の溶出液試料中の鉛の結果は、その一例になると思いますが、前処理をどのような方法で行っても（酸の種類の違いや前処理なしでも）明確な違いはなく、同様に測定されていました。

なお、溶出試験操作によるばらつきについては、平成21年度では溶出操作も含めたばいじん試料の重金属類の調査を実施します。この調査では、各種の溶出条件を記録していただき、分析結果に影響する操作（条件）が分かればと考えています。

(2) 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法について

質問

「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和48年環境庁告示第13号）における砒素等ではJIS K 0102(1998)の規定となっており、現行のJIS K 0102(2008)は使用できないこととなります。例えば、砒素では予備還元剤が臭化カリウム（2008ではよう化カリウム）であったり、ICP質量分析法が入っていなかったり、異なる部分が多いです。

回答

JIS K 0102(2008)が使用できるようにした方がよい。

2. 廃棄物（下水汚泥）試料（重金属類）

2.1 クロム

(1) 加熱分解時のロスについて

質問

炭酸ナトリウム融解法で灰化後、「硫酸白煙がほとんど生じなくなるまで加熱する」とクロムのロスがあると思われた。他機関ではどのようなようであったか、教えてほしい。

回答

硫酸白煙がほとんど生じなくなるまで加熱するのは、炭酸ナトリウム融解前です。いずれにしてもこの過程でクロムがロスするということは聞いたことがありません。今回他の機関からもそのようなコメントはありませんでした。

(2) 測定波長別による結果の違いについて

質問

波長（ICP発光分光分析法）が数種類ある中で、波長別の結果に違いがありましたか。

回答

ICP発光分光分析法の波長について解析し、結果を表に示します。波長としては、主として205.552nm、206.149nm、206.158nm、267.7nm、267.716nm、283.563nmの6つを使用していました。前処理が同じであれば、平均値に差はないため、波長による分析結果の違いはなかったと考えられます。ただし、前処理によっては結果に違いがみられています（例えば、同じ267.716nmでも、前処理によっては結果に違いがみられています）。

測定波長に関する解析（クロム：ICP発光分光分析法）

前処理方法と波長(nm)	回答数	平均値(mg/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
1. アルカリ融解 205.552	11	43.0	9.30	21.6
2. 同 267.7	2	45.5	-	-
3. 同 267.716	18	46.2	9.27	20.1
4. 酸分解 205.552	14	38.9	7.80	20.0
5. 同 206.149	13	38.2	7.78	20.3
6. 同 206.158	4	37.5	7.26	19.4
7. 同 267.7	10	39.4	4.98	12.7
8. 同 267.716	79	38.1	6.75	17.7
9. 同 283.563	3	37.0	7.57	20.5

注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に認められる（両側危険率5%）。

平均値：1と8、3と4、3と5、3と7、3と8

(3) 硫酸・過塩素酸の前処理によるクロムへの影響について

質問

過塩素酸を使用すると塩化クロミルとなって損失するといわれていますが、今回の前処理別での湿式分解法中で、過塩素酸の有無による測定値の違いはありましたか。

回答 酸分解による前処理としては、推奨方法では湿式分解法と圧力容器法としています。湿式分解法は、ビーカーで硝酸、過塩素酸、ふっ化水素酸を用いています。圧力容器法は、硝酸、ふっ化水素酸を用いています。

表の過塩素酸を使用している酸分解（湿式分解）と 過塩素酸を使用していない酸分解（圧力容器）の結果を比べますと、平均値に違いはなく、過塩素酸の有無による測定値の違いはなかった（クロムの損失はなかった）と考えられます。ただし、室間精度は圧力容器の方が良くなっていました。

分析方法に関する解析（前処理方法：クロム）

前処理方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 炭酸ナトリウム融解	74	44.9	6.95	15.5
2. 過酸化ナトリウム融解	23	43.8	7.14	16.3
3. 酸分解（湿式分解）	127	38.4	8.55	22.3
4. 酸分解（圧力容器）	76	38.7	6.15	15.9

注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に認められる（両側危険率5%）。

平均値：1と3、1と4、2と3、2と4

精度：3と4

塩化クロミルは沸点が低い（117℃）ので、分解過程で生成すればおそらく容易に揮散すると思われませんが、環境実試料の酸分解の際、塩化クロミルの揮散によってクロムの損失が起こった例は聞きませんし、このデータからもおそらく塩化クロミルはほとんど生成されないものと推定されます。

(4) アルカリ融解・中和後に使用する硫酸濃度について

質問

底質調査方法では、アルカリ融解後に中和して、硫酸2～3mLになるように硫酸(1+2)を加えてジフェニルカルバジド吸光硬度法で測定する。JIS K 0102では、硫酸(1+9)を使用している。使用する硫酸濃度は硫酸(1+2)と硫酸(1+9)と異なり、結果も異なりましたが、どうしてでしょうか。

回答

硫酸濃度によって溶けやすさが異なることも考えられるが、その後には硫酸を加えて煮沸しており、硫酸濃度で結果が異なっている理由はわからない。

(5) アルカリ融解に使用するるつぼについて

質問

底質調査方法では、アルカリ融解（過酸化ナトリウム融解）にはニッケルるつぼの他、鉄、アルミナ、ジルコニア製のるつぼが使用できるとしているが、るつぼの種類により空試験値は異ならないですか。

回答

るつぼの種類により空試験値が異なる可能性があります。事前に空試験値を測定し、空試験値の小さいるつぼの種類・ロットを使用することが望ましいです。ただし、鉄、アルミナ、ジルコニアは試験していないため、どれがよいか（空試験値が小さいか）不明です。

2.2 ほう素

(1) ICP発光分光分析法について

質問

前処理（溶融）後は塩酸による溶解をしていると思われるが、その溶液をICPで測定して、トーチ、ネブライザーなどに塩分等の影響はないですか。
測定によるほう素の汚染はないですか（付着して残存しませんか）。

回答 平成13年底質調査法によると、炭酸ナトリウム融解後は、塩酸による溶解ではなく、温水抽出をします。しかし、いずれにせよ検液の塩類濃度は高くなり、トーチやネブライザーに付着などの影響があり得るので、ほう素の感度がとれる範囲でなるべく希釈して検液とすること、必要に応じて掃除をすることなどが重要です。ただし、ほう素の融解サンプルを多数分析した経験がありますが、このような問題が起こったことはなかったことも申し添えます。

ICPやICPMSでほう素のメモリー効果は有名です。これは試料や標準液中のほう素がネブライザーやスプレーチャンバー、トーチなどに残留することが原因です。あまり濃度の高い標準液を導入しないこと、サンプル間は酸でよく洗浄し、バックグラウンドまで落ちたことを確認してから次のサンプルにはいること、等に気を付ける必要があります。

2.3 全般

(1) 平成13年底質調査方法の取扱いについて

質問 今回の下水汚泥試料の分析方法に用いられている「平成13年底質調査方法」について、昭和63年環水管127号「改訂底質調査方法」と同様に公定法とみなしてよいか、教えてください。

回答 底質調査方法は環境基準がないため、環境基準を判断するための方法、いわゆる「公定法」とは異なる扱いです。

昭和63年の通達でも通常の底質調査における分析方法等を定めたもので、状況に応じて必要な変更を行うことを許容しております。

平成13年のものは、63年の参考資料的な扱いで使用していただいても構いません。ただし、PCBと水銀の暫定除去基準に係る調査につきましては、昭和63年をご使用下さい。

(2) 汚泥試料の前処理の方法について

質問 クロム及びほう素分析におけるアルカリ融解法での汚染の予防策があれば、具体的に教えてください。

回答 融解法での汚染の原因として、①融剤、②るつぼ、③雰囲気、の3つがあります。①はなるべく良質な高純度試薬を融剤として使用することしかありません。ICP発光分析やICP質量分析による元素分析用融剤として用いることを前提とした試薬も市販されていますので、お試してください。②るつぼは、使用前にスポンジなどでよく洗浄し付着物を除去した後、融解に使用する融剤を入れて融解時と同じ温度まで加熱し、融剤を捨て、るつぼ内面をきれいにしてください。その後、酸に浸けられるるつぼであれば、薄い塩酸などに浸けたまま保存し、浸けられない素材であれば、精製水でゆすいだ後、ポリ袋などに2重3重に入れて保管してください。③雰囲気からの汚染はコントロールが困難です。なるべく清浄な実験室で操作する以外の方法はないようです。卓上型の簡易クリーンブースを用いて融解操作をするのもよいかも知れません。

3.1 有機スズ化合物：TBT、TPT

(1) 誘導体化試薬の開封後の使用可能期間と保管方法について

質問

誘導体化試薬（テトラエチルホウ酸ナトリウム）は、開封すると黄変し、空気中の水分により直ちに発熱する。試薬の販売単位が1 g（和光純薬工業（株））、使用量が1回0.2gのため、どうしても保管が必要であり、当所では出来るだけ手早く必要量を採取し、直ちに窒素ガスで試薬瓶中の空気を置換して蓋を閉め、さらにシリカゲル入りのポリ容器中に試薬瓶ごと保管しているが、どの程度使用可能なのか、知見があれば教えてください。

回答

今回の調査において、留意点等について「誘導体化試薬が開封後どのくらいの期間使用可能か疑問である」と記載している機関がありました。「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」（平成14年3月）には、テトラエチルホウ酸ナトリウムの保存に関して、「試薬瓶をチャック付きビニール袋に入れて冷凍保存することにより黄変を抑えることができる。」としていますが、どの程度の期間まで保存可能かについての記述はありません。ご質問のように不活性ガスを入れて密栓し、乾燥剤を入れたポリ容器等に入れた上で、マニュアルの通りに冷凍保存すれば、かなりの期間保存可能であると思われませんが、具体的な保存期間についての知見は持っていません。もともと誘導体化反応に使用するような反応性を有する試薬ですから、十分な管理下での保存が必要と思われる。保存試薬を使用する場合には、添加回収実験等により試薬の有効性を確認した上で使用すべきであると考えます。

(2) サンプルスパイク標準原液及びシリンジスパイク標準原液の保存液の活用について

質問

サンプルスパイク標準原液（※1）及びシリンジスパイク標準原液（※2）のd体は、かなり高価であり、当所では標準原液を冷凍保存（-20℃）して使用している。感度が落ちてくれば、添加量を増やして対応することとしているが、他の検査機関ではどのようにされているのか情報をいただきたい。

また、この方法で問題点があれば、教えてください。

※1 塩化トリブチルスズ-d27 100 μ g/mL 溶媒：ヘキサン

塩化トリフェニルスズ-d15 100 μ g/mL 溶媒：ヘキサン

※2 テトラブチルスズ-d36 100 μ g/mL 溶媒：ヘキサン

テトラフェニルスズ-d20 100 μ g/mL 溶媒：トルエン

回答

サンプルスパイクおよびシリンジスパイクの使用目的は、環境試料からの抽出、濃縮、精製などの前処理操作全体での回収率補正（サンプルスパイク）と、GC/MS測定時の注入量補正（シリンジスパイク）です。この目的のために使用する物質の必要な要素としては、前処理や測定操作中に安定に存在すること、さらにサンプルスパイクでは、前処理操作での挙動（分配、吸着、溶解など）が目的物質と同様であることが必須条件となります。保存して使用する場合、これらの必須条件をクリアできるかどうかが問題となります。

「感度が落ちる」とありますが、その原因は何でしょうか。分解や変質によるのであれば、操作中の安定性や目的物質との類似性が保たれるかどうかが問題になると思われます。また、分解生成物由来のピークが測定を妨害することも考えられます。「感度が落ちた」物質を使用するのであれば、最低限でもこれらの点を空試験などで評価しておく必要があります。

なお、今回の調査において、留意点等について「シリンジスパイク及びサンプルスパイク標準原液は1年前に作成し保存したものを使用した」、「サンプルスパイクのアセトン溶液は使用時調製した」と記載している機関がありました。保存可能な期間や保存によるピーク強度の低下について具体的な報告はありませんでした。

3.2 有機塩素化合物：p,p'-DDE、p,p'-DDD

(1) 農薬分析でのマトリックス効果対策について

質問

マトリックス効果の対策法、行った機関数、行っていない機関数との結果の差等、教えてほしい。

回答

環境分野で行われているガスクロマトグラフィーにおけるマトリックス効果の対策法としては、1) 徹底的なクリーンアップ、2) 安定同位体希釈法、3) PEG等の添加、4) 内部標準法、5) 標準添加法、6) インサートの不活性化（起爆注入やシラン処理）などを挙げることができます。

今回の調査ではマトリックス効果の対策を実施したか、否かについては聞いていないため、機関数は不明です。ただし、計算式等から安定同位体希釈法を採用した機関が1機関、留意点としてPEGを添加したことを記載した機関が2機関ありました。他には、徹底的なクリーンアップとして、シリカゲルカラム処理（4機関）が該当するかもしれません。内部標準法は多くの機関が採用していましたが、マトリックス効果に配慮して内部標準物質の選択を行ったかは不明です。結果に関しては、1)、2) および3) の対策法に該当すると思われる機関について検討しましたが、機関数が少ないために他の機関と明確な差はみられませんでした。

4. 廃棄物（ばいじん）試料（ダイオキシン類）

(1) OCDDとOCDFの結果の分布について

質問

OCDDとOCDFの結果が正規分布になっていない（2つの山がある）が、その理由として考えられることはなにですか。

回答 今回のOCDDとOCDFの結果は、正規分布にならず、両化合物とも相対値が1.1～1.3の範囲の回答が多く報告されています。OCDDとOCDFの平均値は、それぞれ4.46ng/gおよび0.258ng/gです。それに対して、OCDDとOCDFの空試験値は、最大値で1.0ng/gと0.35ng/gとなっており、今回の空試験値は測定値に対して大きな割合を示めすことが推測されます。したがって、空試験値の影響により測定値が大きい傾向を示す結果となったことと考えられます。

また、空試験値を測定値から引いて算出すると、空試験値が過剰評価されていた場合には、逆に低く報告されることとなり、その結果、相対値が0.5程度の回答が増え、2つの山があるような分布になったものと考えられます。

(2) OCDDとOCDFの回収率について

質問 OCDDとOCDFの回収率が期待したほど確保できなかったのですが、どこに原因があるのか教えてください。

回答 今回、質問された方の回収率は、TeCDD～HpCDDが78～89%であるのに比べ、OCDDは51%です。また、TeCDF～HpCDFとOCDFについても同様の傾向にあります。しかし、OCDDが50%台の回収率を報告している回答は7機関で多くありません。質問者の回収率を詳しく検討すると、OCDDについてHpCDDの回収率が低いという傾向を示し、高塩素体ほど損失が大きい傾向にあります。

以上のような傾向から、OCDDとOCDFのような高塩素化体の損失が大きい原因としては、カラムクロマトグラフにおける溶出不足が考えられます。例えば、積層シリカゲルカラムにおける溶出溶媒のヘキサン容量が不足しているケースや、あるいは、活性炭シリカゲルカラムやアルミナカラムからの溶出が不十分である場合です。

(3) ブランク値について

質問 ブランク値のヒストグラムを示してください。

回答 操作ブランク（空試験値）については、資料編458ページに平均値、中央値等を記載しています。この表は、空試験値として回答のあったもの（検出されて数値として記入されていたもの）をまとめており、濃度の算出に用いられた数値と考えられます。

この表中で回答数が10を超える5項目（1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、OCDD、3,3',4,4'-TeCB(#77)、2,3',4,4',5-PeCB(#118)、2,3,3',4,4'-PeCB(#105)）について、ヒストグラムを作成します。

2,3,3',4,4'-PeCB(#105)を除き、中央値付近の値（中央値の0.75～2.5倍の値）が多くなっています。2,3,3',4,4'-PeCB(#105)については、中央値より小さい値（中央値の0.25～0.75倍の値）が多くなっています。全体的には、中央値の1/10～10程度の値が多いですが、100倍程度の値（PCDDs及びPCDFs）もみられます。

空試験値（PCDDs及びPCDFs）（公定法による抽出）

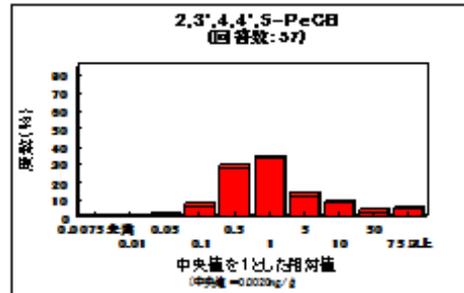
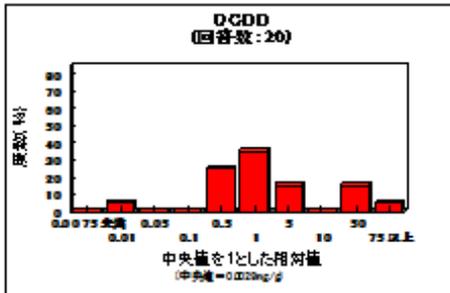
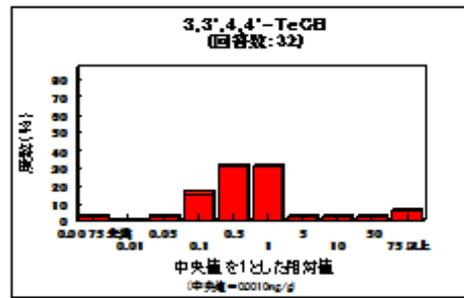
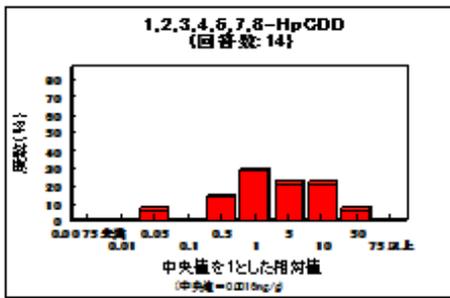
区分	分析項目	回答数	平均値 (ng/g)	最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
P C D D s 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	3	0.00016	0.000036	0.0004	0.000045
	1,2,3,7,8-PeCDD	3	0.0011	0.000053	0.0027	0.0005
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	3	0.0014	0.000034	0.0023	0.0019
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	4	0.0032	0.000087	0.0090	0.0018
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	5	0.0017	0.00014	0.0049	0.0010
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	14	0.020	0.00004	0.20	0.0016
OCDD	20	0.062	0.000015	1.0	0.0028	
P C D F s 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	7	0.0014	0.000085	0.0039	0.0010
	1,2,3,7,8-PeCDF	6	0.0025	0.000036	0.012	0.00075
	2,3,4,7,8-PeCDF	6	0.0038	0.000082	0.011	0.0014
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	4	0.0038	0.000094	0.012	0.0015
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	6	0.0027	0.00013	0.013	0.00047
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2	0.0019	0.00022	0.0036	0.0019
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	7	0.0058	0.00018	0.019	0.0019
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9	0.032	0.00010	0.20	0.0020
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7	0.0012	0.000091	0.0045	0.00070
	OCDF	10	0.040	0.00023	0.35	0.0045

(注) 空試験値が検出され、数値として記入されているものを対象としている。

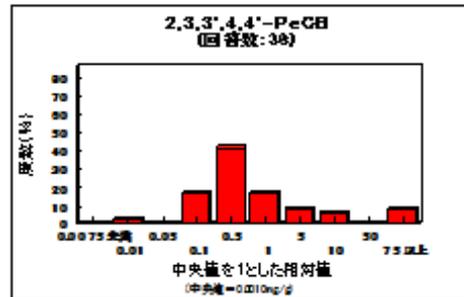
空試験値（DL-PCB）（公定法による抽出）

区分	分析項目	回答数	平均値 (ng/g)	最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
ノ ン オ ル ト	3,4,4',5-TeCB	4	0.0072	0.000045	0.026	0.0013
	3,3',4,4'-TeCB	32	0.026	0.000005	0.38	0.0010
	3,3',4,4',5-PeCB	4	0.0010	0.00011	0.0030	0.00045
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	1	0.000019	0.000019	0.000019	0.000019
モ ノ オ ル ト	2',3,4,4',5-PeCB	3	0.0015	0.000012	0.0038	0.0007
	2,3',4,4',5-PeCB	57	0.074	0.00011	2.9	0.0020
	2,3,3',4,4'-PeCB	36	0.041	0.000026	0.92	0.0010
	2,3,4,4',5-PeCB	5	0.0025	0.000018	0.0085	0.0012
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	6	0.0028	0.000069	0.012	0.00063
	2,3,3',4,4',5-HxCB	10	0.035	0.00015	0.16	0.00095
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	5	0.0020	0.000029	0.0071	0.00040
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	3	0.0016	0.000033	0.0045	0.00039	

(注) 空試験値が検出され、数値として記入されているものを対象としている。



↑
PCDDs 及び PCDFs
 (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD)



DL-PCB ↑
 (3,3',4,4'-TeCB (#77), 2,3',4,4',5-PeCB (#118), 2,3,3',4,4'-PeCB (#105))

(4) 評価方法について

質問

使用GCカラムによりピークの重なりが生じる異性体のついで報告は、GCカラムごとに行っています。評価についても、カラムごとに行う予定はありますか。

回答

本編133～134ページでは、各異性体について、「単独で定量できているか」また、「それはカラムの種類に関連するか」を解析しています。資料編157～163ページでは、「各異性体の分離定量状況」に加え、「異性体濃度に関するカラム別解析」を行っています。「異性体濃度に関するカラム別解析」では、各異性体について、使用されたカラムごとに、回答数、平均値、空間精度、外れ値の回答数を分類し、評価しています。

なお、その主な内容については、この説明会において「異性体濃度に関する解析」として、いくつかのスライドで説明させていただいたものになっています。

(5) 今年度(21年度)の試料について

質問

今年度(21年度)の追跡調査の試料は、どのようになりますか。

回答

昨年度の参加機関の平均値は1.1ng-TEQ/g(基準値3ng-TEQ/gレベル)であり、空間精度(CV)は9.0%と良好な結果であったため、低濃度となる予定です(過去の調査では、低濃度での精度は良好でなかった)。

(6) クリーンアップスパイクの添加箇所について

質問

クリーンアップスパイクの添加は、どの位置（抽出前か後か）ですべきですか。
また、灰試料では塩酸処理後に添加しているが（灰への添加でないが）、どうでしょうか（塩酸処理を行っている室はケミカルハザードとなっていないため、灰に添加していない）

回答 クリーンアップスパイクの添加は抽出前の添加が前提であり、抽出前に添加して、前処理での抽出も考慮すべきです。

抽出前としても、灰に直接添加すべきです。

ケミカルハザード室（管理区域）等の事情により、塩酸処理後に添加する場合には、塩酸処理でのロスがないことを予備試験等により事前に確認しておく必要が考えられます。

（7）ばいじん試料での抽出について**質問**

ばいじん試料等では活性炭の入った試料もあり、どうすればよいですか。

回答 活性炭が入っていることにより抽出しにくくても、抽出に工夫し、抽出できる方法とします。例えば、抽出時間を長くする、抽出溶媒の量を多くする、などの工夫を行い、抽出できる方法としてください。