

1. 土壌試料（重金属類の分析）

1. 1 鉛及び銅

（1）原子吸光分析でのバックグラウンド補正について

質問

金属分析でSR補正の実施機関は、鉛が2回答、銅が1回答と少ない。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。

（2）分析方法について

質問

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。

（3）ICP発光分光分析法を適用する場合の前処理の必要性について

質問

土壌試料の鉛・銅（・カルシウム）のICP発光分光分析について、前処理せずに測定してよいですか。前処理する判断はありますか。

1. 2 ふっ素

（1）ふっ素の蒸留について

質問

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はありますか。

（2）ふっ素の蒸留について

質問

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。

（3）妨害の除去方法について

質問

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。

（4）分析値が高く出た要因について

質問 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)

(5) 塩化物イオンの影響について

質問 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ク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。

(6) 分解・水蒸気蒸留の温度制御等について

質問 以下の事項について教えてください。

○分解・水蒸気蒸留工程における温度制御が分析結果に与える影響

分解・水蒸気蒸留工程における蒸留温度が低いことにより、水蒸気の凝縮による試料液量の増加、酸濃度の低下が生じ、ふっ素化合物の分解ならびに留出が不完全となった場合、分析結果が低い値となることはありえるのでしょうか？

○安定した温度管理が可能な器具等

○上記以外に分析結果に影響を与える要因（分析精度向上のための注意点）

(7) 蒸留方法について

質問 ふっ素の蒸留方法として、銀の添加方法及び塩化水素のトラップ方法を教えてください。

(8) 次亜塩素酸を含む試料の分析方法について

質問 次亜塩素酸を含む試料中のふっ素の分析方法を教えてください。

(9) 試料の均質性について

質問 前記の質問（4）と同様に、分析結果が高めになった。

土壌や底質試料では、濃度未知であり、均質性に問題はありませんか。また、認証値等はどのようになっていますか。

(10) 高濃度のアルカリの使用について

質問 蒸留時には多量の塩化水素のため、吸収液にアルカリを使用する場合、高濃度のものを使用しても良いですか。

1. 3 カルシウム

(1) カルシウム測定におけるナトリウムの影響について

質問 土壌試料のカルシウムの分析について、ナトリウムが共存しており、その影響はありませんか。

2. 大気試料（揮発性有機化合物の分析）

（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

質問

現在、大気試料中の揮発性有機化合物の精度管理においては参加機関が所有するキャニスターを参加機関が前処理（洗浄）を行って、試料調製機関（特殊ガス製造会社）に送付し、試料を充てんする形態をとっている。

しかし、キャニスターの洗浄方法によってブランク値の違いが出てくること、あるいはキャニスターの内部処理方法（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。

したがって、精度管理の観点から、また調査結果を統計処理する上では、主催者側が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。

3. 水質試料（農薬等の分析）

3. 1 農薬（ジクロロボス及びフェノブカルブ）

（1）内部標準物質の選択について

質問

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、固相カラムー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？

（2）クロロタロニルについて

質問

要監視項目の農薬一斉分析で、固相カラムーアセトン溶出でジクロロ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？

（3）農薬標準液について

質問

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ロボスが逆に107%と高いのは、Aメーカーのジクロロ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。

（4）農薬標準液のメーカー名について

質問

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差が出ています。当所での分析結果を評価する場合、メーカーがわかると都合が良い。メーカーをA、B・・・と記載しており、どこのメーカーであるかを教えてください。

3. 2 その他（ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA））

（1）有機ふっ素化合物のブランク対策について

質問

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。

（2）PFOS、PFOAのサロゲートについて

質問

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。

4. 底質試料（PCBの分析）

4. 1 PCB

（1）PCBの前処理について

質問

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。

（2）PCBの前処理について

質問

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。

（3）PCBの前処理の方法について

質問

パックドカラム-GC/ECDによるクロマトグラムでは、中央が山となる（ベースラインが上昇し途中から下がる）ことがあるが、どのような前処理をすると良いですか。

（4）PCBの前処理（アルカリ分解）について

質問

アルカリ分解では高塩素化の回収が得られず、適切なアルカリ分解の条件はありますか。

5. その他

（1）精度管理の手法について

質問

棄却しただけの玉石混交の結果を統計処理すると「〇〇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、イッ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。

平成22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. 土壌試料（重金属類の分析）

1. 1 鉛及び銅

（1）原子吸光分析でのバックグラウンド補正について

質問

金属分析でSR補正の実施機関は、鉛が2回答、銅が1回答と少ない。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。

回答

装置の問題が大きいと思われます。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、溶媒抽出なし、絶対検量線法）

（2）分析方法について

質問

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。

回答

溶媒抽出をしない絶対検量線法で行ってい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（検液）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、または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発光分光分析法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、原子吸光法のバーナーへの吸い上げに比べ、ICP発光分光分析法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発光分光分析法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受けるため、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。

（3）ICP発光分光分析法を適用する場合の前処理の必要性について

質問

土壌試料の鉛・銅（・カルシウム）のICP発光分光分析について、前処理せずに測定してよいですか。前処理する判断はありますか。

回答

環境省告示では、例えば鉛の場合ですと、検液を調製後、JIS K 0102の54に定める方法で分析することになっており、54では試料前処理としてJIS K 0102の5.5が定められていますので、前処理は必要です。前処理としては、有機物と懸濁物の物性や量によって決められますが、検液を作成するときに0.45 μ mのフィルターでろ過していますので、懸濁物は存在しないか、あったとしてもフィルターを通過したコロイドが、その後成長して粒径が大きくなったものだけと考えられます。したがって、前処理では主に有機物を考慮すればよくなります。有機物を多量に含まないものであれば「塩酸又は硝酸による煮沸」や「塩酸又は硝酸による分解」でよく、酸化されにくい有機物を多量に含む場合は「硝酸と過塩素酸による分解」を採用します。

また、鉛等の濃度が低く溶媒抽出を行う場合には、検液中の有機物が鉛と親水性のキレート形成すると有機溶媒に抽出されなくなるため、酸による有機物の分解が必要になります。なお、今回の試料の前処理としては「硝酸による煮沸」と「硝酸による分解」が多く採用されていました。また、前処理を行っていないものも多くあり、前処理した場合との結果に違いはみられませんが、すべての試料に対して前処理なしで正しい値が出せるとは限りませんので前処理は行うべきです。

1. 2 ふっ素

（1）ふっ素の蒸留について

質問

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はありますか。

回答 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。

（２）ふっ素の蒸留について

質問

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=8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。

回答 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、吸光度に影響を受けた結果、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・検出に影響を受け、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。

（３）妨害の除去方法について

質問

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。

回答 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）。

(4) 分析値が高く出た要因について

質問

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の、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)

回答 手順を見る限り、問題はないように思えます。

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ない。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。

なお、使用した塩酸や水酸化ナトリウムが保存中にふっ化物イオンで汚染されていた可能性があるかも知れません。ふっ化水素酸と塩酸の瓶を同じ試薬棚などにおいておくと汚染される可能性があります。ブランク試験（同じ塩酸濃度での水蒸気蒸留操作も含め）は行っていると思いますが、そのとき使用した塩酸や水酸化ナトリウムの量が同じであるか確認してください。異なる場合は同一にしてブランク試験を行うと汚染の有無が確認できると思われます。

(5) 塩化物イオンの影響について

質問

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。

回答 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。

(6) 分解・水蒸気蒸留の温度制御等について

質問

以下の事項について教えてください。

○分解・水蒸気蒸留工程における温度制御が分析結果に与える影響

分解・水蒸気蒸留工程における蒸留温度が低いことにより、水蒸気の凝縮による試料液量の増加、酸濃度の低下が生じ、ふっ素化合物の分解ならびに留出が不完全となった場合、分析結果が低い値となることはありえるのでしょうか？

○安定した温度管理が可能な器具等

○上記以外に分析結果に影響を与える要因（分析精度向上のための注意点）

回答

液温が低いと水蒸気がフラスコ中で凝縮して水となり液量が多くなるため酸濃度が低下します。これと低温の影響で分析結果が低値となることがあります。蒸留温度が145℃では、留出液が180mLでほぼ100%蒸留する〔安全のためJISでは200mL（受器の液量220mL）として〕いるが、135℃では350mLの留出液が必要となります。

安定した温度管理が可能な器具には、外筒に1,1,2,2-テトラクロロエタンを用いる二重管型フラスコを用いると、沸点が147℃であるため液温を測定する必要がなく操作が簡便ですが、環境汚染物質であるので使用しないことが望ましいです。自動温度調節器付きの蒸留フラスコも市販されています。マントルヒーターを用いる場合は、フラスコ中の試料液面まで加熱するとよい。

蒸留フラスコの温度が140℃に達してから水蒸気を導入します。液温が低いと水蒸気が凝縮して酸濃度が低下します。蒸留の初期は、留出が早くなりがちなので、水蒸気の導入を調節（3～5mL/min）します。試料中に塩化物が多い場合は、塩酸となって留出するので、受器中の溶液に水酸化ナトリウム溶液を添加して、常に微アルカリ性を保ちます。温度が高く留出速度を早くすると過塩素酸が留出し、イオンクロマトグラフで妨害となることがあります。

（引用文献）

・環境と測定技術、Vol.29(2002) No.9、25-40

・詳解工場排水試験方法（並木博編集）、日本規格協会

（7）蒸留方法について

質問

ふっ素の蒸留方法として、銀の添加方法及び塩化水素のトラップ方法を教えてください。

回答

公定法に規定はありませんが、硫酸銀又は過塩素酸銀などを加えて塩化銀として固定化し、留出を抑制する方法があります。塩化物1gの当量は、硫酸銀4.4g（過塩素酸銀だと5.9g）となります。今回の調査では、硝酸銀又は硫酸銀を添加している機関がありました。ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法では塩化物イオンの干渉はありませんが、イオンクロマトグラフ法では塩化物イオンの干渉が顕著ですので（関連する前記（5）参照）、有効と考えられます。また、蒸留前の試料に添加する代わりに、留出液をイオンクロマトグラフ法で分析する際に、塩化銀として塩化物を除く方法も考えられます。試料量が少量ですので必要となる硫酸銀等が少量ですみます。銀イオンを固定した市販のフィルターも利用できます。いずれにしても、公定法に規定されていないので、添加回収率のチェック等を行って、問題がないことを確かめておく必要があります。

なお、蒸留時での塩化水素のトラップ方法はありません（塩化水素とふっ素の分離は難しいです）。

（8）次亜塩素酸を含む試料の分析方法について

質問

次亜塩素酸を含む試料中のふっ素の分析方法を教えてください。

回答 次亜塩素酸は塩素を水に溶かしたときに生成するものですが($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$)、今回の蒸留条件のような酸性溶液中では上記の反応が左向きに進み、 Cl_2 が発生すると考えられます。また、 HClO は酸性溶液中で分解も起こりますので(例えば、 $2\text{HClO} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$)、 HCl などが生成することも考えられます。 Cl_2 は水蒸気蒸留によって留出し、受器側の微アルカリ性溶液中でトラップされて、再び HClO となり、さらに解離($\text{HClO} \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$)して ClO^- となると考えられます。したがって、受器側の検液中には、 Cl^- 、 ClO^- が共存すると考えられます。これらのイオンによる干渉に関してはデータを見出せませんでした。干渉の程度は、厳密に水蒸気蒸留も含めて調べる必要がありますが、簡単に当たってみるには、各々のナトリウム塩(NaCl 、 NaClO)を、濃度を変えてF-の標準液に添加し、F-の測定値に及ぼす影響を調べるとよいと思います。

(9) 試料の均質性について

質問 前記の質問(4)と同様に、分析結果が高めになった。
土壌や底質試料では、濃度未知であり、均質性に問題はありませんか。また、認証値等はどうなっていますか。

回答 試料は試薬等を添加せず、採取した土壌を均質としたものです。均質性については確認しており、その結果は「調査結果報告書(資料編)」に示しています。なお、認証値を求めることは時間的に難しい等であり、認証値等は設定していません。分析結果が高めになった原因は分かりませんが、原因として考えられるものを前記(4)に記しましたので参考にしてください。

(10) 高濃度のアルカリの使用について

質問 蒸留時には多量の塩化水素のため、吸収液にアルカリを使用する場合、高濃度のものを使用しても良いですか。

回答 測定上は支障ないと考えられます。ただ、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法はpHによって吸光度が変化しますので、最終pHの調整を心がけてください。また、アルカリの濃度が濃すぎると中和後の塩濃度が高くなりますので、イオンクロマトグラフ法では妨害となりますので、むやみに高くすることは避ける必要があります。

1. 3 カルシウム

(1) カルシウム測定におけるナトリウムの影響について

質問 土壌試料のカルシウムの分析について、ナトリウムが共存しており、その影響はありませんか。

回答 イオン化しやすいナトリウムは、イオン化干渉の可能性はあります(カルシウムのイオン化が抑制され、原子が増えて、感度の上昇が考えられます)。しかし、今回の場合、大きい希釈を行ってカルシウムを測定しており、その影響はないと考えられます。

2. 大気試料(揮発性有機化合物の分析)

(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

質問

現在、大気試料中の揮発性有機化合物の精度管理においては参加機関が所有するキャニスターを参加機関が前処理（洗浄）を行って、試料調製機関（特殊ガス製造会社）に送付し、試料を充てんする形態をとっている。

しかし、キャニスターの洗浄方法によってブランク値の違いが出てくること、あるいはキャニスターの内部処理方法（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。

したがって、精度管理の観点から、また調査結果を統計処理する上では、主催者側が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。

回答

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：約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 農薬（ジクロロボス及びフェノブカルブ）

(1) 内部標準物質の選択について

質問

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、固相カラムー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？

回答

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ふ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。

（２）クロロタロニルについて

質問

要監視項目の農薬一斉分析で、固相カラムーアセトン溶出でジクロロ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？

回答

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。

（３）農薬標準液について

質問

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ロボスが逆に107%と高いのは、Aメーカーのジクロロ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。

回答

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ではなく、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、今後、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。

(4) 農薬標準液のメーカー名について

質問 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差が出ています。当所での分析結果を評価する場合、メーカーがわかると都合が良い。メーカーをA、B・・・と記載しており、どこのメーカーであるかを教えてください。

回答 メーカー名については、分析結果報告書での選択肢（1、2・・・）と同様であり、それらをA、B・・・と書き変えています。したがって、分析結果報告書での選択肢を参照してください。

3. 2 その他（ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA））

(1) 有機ふっ素化合物のブランク対策について

質問 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。

回答 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。

(2) PFOS、PFOAのサロゲートについて

質問 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。

回答 現在のところ規定はありません。サロゲートには、PFOS又は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（PCBの分析）

4. 1 PCB

(1) PCBの前処理について

質問 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。

回答

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0.398 μ g/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（<0.009 μ g/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。

（２）PCBの前処理について

質問 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。

回答 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1-4-1-12、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、抽出方法では、トルエン（ソックスレー等）抽出（8回答）の他には、5回答がアルカリ分解へキサン抽出、1回答でトルエンASE、1回答でアルカリ/エタノール抽出で試料を分析していました。

（３）PCBの前処理の方法について

質問 パックドカラム-GC/ECDによるクロマトグラムでは、中央が山となる（ベースラインが上昇し途中から下がる）ことがあるが、どのような前処理をすると良いですか。

回答 動植物油脂として、動物の中性脂肪、植物油脂（樺の葉）等で起こることが考えられます。底質調査方法にはありませんが、DMSOによる処理がよいと考えられます。

（４）PCBの前処理（アルカリ分解）について

質問 アルカリ分解では高塩素化の回収が得られず、適切なアルカリ分解の条件はありますか。

回答 マニュアル（底質調査方法等）とおり実施すれば良いと考えられます。

(1) 精度管理の手法について

質問

棄却しただけの玉石混交の結果を統計処理すると「〇〇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、イッ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。

回答

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、イッ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（実験計画法による調査）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、実験計画法では、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。