

平成26年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会に係る 参加者からの質問と回答

目 次

1. 水質試料1 (一般項目の分析)	1
1. 1 COD	1
(1) 空試験値について	
1. 2 全窒素	2
(1) 分解瓶について	
(2) 測定上に関する諸注意について	
(3) 流れ分析法について	
1. 3 全燐	3
(1) 測定上に関する諸注意について	
1. 4 TOC	4
1. 5 pH	4
1. 6 全般	4
(1) 試料の安定性等について	
2. 水質試料2 (ノニルフェノール等の分析)	5
2. 1 ノニルフェノール	5
(1) ノニルフェノール分析の使用カラムについて	
(2) 転溶溶媒について	
2. 2 4-t-オクチルフェノール	7
2. 3 LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)	7
(1) ブランク値について	
(2) 定量下限値について	

2. 4 全般（ノニルフェノール及びLAS）	9
(1) 回収率について	
3. 大気試料（揮発性有機化合物の分析）	10
3. 1 ベンゼン	10
3. 2 塩化メチル	10
(1) 塩化メチルの標準ガスの調製について	
(2) 個別棄却原因について	
3. 3 トルエン	13
3. 4 その他（トリクロロエチレン等）	13
(1) 分析結果のばらつきについて	
(2) 内標準について	
(3) 1,3-ブタジエンについて	

平成26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と回答

1. 水質試料1 (一般項目の分析)

1. 1 COD

(1) 空試験値について

当試験室でのCODの検査は、JIS K 0102の17に規定される滴定法で行っており、普段の検査における空試験値では過マンガン酸カリウム溶液の滴定値が、0.3~0.4 mL程度となります。滴定量としては標準的な量と思いますが、他機関の滴定量をみると0.1 mL程度もあるため、空試験値を低減させる手法があれば教えてください。

なお、使用する過マンガン酸カリウム溶液としゅう酸ナトリウム溶液は市販のものであり、硝酸銀溶液はCOD測定用の硝酸銀粉末を超純水に溶かして調製したものを使用しています。

【回答】

空試験の滴定値については、今回の調査結果では0.04~1.8 mL (5 mLとしたひとつの回答は記載間違いと想定して除いています) の範囲にあり、表1のとおり、0.1~0.5 mLに多くの回答 (66.3%) となり、0.3~0.4 mL程度は言われるように多くの機関での滴定量 (標準的な量) となっていました。また、過マンガン酸カリウム溶液の種類 (市販品、自家調製) 別の空試験の滴定値についても、いずれも0.1~0.5 mLに多くの回答 (市販品70.5%、自家調製55.6%) となっていました。

CODの試験は、しゅう酸ナトリウム溶液 (12.5 mmol/L) を逆滴定の操作で使用するため、5 mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の濃度をしゅう酸ナトリウム溶液よりもわずかに高くする (当量濃度差をわずかにつける) ことが必要です。適切な水や試薬、器具等を使用していれば、空試験値の大部分はこの当量濃度差に相当する部分であり、空試験値は特に小さくする必要はありません (そのためと思われますが、空試験値と分析結果との関係については、表1のとおり、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられませんでした)。

なお、どうしても空試験値を低減したいのであれば、「しゅう酸ナトリウム溶液と過マンガン酸カリウム溶液の当量濃度差を小さくする (しゅう酸ナトリウム溶液の正確な濃度は必要ないため、水で薄めて過マンガン酸カリウム溶液に更に近づける)」ことが考えられます。

表1 空試験の滴定量に関する解析 (COD)

滴定量 (mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0.1未満	27	8.14	0.383	4.7
2. 0.1以上0.25未満	140	8.29	0.289	3.5
3. 0.25以上0.50未満	159	8.28	0.358	4.3
4. 0.50以上0.75未満	51	8.26	0.337	4.1
5. 0.75以上1.0未満	44	8.27	0.401	4.8
6. 1.0以上	30	8.34	0.396	4.7

(注1) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (危険率5%)

(注2) 過マンガン酸カリウム標準液の区分 (市販品、自家調製) による解析結果も水準間に違いはみられない (表は省略)。

1. 2 全窒素

(1) 分解瓶について

平成26年度調査結果（本編）における「6)分解瓶の種類」で分解瓶の状態を適切に管理することが必要との記載がされていますが、具体的に分解瓶のこういった点に注意して管理するか教えてください。

【回答】

まずは、雰囲気や前回使った試料からの汚染を避けるため、十分に洗浄し、適切に保管することが重要です。特に、分解瓶の接続部（フタと本体の接続部、フタの裏）には汚れが残りやすいので注意してください。また、ガラス瓶は使用するたびに、ガラスが浸食されますので、ガラス部分に傷みがないか、フタがきちんとしまるか（密閉できているか）など、使用に問題ないかどうかを必ず確認してください。こうした基本的なことをふまえた上で、最も重要なのは、試料と空試験で使う分解瓶の状態が同じであることです。例えば、片方が新品で、もう片方が使い古したものだとして、どうしても雰囲気からの汚染が異なります。窒素濃度が非常に高く、空試験値の影響がほとんどない場合であればよいのですが、今回の試料程度の場合は、こうした瓶の状態の違いが効いてきます。なかなか難しいことではありますが、できるだけ同じコンディションの瓶を使うようにしてください。見た目では難しい所がありますので、例えば、試料と空試験で分解瓶を入れ替えて使ってみて同じ結果になるか確認する、分解瓶毎の結果を記録しておいて、特定の瓶で値が高く（ないし低く）なる傾向がないか確認する、といったことを試されると良いのではと思います。また、同じ形状（容量）の瓶でもメーカーやロットによっても異なる場合がありますので、同じメーカー及びロットのものを使ってください。

(2) 測定上に関する諸注意について

(a) 紫外線吸光光度法において、妨害物質（例えば、海水に含まれる臭素イオン）が入っている試料を正確に分析する方法はありますか。このような場合、本来は総和法を用いるべきですが、簡易な方法で正確な値を出すことが可能か教えてください。

(b) 紫外線吸光光度法において、空試験の吸光度の値がおおよそ0.02Absほど出てしまうのですが、この数値よりも低減させる方法やそのために工夫すべきことはありますか。また、空試験を2回併行して行っているのですが、2つの数値のばらつきが大きくなることがあります。これを良くするための工夫するべきところはあるでしょうか。

【回答】

(a) 最も大きな妨害物質は臭化物イオンであると思いますが、この影響を取り除く方法としては、臭化物イオン（及び臭化物イオンがペルオキシ二硫酸カリウム分解時に酸化されてできる臭素酸イオン）の量を定量し、吸光度を補正する方法（環境庁水質保全局編（1983）窒素・りん公定測定法技術指針（環境公害新聞社（現環境新聞社）発行）及び臭化物イオン（及び臭素酸イオン）を固相吸着カラムにより取り除く方法（川崎市公害研究所年報33号（2006）p.43、分析化学vol.43（1994）p.953）がありますが、臭化物イオン（及び臭素酸イオン）の定量操作ないし、固相吸着カラムでの操作が必要です。「紫外吸光光度法は簡便な方法であるが、臭化物イオンの妨害はあります」という方法なので、簡易に正確な値というのは難しいです。紫外線吸光光度法にこだわらなければ、今回の調査でも銅・カ

ドミウムカラム還元法や、この方式の流れ分析法も行われていますので、こうした方法の適用も検討されると良いと思います(注)。

(注)水質環境基準告示における全窒素の測定方法は湖沼と海域で適用する方法が異なり、紫外線吸光光度法は湖沼で適用されていますが、海域では適用となっていません(銅・カドミウムカラム還元法は湖沼・海域とも適用となっています)。なお、質問にあります総和法は、水質環境基準告示では湖沼・海域とも適用となっていません(総和法は排水での適用となっています)。

(b)紫外線吸光光度法は一定の汚染が避けられない方法なので、空試験の吸光度が0.02というのは悪い結果ではないと思います。基本的には、質問(1)と同様のこと、加えて、使用する器具すべてをよく洗浄すること、使用する試薬は窒素分析用のブランクの低いものを使うこと、水は最終的に蒸留した水(イオン交換等のあとに蒸留した水)で、できるだけ貯め置きしないといったところかと思います。ばらつきについても、なかなか難しい所ではありますが、質問(1)と同様のこと、また前述したことをきちんと行うといったことを試されると良いと思います。

(3) 流れ分析法について

今回の調査結果では、紫外線吸光光度法と流れ分析法に違いがみられていなかったが、当機関で行ったところ、紫外吸光光度法に比べ、流れ分析の結果が低い値になりました(CFA法を使用、全燐でも低めになる傾向があるが、全窒素で差が大きい)。関連した情報はありますか。

【回答】

今回の調査結果では、紫外線吸光光度法と流れ分析法の違いはありませんでした。流れ分析は装置に依存する部分が多いので、例えば、

- ・装置(CFA法)における分解(ペルオキシ二硫酸カリウム分解)に問題がないか
- ・装置(CFA法)における測定に問題がないか

(装置・測定方式によって検量線の適切な濃度範囲は異なる場合があるので、適切な濃度範囲で測定が行われているか)

といったことを、再度チェックするとともに、分析条件等をメーカーに確認して下さい(あわせて、紫外吸光光度法に比べて低くなる傾向があるといった情報が寄せられていないかも確認してみてください)。

流れ分析法がJIS K 0102(水質環境基準の告示)に規定されて初めての調査であり、今回の調査では結果の違い等はわかりませんでした。今後の調査において、必要であれば、検討してみたいと思います。

1. 3 全燐

(1) 測定上に関する諸注意について

塩化物イオンや臭化物イオンを多く含む試料(海水など)を測定する場合、塩素や臭素がモリブデン青の発色を阻害するため、亜硫酸水素ナトリウム溶液(50g/L)を1mL加えるようにJIS K 0102 46.3.1の注13に記載があります。加えるか加えないの判断基

準となる具体的な数値（塩化物イオンで何mg/L以上など）があれば教えてください。

【回答】

具体的な判断基準となる数値ははっきりしませんが、海水では塩化物イオン1.9%程度含まれますが、ペルオキシ二硫酸カリウム分解してもpHが塩素生成するほどまで低下しない、また、海水中の臭素は多くないため、正常な発色が得られています（詳細工場排水試験方法 [改訂3版] より）(注1)。

しかし、下記のような文献例(注2)もあり、塩化物イオンや臭化物イオンを多く含む実際の試料では、添加回収試験等により発色を確認することが重要であると考えられます。

(注1)水質環境基準告示における全磷の測定方法は、湖沼と海域で適用する方法に違いがなく、いずれも4つの方法（ペルオキシ二硫酸カリウム分解法、硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法、流れ分析法）となっています。

(注2)藤田, 中村, 分析化学vol. 53(2004)、p. 1045の例（概要）を次に示します（詳細は論文を参照）。ペルオキシ二硫酸塩によって塩化ナトリウムを含む（質量分率で1%以上）試料溶液を加熱分解すると、高濃度のリン酸イオン（分解溶液中27 mL中で50 µg程度）においてモリブデン青の生成を妨害し、その妨害除去を亜硫酸水素ナトリウム溶液で行うとその妨害を防ぐことができないばかりか増大させることがあると結論付けています。このような場合には、煮沸による塩素除去や、モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液のアスコルビン酸濃度を2倍にするといった対策が有効としています。

1. 4 TOC

なし

1. 5 pH

なし

1. 6 全般

(1) 試料の安定性等について

今回の試料の安定性保証期間はどの程度でしょうか。
また、試料送付の際には、試料の保存方法といった取り扱い説明書を付属することはないのでしょうか。

【回答】

試料の安定性保証期間は設定していませんが、調査の事前に仮の試料を調製して、COD等の分析対象項目を測定することにより安定性を確認しています。今回の試料では、冷蔵（冷暗所）保存で2か月まで調べた結果、すべての項目とも安定でした。なお、参加機関の分析結果も、分析開始日による違いはみられていません（CODを例として表1に示します）。

試料送付の際の試料の保存方法のような取り扱い説明書に関しては、試料とともに送付している「実施要領」の「5. 分析実施上の注意」の「(1)分析用試料の作成方法等」において、「試料到着後直ちに分析できない場合は、冷蔵庫内等の冷暗所に保存する」と記載し、保存する場合には冷蔵（冷暗所）としています。

表1 分析開始日に関する解析 (COD)

月日	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
試料の送付日 9月2～4日				
1. 9月6日以前	105	8.27	0.367	4.4
2. 9月7～13日	182	8.27	0.346	4.2
3. 9月14～20日	52	8.27	0.326	3.9
4. 9月21～27日	41	8.33	0.347	4.2
5. 9月28～10月4日	42	8.28	0.324	3.9
6. 10月5～11日	30	8.24	0.326	4.0
7. 10月12日以降	0	-	-	-
結果の報告期限 10月16日(用紙では10月9日)				

(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (危険率5%)

2. 水質試料2 (ノニルフェノール等の分析)

2. 1 ノニルフェノール

(1) ノニルフェノール分析の使用カラムについて

ノニルフェノール分析では環境庁告示59号付表11でキャピラリカラムとして「内径 0.25 mm、長さ30 mの化学結合型溶融シリカ製のものがあつて、内面にメチルシリコーン系固定相液体を0.25 μm程度の厚さで被覆したもの又はこれと同等以上の分離性能を有するもの」が規定されています。

回答があつた機関で、実際に使用されたカラムの型式、長さ、内径、膜厚の結果について教えてください。

【回答】

使用されたいたGCカラムの型式、長さ、内径、膜厚に関する解析結果 (外れ値の2回答を除いた解析結果) を表1～4に示します。

GCカラム (キャピラリーカラム) の型式については、各種のものが使用されていました。DB5 (MS)、HP5 (MS) が多く使用され、次にInertCap5 (MS)、Rtx5 (MS) であり、これらは10回答を超えていたが、他のカラムは4回答以下であつた。なお、カラムの型式と分析結果には違いはみられませんでした。

GCカラムの長さについては、大部分は30 mでした。30 mでなかつたのは4回答 (28.5 mが1回答、60 mが3回答) でした。

GCカラムの内径については、すべて0.25 mmでした。

GCカラムの膜厚については、大部分は0.25 μm でした。0.25 μm でなかつたのは5回答 (0.1 μm が2回答、0.32 μm、0.4 μm、1 μm が各1回答) でした。

なお、GCカラムの長さ、内径、膜厚については、上記のようにひとつの水準 (区分) に回答が集中しており、分析結果との関係はみられませんでした (関係はわかりませんでした)。

表1 GCカラム（型式）に関する解析（ノニルフェノール）

型式	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. BPX5	2	0.291	-	-
8. CP-Si18	1	0.300	-	-
12. DB5(MS)	35	0.298	0.0503	16.9
17. HP5(MS)	32	0.282	0.0490	17.4
19. InertCap1(MS)	1	0.351	-	-
20. InertCap5(MS)	16	0.289	0.0534	18.5
24. Rt \times 5(MS)	12	0.312	0.0369	11.8
33. 33. VF5MS	2	0.252	-	-
33. ZB5MS	1	0.316	-	-
35. Rxi5	4	0.335	0.0615	18.4
35. Ultra ALLOY-5	1	0.193	-	-

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率5%）。

表2 GCカラム（長さ）に関する解析（ノニルフェノール）

長さ	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 30m未満	1	0.199	-	-
2. 30m	103	0.295	0.0496	16.8
3. 30m超える	3	0.270	0.0403	14.9

(注1) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率5%）。

(注2) 「30m未満」は28.5m、「30m超える」は60mである。

表3 GCカラム（内径）に関する解析（ノニルフェノール）

内径	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 0.25mm未満	0	-	-	-
2. 0.25mm	107	0.293	0.0500	17.0
3. 0.25mm超える	0	-	-	-

表4 GCカラム（膜厚）に関する解析（ノニルフェノール）

膜厚	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 0.25 μm 未満	2	0.319	-	-
2. 0.25 μm	102	0.292	0.0504	17.3
3. 0.25 μm 超える	3	0.330	0.0353	10.7

(注1) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率5%）。

(注2) 「0.25 μm 未満」は0.1 μm 、「0.25 μm 超える」は0.32、0.4、1 μm 各1回答である。

(2) 転溶溶媒について

ジクロロメタン転溶した場合とヘキサン転溶した場合で有意差がなかったのであれば、気化体積によるGC/MSへの導入量増加が見込め、かつ、VOC測定等への汚染のないヘキサンに転用する方が良いと考えられるが、ジクロロメタンを最終溶媒にするメリットはあるか。

また、ジクロロメタンは特定化学物質障害予防規則における特別有機溶剤及び特別管理物質に指定されており、有害性が高く、健康影響が懸念される。

【回答】

「水質汚濁に係る環境基準について」付表11(以下、「告示法」という)において、最終溶媒をジクロロメタンとして転溶した経緯については、その後のクリーンアップ(精製)におけるアセトンの影響を減らすために検討し、取りまとめた結果となっております(参考まで、ヘキサンに転溶した場合、回収率が低下するケースもあり、その場合にはジクロロメタンを使用することで溶媒効果が得られ、4-ノニルフェノールのピーク形状が良くなった例もあります)。また、最終溶媒の量はごく少ないため、健康上の懸念は小さいものと考えられます。

(参考) 考えられるメリットの一つに、GC/MS測定で4-ノニルフェノールのピーク形状や分離の改善を期待した可能性があります。告示法に例示されているカラムの初期温度は50℃ですが、この温度はジクロロメタンの沸点(40℃)より高く、ヘキサンの沸点(69℃)より低くなっています。したがって、最終溶媒をヘキサンとした場合、溶媒効果によって凝縮した溶媒がカラム内を移動することにより測定成分が拡がってしまうフラッド(洪水)現象が起きる可能性があるのに対し、ジクロロメタンとした場合では、フラッド現象を避けつつ、コールドトラップ(測定対象物質自体がカラム入り口で凝縮する)により試料バンド幅が狭くなり、4-ノニルフェノールのピーク形状や分離の改善が期待されます。

2. 2 4-t-オクチルフェノール

なし

2. 3 LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)

(1) ブランク値について

(a) 調査結果報告書から、「ブランク値の低減・評価」、「固相カートリッジからの溶出」等について、参加機関から様々な指摘等があったようですが、これらを踏まえて今後公定法が見直される予定はありますか。

(b) ブランク値の評価が一番難しいと思っています。各機関のブランク値について、調査結果報告書に記載されている以外で、統計的な評価はありませんか(平均でどの程度であったか、測定液濃度で評価するとどうか、濃縮倍率での違いはあるか、グラジエントあり・なしでの違い、等)。

(c) 用いるブランク水が分析操作前から汚染されてしまっているような気がします。クロスチェックでは、おそらく操作ブランクと試料調製用の希釈水は同じものを用いてる機関が多く、ブランク水に含まれるLAS量は問題にならないと思いますが、一方で、実試料を分析する際には、水で希釈することなく、用いたブランク水が操作前からLASで

汚染されてしまっている場合にブランク補正すると、過小評価になってしまいます。操作ブランクのために用いるブランク水の量を少量にしてもよいものでしょうか。また、他に良い方法があれば教えてください。

【回答】

(a) 質問のとおり、参加機関のコメント（分析実施上の注意点等）として、「洗浄等のブランク値低減の方法」や「固相のコンディショニングの方法」等が多く寄せられています。これらのことは、以下のように既に公定法（告示）に注釈として記載されています。

○水・試薬：「使用前に空試験を行い、測定を妨害するC10～C14-LAS等による汚染がないことを確認する。ミネラルウォーターを用いてもよい。」、「測定対象となるC10～C14-LASの保持時間に相当する位置にピークがないことを確認する。」

○器具・装置：「ガラス器具類は、水で洗浄し、更にアセトン及びメタノールで洗浄した後、各対象物質による汚染がないことを確認してから使用する」、「カラム充てん剤は、あらかじめメタノール約10 mL及び水約10 mLを順次通して洗浄する。」

(b)本調査における操作ブランク（空試験値）としては、濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）とした報告は求めておらず、指示値（ピーク面積、濃度等）としています。そこで調査結果（資料編）では「空試験の指示値と試料の指示値の比」として分析結果を解析していますが、一定の傾向はみられませんでした。C10～C14-LASについて、「空試験の指示値と試料の指示値の比」を4つの水準に区分し、それぞれの水準毎の回答数を表1に示しました。表1から分かるように、C10～C13の順にその比は大きくなり、C14-LASでは小さくなっています（C13-LASの比が一番大きい）。

測定液中濃度（最終検液中濃度）は、報告データからは明確には分かりませんでした。また、濃縮倍率の参加機関毎の違いは大きくありませんでした。よって、グラジエントがある場合・ない場合のC13-LASと全LASについて、「空試験の指示値と試料の指示値の比」を水準に区分し、それぞれの水準毎の回答数を表2に示しました。表2から分かるように、グラジエントがある場合とない場合で、その比について明確な違いはありませんでした。

以上の結果から、操作ブランクの大小は、分析条件よりも分析項目（C10-LAS～C14-LAS）に起因するところが大きいと推察されます。

表1 空試験と試料の指示値の比の分布(回答数) と平均値、中央値

指示値の比 (空試験/試料)	C10- LAS	C11- LAS	C12- LAS	C13- LAS	C14- LAS	LAS
1. 0.1未満	97	96	96	82	102	94
2. 0.1以上0.3未満	2	3	7	16	0	3
3. 0.3以上1.0未満	2	2	1	1	1	2
4. 1.0以上	0	0	0	0	0	0
平均値	0.023	0.037	0.051	0.079	0.008	0.040
中央値	0.010	0.018	0.024	0.039	0.0002	0.021

表2 空試験と試料の指示値の比の分布(回答数)と平均値、中央値
グラジエントの有無別: LAS 及び C13-LAS

指示値の比 (空試験/試料) グラジエント	C13-LAS		LAS	
	無	有	無	有
1. 0.1未満	57	25	66	28
2. 0.1以上0.3未満	11	5	1	2
3. 0.3以上1.0未満	1	0	2	0
4. 1.0以上	0	0	0	0
平均値	0.082	0.071	0.042	0.035
中央値	0.035	0.047	0.019	0.023

(c)上記(a)に回答したように、告示において、水に関しては「使用前に空試験を行い、測定を妨害するC10～C14-LAS等による汚染がないことを確認する。ミネラルウォーターを用いてもよい。」となっており、汚染のない水を用いて「空試験値は可能な限り低減化を図る」ことが重要です。ブランク水が汚染しているから量を少なくしてブランク試験を行うというのは、本末転倒です。

(2) 定量下限値について

環告59付表12の備考1で示されている定量下限値は0.1 $\mu\text{g/L}$ ですが、検量線最低濃度から計算すると値が異なります。この定量下限値はどのような考え方で設定されているのでしょうか。

【回答】

定量下限値は、純水に検量線最低濃度程度の測定対象物質を添加した試料、またはブランク試料（なにも添加しないもの）を複数回測定し、その標準偏差の10倍の濃度とすることが多いです（検出下限値は標準偏差の3倍とすることが多いです）。また、検量線最低濃度は、定量下限値を踏まえて設定するのが一般的です。

告示でのLASの定量下限値は0.1 $\mu\text{g/L}$ はC10～C14-LASの同族体を含めたものであり、各同族体の定量下限は異なります。したがって、各同族体について検量線最低濃度から求めた定量下限値と一致しないこともあります。

2. 4 全般（ノニルフェノール及びLAS）

(1) 回収率について

ノニルフェノール及びLASの実試料（河川水等）からの添加回収率が悪い。マトリックスが一因として考えられるが、主要な妨害成分が何であるか、わかっているのであれば教えてください。

【回答】

ノニルフェノール及びLASとも、実試料（河川水や海水等）からの添加回収率が悪いといわれていますが、回収率に影響する具体的な成分名についてはわかりません（明確となっていないと思われます）。下記に回収率改善のための操作例等を示しますので、参考としてください。

- ・ノニルフェノール

回収率に影響する分析条件（要因）はいくつか考えられます。平成25年度の調査結果も含めて、固相の型式（C. InertSep RP-1、E. Sep Pak (Plus) PS-2、F. Sep Pak (Plus) C18、I. InertSep C18 ENV等）、試料液の通水方法（吸引、加圧等）、脱水方法（窒素吹き付け、遠心分離、吸引、加圧等）、溶媒の転溶（ジクロロメタン、ヘキサン、転溶しない等）、クリーンアップの方法（シリカゲルカラム、フロリジルカラム、クリーンアップをしない等）等を調べましたが、これらの要因と回収率（サロゲートの回収率）の間には特定の傾向はみられませんでした。したがって、「pHを適切に設定する」、「溶出前に固相を十分に脱水する」、「転溶後も十分に脱水する」、「窒素吹付けによる濃縮時には窒素を穏やかに吹付け揮散を防ぐ」、「濃縮時に乾固させない」のようなことを適切に行うことが重要と考えられます。

また、GC/MS測定時のマトリックス効果（試料のサロゲート物質等のピーク形状が空試験より改善すること）では、GC/MS測定時にポリエチレングリコール溶液を共注入することで、改善する可能性があります。

・LAS

アルキル鎖長が長くなると脂溶性が高くなり、固相や有機溶媒への分配が非常に高くなります。そのため、固相抽出したLASを溶出（逆抽出）する際に、長鎖の同族体は回収率が低くなってしまいます（特に、C13-LAS、C14-LASの回収率が低くなる傾向がみられます）。カラムからの溶出を十分な液量で行うことで、固相に吸着したままの長鎖LASの回収率を改善することは可能となる場合があります。

マトリックスにより回収率が低下している場合の対処方法としては、容器に関しては試料の回収を念入りに行うこと、溶出液に関してはマトリックスを除去すること等が考えられます。なお、溶出液からのマトリックス除去に関しては、次のような操作で効果の可能性が考えられます（未検討の事項です）。

- ・固相に試料を通水した後に行う洗浄に使用する精製水の量を増やす
- ・LC/MS/MS測定液中のLAS濃度が高い場合には、希釈する

3. 大気試料（揮発性有機化合物の分析）

3. 1 ベンゼン

なし

3. 2 塩化メチル

(1) 塩化メチルの標準ガスの調製について

塩化メチルの標準ガスをメタノール溶液から調製しましたが、市販の標準ガスに比べた場合、差異が生じやすいことがあるのでしょうか。差異が生じやすい場合、技術的な注意点を教えてください。

【回答】

メタノール標準液から標準ガスを調製することで想定される問題点と精度管理上の注意点を列記します。なお、メタノール標準液から標準ガスを調製した経験がないので（想定

される問題を回避するために単独標準液を使用しています)、想定した問題が定量的にどの程度の影響があるか不明です。

- 塩化メチルの標準原液の濃度が1000 $\mu\text{g/mL}$ メタノールを希釈調製した標準ガスには、塩化メチルの約1200倍の濃度(質量/体積)のメタノールが含まれることとなります。この濃度比のガスをメタノールと塩化メチルの保持時間が近い一般的なVOC測定用カラムを使って測定すると、大量のメタノールの溶出が終わる前に塩化メチルが溶出すると予想されます(クロマトグラム1参照)。

GC/MS測定では、メタノールのフラグメントイオンによる塩化メチルのSIM測定の干渉がないものの、定量値の精確度が悪化することが心配されます。傍証になりますが、低温濃縮装置の動作条件(デソープ時間設定)やGC条件によっては、水ピークの出終わりシヨルダーにHCFC141bが溶出することがあり、その条件で測定・作成した検量線の直線性が悪化した経験があります(クロマトグラム2参照)。塩化メチルに関して検量線の直線性に問題がある場合、メタノールの悪影響が疑われます。このことが原因になっていないかどうかを検証するには、メタノールのマイナーなフラグメントイオン(検出器の劣化を防ぐためベースイオンを選択しないで、 $m/z=33$ 等)を塩化メチルと一緒にモニターしてメタノールの溶出終了時間を確認することをお勧めします。

GC/MS(SIM)測定で問題がない場合であっても、測定方法マニュアル(環境省H23年度)で規定されている標準液から調製した標準ガスのGC/FIDを使った濃度確認では、メタノールピークの塩化メチルピークとの不分離が問題になるおそれがあります。

ガスクロマトグラフィーの条件変更で、ピーク分離ができない場合、ポリエチレングルコールのような極性カラムの使用を検討してください。

調製した標準ガスの濃度確認の代替法として、濃度既知標準ガス成分のどれか1成分の標準液(例えばジクロロメタン)を入手し、塩化メチルと一緒に添加、分取、希釈調製した標準ガスを低温濃縮装置-GC/MSを使って測定し、濃度既知標準ガスで定量して得られた濃度から求めた補正係数を塩化メチルの見かけ濃度に乘じて算出する方法が考えられます。

真空瓶中添加代替化合物濃度 = 添加量 (μL) \times 比重 ($\mu\text{g}/\mu\text{L}$) / 真空瓶体積 (L)

代替化合物濃度の調製ガス中見かけ濃度 = 真空瓶中添加代替化合物濃度 \times 希釈倍率*

補正係数 = 代替化合物濃度の調製ガス中見かけ濃度 / 標準ガスを使って算出した濃度

*真空瓶からガスタイトシリンジを使ってx (mL) 採取し、減圧した6L容キャニスターに添加し、加湿ガスをP (kPa) まで加圧した時の希釈倍率 (D) = $x / (6000 \times P / 101.3)$

希釈率 = 代替化合物質量 / 比重 / 真空瓶調製ガス中代替化合物の濃度 (n=3の平均値) となります。さらに希釈を行った場合の希釈倍率はその倍率を乘じてください。

- 使用されている標準原液の濃度のトレーサビリティについても、メーカーに確認する必要があると考えます。標準原ガスは濃度保証されています。水質試験用VOCs標準原液(メタノール溶液)のメーカーによれば、製品ロットが違えば濃度が異なる可能性があり、冷蔵しながら調製しているので、冷却して使用するよう指摘された経験があります。

メタノールを含むVOCsのTIC

http://www.chem.agilent.com/Library/brochures/low_5991-0552JAJP.pdf

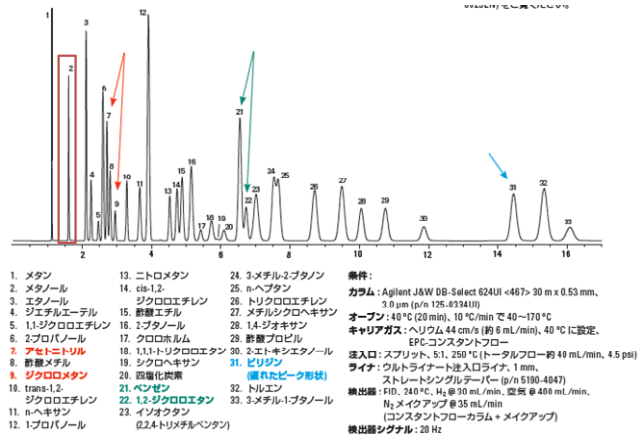
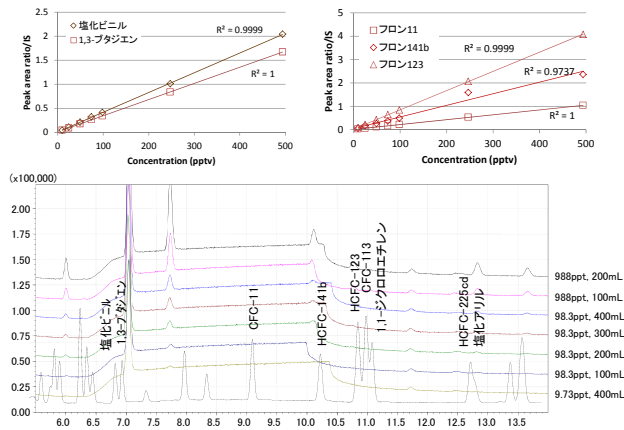


図1 クロマトグラム 1



水分溶出によるHAPs定量妨害

図2 クロマトグラム 2

(2) 個別棄却原因について

平成26年度調査結果（本編）の表2-2-3-3の外れ値の機関Dの原因・理由の説明を詳しく教えてください。

【回答】

機関Dの塩化メチル測定結果は、大きな値として外れ値になりました。原因を検討するため、報告された低温濃縮装置-GC/MSの条件設定に関するパラメータ、濃度計算式、4回の繰り返し測定精度を確認し、機器分析自体に問題はなかったと判断しました。次に、報告された50 pptv標準ガス100 mL及び配布試料400 mLの塩化メチル、ベンゼン、トルエン定量イオンピーク強度の読み取り値を使ってラフに濃度を算出し、報告値及び設定濃度と比較しました（表1参照）。その結果、粗推定濃度と報告値の大小関係がトルエンと他の2物質で異なる結果になりました（報告書に記載した6倍は誤りで正しくは3倍弱）。物質間で定量値と報告値の比が異なる要因としては、GC/MSで算出した定量値の誤りと体積/体積濃度を

質量/体積濃度に換算する係数の誤りが考えられます。しかしながら、粗推定濃度は機関が定量に用いた検量線作成用標準ガス最小濃度を基に算出した濃度なので確度が不十分であることから、外れ値となった原因を特定することができませんでした。

表1 機関Dの報告クロマトグラムから推定した試料濃度

項目	塩化メチル	ベンゼン	トルエン
50pptv 標準ガス 100mL 読み取り強度	600	1700	900
配布試料 400mL 読み取り強度	24000	28000	235000
粗推定濃度 (pptv)	500	210	3300
粗推定濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.1	0.68	13
報告値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.57	0.96	7.47
報告値/粗推定濃度	1.5	1.4	0.6
調製濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.802	1.09	5.87
粗推定濃度/調製濃度	1.3	0.63	2.2

3.3 トルエン

なし

3.4 その他（トリクロロエチレン等）

(1) 分析結果のばらつきについて

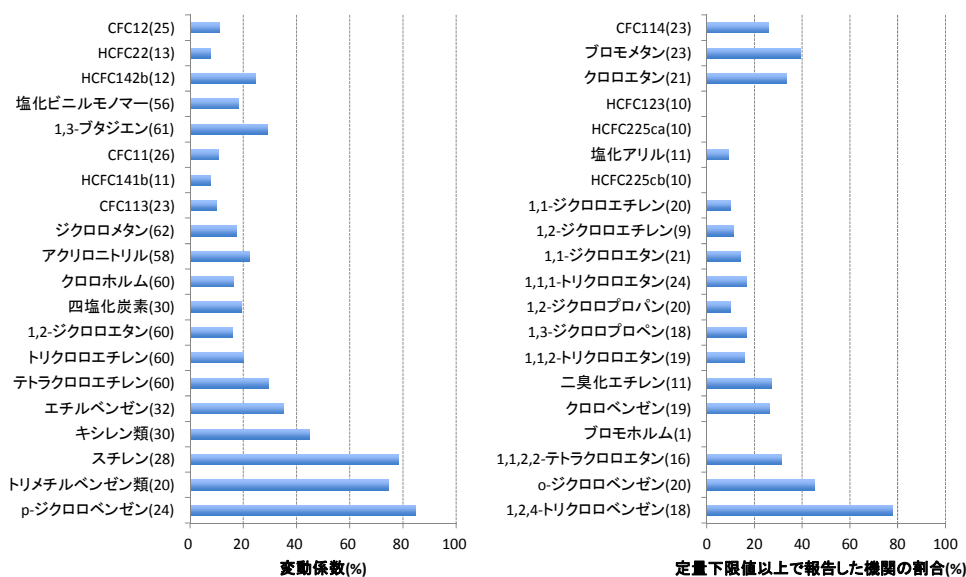
ばらつきが大きかった成分とその原因はなにですか。

【回答】

参照項目のうち添加成分に関して、検出下限以上で報告された濃度の変動係数(CV%)を図の左に示します。高沸点成分で大きなばらつきが認められました。例外的に変動係数が高かったのがHCFC142bと1,3-ブタジエンでした。HCFC142bについては、調製濃度が他のフロン類に比べて低かったことが影響したと推測されます。1,3-ブタジエンの低温濃縮/GC/MSによる測定に関して、炭化水素類の夾雑物の影響を受けやすいことが報告されており、観察された結果は、このことを反映していると考えられます。

無添加の参照項目については、検出下限値以上の濃度で報告した機関の割合を、測定のバラツキを反映する指標として評価しました(図の右)。無添加項目についても高沸点成分で検出下限以上の濃度で検出した割合が高く、測定値がばらついたといえます。比較的低温のCFC-114、ブromoメタン、クロロエタンで測定値がばらついた原因を推定することはできませんでした。

高沸点成分で定量値がばらつく原因としては、高沸点成分がキャニスター劣化の影響を受けやすい(回収率がばらつく)、低温濃縮装置のトラップ管の有機物汚染の影響を受けやすい、各部の加温不足の影響を受けやすいことが考えられます。



添加参照項目の報告値の変動係数(左図)と無添加参照項目について検出下限以上の濃度で検出された検体の割合(右図)

各項目は、上から下に向かって溶出順に並べた
成分名の後の(数値):検出下限値以上の濃度で報告した機関数(左図); 測定を行った機関数(右図)

(2) 内標準について

内標準物質を使用している機関は、内標準を都度調製しているか。それとも、調製されたガスボンベから直接使用しているか。
また、使用している内標準の濃度はどれくらいですか。

【回答】

参加機関が内標準ガスを調製したタイミング、調製した内標準ガス濃度について報告データから把握することができませんでした。参考までに、分析用内標準ガス調製事例を紹介いたします。

調製の際には、まず調製濃度×濃縮量と調製したガスの総量を考慮します。調製のタイミングは、とくに用事調製にこだわる必要はないと考えます。例えば、一連の測定に調製した内標準ガスを使用した後に次のバッチ試料を測定するのに十分な残量があれば毎回調製する必要はないと考えます。

調製濃度×濃縮量は、必要要件として内標準のSIMピークを積分したときの誤差が定量に影響しないように、最低でもSN比が100以上を確保します。付加的な要件として、クロマトグラムを報告する場合を考えて、内標準成分のSIMピークの大きさが、検量線の間濃度の標準ガス成分とほぼ同程度になるように調製濃度×濃縮量を設定します。

濃縮量については、低温濃縮装置の仕様と動作条件設定にもよりますが、濃縮量自体の誤差を無視できる量にする必要があります。一方で、液体窒素の消費量を節約するために、濃縮量を必要以上に増やすのも不適當です。加えて、一連の試料の測定が完了する間は、一個のキャニスターに調製した内標準ガスを使用することで、MSの感度変動の追跡が可能になり、解析に役立つと思われます。

一例として、市販の1 ppmの内標準原ガス5 mLをシリンジ法で真空引きした15 Lに加え、

加湿窒素ガスで200 kPaまで加圧希釈したものを分析用内標準ガス（170 pptv）として、100 mLを濃縮しています。

（3）1,3-ブタジエンについて

1,3-ブタジエンにおいて、充てんされたキャニスターが届いてから2日後に分析した濃度と1週間後に分析した濃度（今回報告したもの）が大きく異なっていた（1週間後の方が濃度が半分程度になっていた）。キャニスター内に吸着したことが原因と考えられるが、濃度が保持される期間はどの位と考えるのが良いか。

【回答】

環境省H23「大気中のベンゼン等揮発性有機化合物（VOCs）の測定方法」マニュアルには、試料採取後1週間以内に測定するよう記述されており、吸着・分解により1週間で濃度が大きく変化することはないと考えられます。1,3-ブタジエンを含めて有害大気汚染物質等52成分に関して、1ヶ月間濃度変化が認められていません（図参照）。

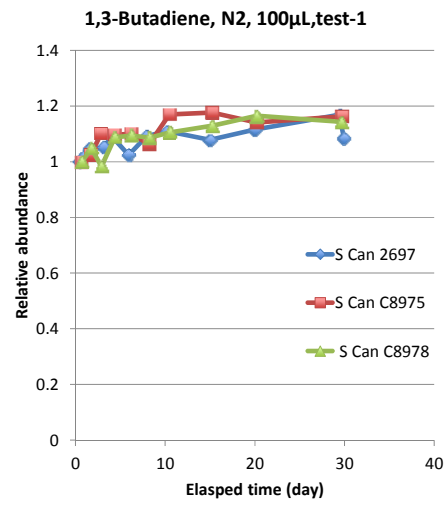
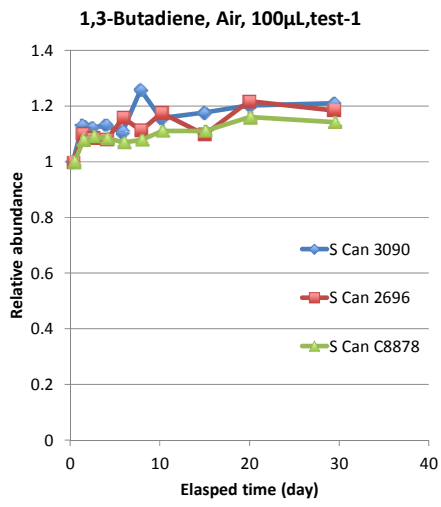
今回のケースでは、別の要因を疑ってみる必要があると思います。以下、考えられる要因と診断方法を説明します。

報告していただいた資料によれば、1,3-ブタジエンに関しては原点を通る絶対検量線法を使って定量されているようなので、内標準ガス濃縮の精度の問題、検量線の切片が原点から乖離することによる定量値の変化はこのケースでは無視できます。即ち、ピーク面積が半減していたと推測できます。ピーク面積半減させる要因としては、①MSの感度変化、②低温濃縮装置の動作不良、③キャニスター以外からの汚染が考えられます。

内標準ガスを使用していない場合の①MSの感度変化は、同一濃度の標準ガスのピーク強度を使ってトレースできると思います。

②低温濃縮装置の動作不良は、2回の測定のQA/QCレポートの動作ステップ毎の各部温度、動作所用時間、システム圧力（分析に供試した試料量分の圧力低下を考慮してください）のいずれかに反映されます。両QA/QCレポート記載の値に違いが認められない場合は、トラップ管等の劣化が疑われます。この診断には、一斉に分析した他成分の蒸気圧（GC保持時間を使ってもよい）と濃度変化の関係を利用できます。比較的頻繁に認められるケースでは、蒸気圧が低い成分の変化割合が大きくなります。トラップ管及びMCSが原因と推測された場合は、部品交換して測定し原因の確認を行います。今回の問題の原因が低温濃縮装置の動作不良であれば、1,3-ブタジエンだけでなく、1,3-ブタジエンより前に溶出するフロン類に対して同等もしくは同等以上に影響したはずで、QA/QCレポートとあわせてこれらVOCのピーク強度の変化をチェックすることをお勧めします。

③キャニスター以外からの汚染については、624系カラムを使ってゼロ℃からの昇温プログラムで測定されているので、可能性が低いと予想されます。念のため、2回の測定における1,3-ブタジエンの確認イオンと定量イオンの強度比に差異がないことを確認してください。夾雑物による汚染が原因であれば、 $m/z=53$ の相対強度が100%を超えると予想されます。



1,3-ブタジエンのキャニスター内における安定性