

# 令和元年度環境測定分析 統一精度管理調査

## 参加者からのご質問と回答

## はじめに

ここに示しています質問と回答については、令和2年6月23日～7月17日にあった質問です。

質疑応答の内容につきましては、後日ホームページに掲載します。

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## Q1

- ・ 自社が使用したろ紙の種類がA・B・C社・その他のどれに該当するのか教えて下さい。
- ・ 使用したろ紙： ミリポア

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

**A1**

(鉛) 資料編の表1-1-1-3-23において、ミリポアはBです。

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

**Q2**

灰化の方法(塩酸又は硝酸酸性で煮沸、塩酸又は硝酸による分解、硝酸と過塩素酸による分解、硝酸と硫酸による分解)による分析値の違いはありましたでしょうか。

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A2

(鉛) 硫酸を用いた場合、硫酸鉛が沈殿したため、外れ値となりました。塩酸、硝酸、過塩素酸を用いた場合は、資料編の表1-1-1-3-37のとおり、平均値に有意差はありませんでしたが、室間精度SDが、塩酸で煮沸の方が硝酸で煮沸および硝酸で分解よりも有意に大きくなりました。

(砒素) 分析方法により灰化（湿式灰化）の方法は異なりますが、分析結果への影響はほとんどみられませんでしたが。具体的には、水素化物発生法（原子吸光法、ICP発光分光分析法）では、硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、過塩素酸等を組み合わせ、「硝酸・硫酸分解」、「硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解」、「硝酸・硫酸・過塩素酸分解」等により硫酸白煙まで加熱していましたが、分析結果への影響はほとんどみられませんでしたが。一方、ICP質量分析法は（鉛のICP質量分析法と同様と考えられますが）、ほとんどが硝酸の使用（硝酸による煮沸又は硝酸による分解）であり、こちらも分析結果への影響はほとんどみられませんでしたが。詳細は、本編の表2-2-1-2(1)及び表2-2-1-2(4)等を参照してください。

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## Q3

鉛及び砒素としての濃度は、どれくらいの数値が期待される試料でしたでしょうか（つまり、設定濃度はいくつだったのか）。試料のロットごとのバラつきは、どの程度なのか、日本環境衛生センターで確認した結果があれば教えてください。

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## A3

日本環境センターでの確認結果は以下のとおりです。

(鉛) 平均値 : 9.75 mg/kg、標準偏差0.109 mg/kg、  
試料間精度 (CV%) 1.12

(砒素) 平均値5.07 mg/kg、標準偏差0.0825 mg/kg、  
試料間精度 (CV%) 1.63

令和元年度環境測定分析統一精度管理調査結果 (資料編) の464頁に掲載されていますのでご参照ください。



# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## Q4

含有量試験では塩酸を用いるため、ICP-MSによる測定の場合、特にAsで分子イオン干渉を受ける可能性がある。干渉低減策の有無や方法の違いにより、結果にどのような差が出たのかをご教示下さい。

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## A4

(鉛) 資料編の表1-1-1-3-76のとおり、コリジョン・リアクションセルの実施を行った場合と行わなかった場合では、平均値に有意差はありませんでしたが、空間精度CVは実施を行った場合の方が優位に小さくなりました。表1-1-1-3-77のとおり、コリジョン・リアクションセルの使用ガスの種類による有意差はありませんでした。表1-1-1-3-78のとおり、使用ガス流量によって平均値に有意差はありませんでしたが、空間精度CVは3mL/minよりも5-8mL/minで有意に小さくなりました。

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A4(続き)

(砒素) ICP質量分析法では(Q2に示したように前処理に塩酸を用いることはほとんどありませんが)、土壌の含有量試験では1mol/L塩酸による溶出のため、質問のとおり多原子( $\text{ArCl}$ 、 $\text{CaCl}$ )イオンによるスペクトル干渉を受けます。干渉の低減又は補正の方法としては、コリジョン・リアクションセルの使用、補正式による補正、二重収束形のMSで測定、砒素を水素化物としてICPへ導入して測定、これらがJIS K 0102に記載されています。今回の調査では、コリジョン・リアクションセルの使用と補正式で補正のふたつの方法の適用がありました。資料編の表1-1-2-3-76~78のとおり、コリジョン・リアクションセルの実施は多くで行っており、行わなかった場合がほとんどなかったためか分析結果に有意差はありませんでした。またコリジョン・リアクションセルの使用ガスの種類と流量による有意差もみられませんでした(ただし、ガスの流量に関して、3mL/min未満で室間精度CVが若干大きくなっていました)。補正式による補正は実施が少なく、その方法も各種となっており、実施を行った場合と行わなかった場合では有意差はありませんでした。

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## Q5

砒素及びその化合物に関して、前処理方法に関する解析（ICP質量分析法）で、前処理を実施していないものが、加熱分解等の前処理を実施しているものより、報告値が高めであったが、原因は何であると考えられるでしょうか。（SmやNdの影響より大きいと思われると思います。

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A5

(砒素)

- ・ ICP質量分析法での前処理を実施していないものが、前処理を実施しているもの（ほとんどが硝酸による煮沸又は硝酸による分解）より平均値が高めであったのは指摘のとおりですが、本編の表2-2-1-2(4)のように統計的な有意差とはなっていません。この平均値が若干高めの原因として、はっきりしたことはわかりませんでした。下記のように①スペクトル干渉、②非スペクトル干渉等、③その他に区分して検討しましたので参考としてください。

- ①スペクトル干渉については、下記Q7のように多原子イオン(ArCl、CaCl)及び希土類二価イオン(Nd、Sm)による干渉がありますが、硝酸による前処理ではこれらの原因となるCa、Cl、Nd、Sm等の除去等は難しく、干渉の低減の効果はほとんど期待できないと思われます。

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A5 (続き)

- ②非スペクトル干渉（マトリックス干渉）としては内標準法が多く適用されていましたが、共存する有機物（炭素）による増感効果が知られています。この炭素による増感効果は、砒素、セレン、テルル、リン等のオキソ酸陰イオン形成元素に特有なものであり、一般的に内標準として使用される元素ではほとんど観測されません（したがって、この炭素による増感効果は内標準法では補正できません）。なお、今回の試料中の有機物量や前処理（硝酸）による有機物分解の程度等もわからず、この増感効果がどの程度であったかは不明です。
- ③前処理を実施していないものは、空間精度CVも前処理を実施しているものよりも大きい（ばらつきが大きいことがわかります、表2-2-1-2(4)参照）が、有意差とはなっていません。前処理を実施していないものの中には、外れ値にはなっていませんが平均値4.97mg/kgよりも大きめの値（0.6mg/kg台の値）がいくつか分布し、平均値、空間精度SDとも大きな値となったと考えられます。

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A5 (続き)

以上①～③のように、前処理をしていないものの平均値が若干高めであったのは、若干大きめの値 (0.6mg/kg台の値) が多かったこと (③) によります。その原因は、平均値や室間精度SDに有意差がなかったことから、(②による効果よりも) 分析結果のばらつきの程度と考えられます (一般的には前処理は必要ですが、この試料液への前処理の必要性、前処理をしていないと大きめの値が多く又ばらつきの大きい原因等についてははっきりわかりませんでした)。

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A5 (続き)

ICP-MSによる砒素の分析においては、共存有機物（炭素）による増感効果が知られています。これは、砒素、セレン、テルル、リン等のオキソ酸陰イオン形成元素に特有なものであり、一般的に内標準として使用される元素ではほとんど観測されません。したがって、この炭素による増感効果は内標準補正では補正できません。今回の試料でこの効果がどの程度であったかは不明ですが、砒素の濃度が高めとなる要因の一つとして考えられます。ICP-MSにおける炭素による増感効果に関しては、以下の文献が参考となります。

Study on carbon-induced signal enhancement in inductively coupled plasma mass spectrometry: an approach from the spatial distribution of analyte signal intensities, T. Ariga, Y. Zhu and K. Inagaki, J. Anal. At. Spectrom., 34, 1865–1874 (2019).



# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

**Q6**

今回の調査結果において、検量点と濃度比についての記述がありませんが、解析していればご教授お願いします。

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A6

(鉛) 資料編の表1-1-1-3-97のとおり、検量線作成点数により平均値に有意差はありませんでしたが、室間精度SDは9点の場合より5点以上8点未満で小さい結果となりました。表1-1-1-3-98のとおり、試料指示値/検量線最高濃度の比による有意差はありませんでした。表1-1-1-3-99のとおり、空試験/試料指示値の比により平均値に有意差はありませんでしたが、0.3以上0.6未満の方が1.0以上よりも室間精度CVが小さくなりました。

(砒素) 資料編の表1-1-2-3-92のとおり、検量線作成点数により平均値、室間精度SDともに有意差はありませんでした。表1-1-2-3-93のとおり、試料指示値/検量線最高濃度の比により平均値に有意差はなく、室間精度CVは一部水準間で有意差はあった(0.2以上0.4未満及び0.6以上0.8未満が他の水準の室間精度SDはよりも小さくなっていた)が一定の傾向はみられなかった。表1-1-2-3-94のとおり、空試験/試料指示値の比により平均値に有意差はありませんでした。

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

**Q7**

調査結果の総括評価（本編47頁）には、「ICP質量分析法の場合、土壌試料では多原子イオンや希土類2価イオンによる干渉に留意し、これらの適切な低減又は補正が望まれる」とありますが、具体的にはどのような方法が考えられるでしょうか。ご教示ください。

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A7

(砒素) 多原子イオン(ArCl、CaCl)、希土類二価イオン(Nd、Sm) のスペクトル干渉の低減又は補正の方法例については、本調査での適用例を含めてその概要を下記に示します。これらの方法の適用にあたっては、そのいずれの方法においてもその効果・有効性等に関し事前の検討が必要と考えられます。

- ・ コリジョン・リアクションセルの使用

大部分の機関(本調査)で適用され、それらは多原子イオン対応でした(希土類二価イオンに対しては、この方法を使用しても、他の方法も必要であると考えられます)。この方法は、JIS K0102の61.4及びJIS K0133 (高周波プラズマ質量分析通則)に示されています。

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A7 (続き)

- ・ 補正式による補正  
多原子イオン、希土類二価イオンに対して、いずれも一部の機関で適用されていました。この方法は、多原子イオンに関してはJIS K0102の61.4に補正式例等が示され、また希土類二価イオンに関しては補正式例等が本編49ページに示されています。なお、補正量が大きい（補正前の50%を超える）場合には正確さが低下するため、この方法は適用しません。
- ・ 水素化物発生法による測定  
本調査では適用した回答はありませんでした。この方法（前処理や水素化物発生等）については、JIS K0102の61.2の水素化物発生原子吸光法（又はJIS K0102の61.3の水素化物発生ICP発光分光分析法）と同様にして水素化砒素を発生させて測定します。なお、この方法はJIS K0102の61.4に示されています。

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A7 (続き)

- ・ 二重収束型の質量分析計による測定  
本調査では適用した回答はありませんでした。この方法では、例えば多原子イオン( $\text{ArCl}$ ) に関しては、砒素 ( $^{75}\text{As}$ ) と多原子イオン ( $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ ) の分離は高分解能 (分解能10000程度) が適当とされています。なお、この方法は JIS K0102の61.4及びJIS K0133 に示されています。
- ・ 化学分離後に測定  
希土類二価イオンに関しては、一部の機関で適用されており、その方法は陽イオン交換樹脂による希土類二価イオン ( $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ ) の分離です。なお、この方法は、JIS K0102に示されていません (文献「藤森英治 : ICP-MSを用いる土壌試料中ヒ素及びセレンの定量分析—陽イオン交換分離による希土類元素の二価イオン干渉の除去— 分析化学, 67(7), 423-429 (2018)」をご参照下さい)。

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## Q8-1

(鉛) ICP発光分光分析法は、他の3つの方法より低濃度になる傾向があるということですが、実際どのような共存元素が妨害しているのか、また妨害を回避する方法は何が適切なのかご教授いただけたい。

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A8-1

(鉛) ①ICP発光分光分析法で低濃度になる原因として、総塩濃度が高いことにより、ネブライザーで試料溶液を噴霧する効率が低く、プラズマに導入される試料量が少ないこと（物理干渉）が挙げられます。220.35nmにおけるアルミニウムの分光干渉や、217.00nmにおける鉄の分光干渉は、正の誤差を与えるので、低濃度の原因にはなりません。物理干渉を回避する方法は、希釈により総塩濃度を下げる、溶媒抽出等の化学分離により総塩濃度を下げる、標準添加法、内標準法、があります。いずれにしても、鉛の定量分析に先立って定性分析（半定量分析）を実施して、およその鉛濃度、総塩濃度、分光干渉、内標準候補元素濃度を把握すべきです。総塩濃度が数十mg/L以下になるように希釈をして鉛が定量下限以上存在するなら、物理干渉がかなり改善した状態で分析できます。総塩濃度が高く、鉛濃度が低いため、希釈だけでは物理干渉が回避できない場合は、化学分離、標準添加法、内標準法を検討します。化学分離は操作が煩雑であるため、習熟していない場合はかえって不正確な結果を出します。



# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A8-1 (続き)

標準添加法は、分光干渉やバックグラウンドの変動が小さい場合は有効です。内標準法では、試料中にもともと含まれる量が十分に少なく、分光特性が鉛に似ている（原子線かイオン線の別、励起エネルギーが近い、発光強度やS/B比なども似ている）といった条件を満たす内標準元素を選択することが重要です。

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## Q8-2

(鉛) ②ICP発光分光分析法で内標準法を採用する場合、内標準物質の回収率は何%以上が望ましいですか？

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## A8-2

(鉛) ②内標準の回収率を、内標準補正の基準となる溶液（一般的に検量線のブランク溶液を100%とする）の信号強度に対する相対値であるとする、この値が80%を下回る場合には、内標準元素と測定対象元素の挙動の違いが顕著になると思われます。

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## Q8-3

(砒素) ①JIS K0102 61.2では、前処理操作の部分で過マンガン酸カリウム溶液を溶液が着色するまで滴加し、加熱中に色が消失したら追加で加えるとあります。最初に加える過マンガン酸カリウム溶液の量を、途中で色が消失しないよう多めに滴加すると定量に悪影響がありますか？

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## A8-3

(砒素) ①過マンガン酸カリウム溶液を溶液が着色するまで滴加するのは、砒素(V)の酸化状態で硫酸白煙まで加熱して有機物分解するためです。この酸化状態の保持のことからでは大過剰な過マンガン酸カリウム溶液の添加は問題ないと考えられます。しかし、大過剰な過マンガン酸カリウムは酸化マンガンの沈殿ができ、その処理が必要があります(試料により生成の程度は異なると思われる)ので、JISのとおりがよいと考えられます。

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## Q8-4

(砒素) ② JIS K0102 61.2にある原子吸光測定  
の検量線範囲だと、検量線が2次式になると思  
います。検量線は1次式の方が望ましいと思  
いますが、2次式でも問題ありませんか？

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A8-4

(砒素) ② JIS K0102 61.2にある原子吸光測定の見量線範囲の例は5～50 $\mu\text{g}/\text{L}$ と示されており（これは水素-アルゴンフレームの例であり）、見量線は一次式（直線）になります（本調査の参加機関の見量線も直線となっています）。加熱石英セルの使用の場合、水素-アルゴンフレームよりも低濃度の見量線作成となるが見量線は一次式（直線）になっています（加熱石英セルは水素-アルゴンフレームよりも感度がよいことはJISにも示されています）。なお、二次式等の高次の見量線については、その線への各点を合わせる（フィッティングがよくなるようにする）ものであり、各点の正常性のわかりやすい一次がよいと考えられます。一般的には見量線は一次式を採用することが多く、ここでの砒素の場合では直線（一次）となる範囲内で作成すべきと思われます。

# 1. 土壌試料

## (鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

### A8-4 (続き)

(参考として) 参加機関での状況を示すと、水素-アルゴンフレームの適用25回答に対し加熱石英セルが74回答と多くなっていた(資料編の表1-1-2-3-60参照)。参加機関の検量線の作成状況については、水素-アルゴンフレームでは検量線の最小濃度は $0.3 \sim 30 \mu\text{g/L}$ (中央値 $1 \mu\text{g/L}$ )、加熱石英セルでは最小濃度は $0.2 \sim 10 \mu\text{g/L}$ (中央値 $1 \mu\text{g/L}$ )であり、いずれも検量線の最高濃度は最小の10倍程度が多く、検量線は一次式でした。



# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

**Q9**

定量下限・報告下限について、土壌含有量試験の場合、どの程度を想定していますでしょうか。環境基準の1/10程度(15mg/kg)あるいは基準の1/150程度(1mg/kg)など、環境省の考えをご教示ください。

# 1. 土壌試料

(鉛及びその化合物、砒素及びその化合物)

## A9

土壌含有量試験の定量下限値については、「土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン（改訂第3版）」の「Appendix-17. 測定方法に係る補足事項」の「4. 土壌含有量調査に係る測定方法についての補足」において、「土壌含有量調査では、定量下限値は土壌含有量基準の1/10を目安とする。」としています。

## 2. 模擬水質試料 (農薬)

### Q1

今回のサンプルは、一部の項目が通常使用している検量線の範囲外となったため、試料量を半分で再抽出し、若干、検量線の最高濃度を大きくする対応（1.2倍）をとりましたが、実試料で試料量が少なかった場合等では、どのような対応をとるのが適当であるか、ご教示ください。

## 2. 模擬水質試料 (農薬)

### A1

試料は、再分析を考慮し、最低2回は分析できる量を確保することが望ましいですが、試料量が確保できない場合は、内標準物質（シリンジスパイク）添加前の試料前処理液を定容した後一部を分取して測定し、大まかな濃度を把握した上で適宜希釈するののも一つの方法です。

分析法の適性試験を行った後に、供試試料量を変更すると、通常は前処理における濃縮率が変わることになるので、結果として分析法の定量下限値が変化します。このことが分析目的上問題になることがないか、検討が必要です。データ取り扱いに問題が生じる場合は、分析目的を見直す場合もあるでしょう。

質問された機関では、試料濃度が検量線濃度範囲の上限を超えていたということなので、高濃度の検量点を追加した検量線を再構築して定量し直す、試料最終検液を分取・希釈・定容し、別種の内部標準物質を使って定量しても問題がなかったと考えます。

また、試料量が少ない場合は、最終濃縮液量を少なくすることで感度を確保することが可能です。この場合は、検体への内部標準物質の添加量を検量線作成用の標準液と同じにするために、検量線の再構築が必要になります。

## 2. 模擬水質試料 (農薬)

**Q2**

LC/MS/MSによる多成分同時分析法（ゴルフ場農薬、別添Ⅱ 1）の定量方法について、絶対検量線法と内標準法どちらが望ましいか。本試料で内標準法による場合、推奨する内標準物質があればご教示ください。

## 2. 模擬水質試料（農薬）

### A2

必要な精確度が確保できれば、絶対検量線法と内標準法のどちらでも問題ありません。内標準物質として最も適しているのは、カラムからほぼ同時に溶出する<sup>13</sup>Cラベル化合物です。重水素ラベル化合物は保持時間がずれるので、カラムから共溶出する物質から受ける影響が非ラベル化合物と異なると、補正により精確度が悪化する場合があります。

内部標準物質添加による定量精度の向上は、①添加量変動の補正効果、②分析機器の感度変動補正効果、③試料マトリックスに由来する感度変化補正効果によってもたらされます。GC/MS (/MS)とLC/MS(/MS)分析では、これらの効果の発揮されやすさが異なるために、GC/MS (/MS)では内部標準法による定量が一般的なのに対して、LC/MS(/MS)分析では絶対検量線法が一般的です。

上記3つの効果の①についてみると、LC/MS(/MS)分析では、室温又は冷蔵の注入口に試料を注入し、しかも注入量が5 $\mu$ L以上と比較的多いので、注入量の変動がGC/MS(MS)分析に比べると小さいと言えます。②については、両分析法で違いがないと考えられます。③については、LC/MS(/MS)分析の場合、イオン化工程におけるマトリックスによるイオン化促進または抑制が感度変化の主因です。それに対してGC/MS(MS)分析では、測定成分の注入口及び分析カラム内での吸着の促進又は抑制が感度変化の主因です。

こうしたマトリックス効果発現の機作の違いから、LC/MS(/MS)分析に添加する内標準物質には、イオン化工程で測定成分と共に存在する、言い換えると保持時間が同じであることが不可欠です。かつ、マトリックスから受ける効果の程度も同程度であることも求められます。結果として、内標準物質として有効なのは、測定成分のラベル化合物に限られます。一方、GC/MS(MS)分析では、内部標準物質が必ずしも同じ保持時間である必要はありません。試料に含まれず、イオン化で複雑なフラグメントを作らず測定成分の定量を妨害しない物質であれば使用可能です。

## 2. 模擬水質試料 (農薬)

### Q3

フェニトロチオン、シマジン等について、設定濃度と分析の中央値との間で少し差があるように見えますが、何か原因はあるのでしょうか？

## 2. 模擬水質試料（農薬）

### A3

令和元年度環境測定分析統一精度管理調査結果本編4頁 表1-3-2(1)下に共通試料2を前処理せず測定した結果を記載していますが、中央値はこの測定結果に近い値が得られています。このうち、GC/MS測定による結果が多くを占めた物質（イプロベンホス、フェニトロチオン、イソプロチオラン、シマジン、フェノブカルブ）の測定結果が設定値より低い傾向を示しています。均質性、保存安定性及び標準品の純度が原因ではないことは確認されていますが、今回の調査結果からは原因を特定することはできませんでした。

市販の混合農薬標準液の種類及び最終検液の濃度の違いが測定結果（外れ値及びNDを除く中央値及び平均値）と設定値との違いに影響した可能性についても検討してみました。

検討は、メーカーが異なる5種の混合農薬標準液（混合農薬の種類が13から73種）の各0.010、0.10、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の溶液に3種の内部標準物質を添加し、GC/MSレスポンスを比較した結果、濃度が0.010 $\mu\text{g}/\text{mL}$ では、イプロベンホスとフェニトロチオンのレスポンスに標準液間で差がみられませんでした。と0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ では混合農薬の種類数が多い標準液でレスポンスが高くなり、この傾向は1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ で顕著になりました。

内部標準物質は種類によって濃度とレスポンスの増加傾向に違いが認められました。この結果から、GC/MS供試検液の濃度レベルと混合農薬標準液の種類が定量結果に及ぼす影響定量をまとめると、次表になります。



# GC/MS供試検液の濃度レベルと混合農薬標準液の種類が定量結果に及ぼす影響

混合農薬標準液の濃度	市販の混合農薬標準液の種類の違いと定量結果の関係
0.010～ 0.10 $\mu\text{g/mL}$	共存する農薬の種類数とGC/MSレスポンスが無関係なので、検討した13種、50種、66種、73種農薬混合標準のいずれの標準液を用いても、絶対検量線法、相対検量線法で内部標準物質として $^{13}\text{C-HCB}$ 、フェナンスレン- $d_{10}$ 、クリセン- $d_{12}$ を用いても定量結果に明瞭な違いを引き起こさない
0.10 $\mu\text{g/mL}$	検液に溶けている農薬の種類とその数と濃度によって発生すると予想されるマトリックス効果が、検討したどの農薬混合標準液に近いのかを評価していないので、検体濃度と測定値とずれの大きさを見積もることはできない。イプロベンホス及びフェニトロチオンについて、絶対検量線法で算出する定量値は農薬混合標準の種類によって1.3倍、相対検量線法で算出する定量値は農薬標準品と内部標準物質の種類組み合わせによって最大1.2～1.3倍の違いが生じると予想される
1.0 $\mu\text{g/mL}$	イプロベンホスについて、絶対検量線法で算出する定量値は農薬混合標準の種類によって1.4倍、相対検量線法で算出する定量値で最大1.3倍の違いが生じると予想される。フェニトロチオンについて、絶対検量線法で算出する定量値は農薬混合標準の種類によって2.0倍、相対検量線法で算出する定量値は、農薬標準品と内部標準物質の種類組み合わせによって最大1.5～1.9倍の違いが生じると予想される

## 2. 模擬水質試料 (農薬)

### Q4

本編57頁 19) 検量線に関する解析について  
二次近似を行う場合は検量点を7点以上設けることが望ましいとされているが、検量点間の濃度比はどのように設定するのが望ましいでしょうか。  
水道水質検査においては4以内とされています。

## 2. 模擬水質試料 (農薬)

### A4

2次近似を行う場合に、検量点間の濃度比をどのように取るかについて規定した測定法は見当たりませんが、試験法に定められている定量範囲のなかで検量点を7点以上取ることを前提として、等間隔となるように設定するのが基本となります。

なお、化学物質環境実態調査(化学物質環境実態調査の手引, H27年度版, p 63)においては、2次曲線は用いずに直線で近似することとし、低濃度側と高濃度側とで別々の検量線を立てることとしています。これは、最小二乗法で求めた広範囲の直線近似の検量線を適用した場合、低濃度側の測定に誤差が生じやすい可能性があるため、想定される試料中での濃度に対応させた、等濃度間隔での直線の検量線を作成する必要がある、とされています。

直線近似で検量線を作成する場合の濃度幅は、理想的には10倍以内とされています。環境調査の現場で、この濃度範囲で作成した検量線を使うことは難しいと予想されます。50倍程度の濃度幅が実務に適した範囲といえると思います。結果として、GC/MS(MS)分析では二次近似検量線を用いざるを得ないことになるのではないのでしょうか。

二次検量線の定量精度を評価する場合は、 $r^2$ 値に加えて、各検量点の乖離率が小さい(例えば±15%未満)ことを確認する必要があります。

## 2. 模擬水質試料 (農薬)

**Q5**

模擬水質試料の具体的な調製方法をご教示下さい。

## 2. 模擬水質試料 (農薬)

### A5

模擬水質試料の具体的な組成につきましては、令和元年度環境測定分析統一精度管理調査結果（資料編）p72をご参照ください。

## 2. 模擬水質試料 (農薬)

**Q6**

環告59号付表6（シマジン及びチオベンカルブの測定方法）では、抽出溶媒がジクロロメタンです。他項目では、使用溶媒を人体や環境に負荷の少ないものに切り替える流れがあるが、農薬においてもそのような動きがあるのか教えてください。

## 2. 模擬水質試料 (農薬)

### A6

本測定方法は、シマジン、チオベンカルブが基準項目となった当初から、環境負荷を考慮し、ジクロロメタンによる溶媒抽出法と、ジクロロメタンを使用しない固相抽出法が規定されています。なお、溶媒抽出法において、抽出溶媒をヘキサンとするとシマジンの抽出率が低くなることが報告されています（奥村：水質汚濁研究, 14, 109-122(1991)）。

### 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

**Q1**

PCBを2年も続けなくて良いのではないのでしょうか。



### 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

#### A1

長期計画の上に立ち、効率的な調査を目指して分析項目を決定しています。PCBの調査を連続して実施したのは、追跡調査として前年度からの改善が見られたか否かを確認することが目的です。

### 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

#### Q2

(PCB) PCB測定において、クリーンアップ後に残存する妨害物質の可能性及び、クロマトグラムにおける夾雑ピークの見分け方のコツについて、ご存じのことがあれば教えていただけませんか。

### 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

#### A2

(PCB) クロマトグラムをよく見て、KCmix(標準混合液)のパターンと合わせます。保持時間が一致してもパターンが合っていないと、PCBの可能性は低くなります。夾雑ピークかPCBピークの判定基準は明文化されていないと思います。判定を行うためのヒントを整理すると以下の通りです。

- カネクロール製品の異性体のピークパターンと、底質に残留するPCB異性体のピークパターンは類似する(同族体組成には違いがある)ので、ピークパターンに違いを生じさせているピークは夾雑物質の可能性が高くなります。

# 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

## A2 (続き)

○底質試料のピークとPCB標準のピークとの保持時間のズレは、以下の原因で起こると考えられます。

1. 夾雑物質ピークであるため
2. 1本のピークが複数のPCB成分で構成されていて、その組成がKC製品と底質試料とで異なるため
3. GCのコンディションや試料に残存する夾雑物の影響で液相の性質が変化したため

1. と2. はピーク毎に早くなったり遅くなったりするのに対して、3. は多くのピークで一様に早くなったり遅くなったりするので区別できます。1. と2. の判別は、1. がピークパターンの変化を伴うことが多いのに対して、2. はパターンが変化しないので、区別できることがあります。

## 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

### A2 (続き)

○夾雑ピークの影響を避けるために定量対象としないピーク数をどの程度まで許容できるかについて規定がないので、自主的に基準を設定して提示できるようにしておくことが望ましいと考えます。

(基準例)  $\Sigma$  CB0%が80%以上が望ましく、70%未満の場合は、GC条件、クリーンアップ方法を変更して再分析する。

### 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

#### Q3

(PCB) 今回のPCBの結果について、パックドカラムーGC/ECDの値が他方法に比べて高くなっていますが、抽出操作、クリーンアップ操作の違いなのか、定量方法の違いなのか、過去の調査結果等から分かっているか、ご教示ください。

### 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

#### A3

(PCB) パックドカラムを使用した場合、クリーンアップが不十分だと、夾雑成分ピークとPCB異性体ピークとの分離が難しく、夾雑成分ピークをPCB異性体と誤同定または、夾雑成分ピークの応答値がPCB異性体応答値に上乘せされ、結果として分析値が高くなる場合があります。

### 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

#### Q4

(総水銀) 試料由来の塩化物イオンによる干渉はなかったのでしょうか？もしあると仮定した場合、どのように確認したらよいのでしょうか？



### 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

#### A4

(総水銀) 今回の調査では、底質試料中の塩素含有量は測定しておらず、また、すべての回答で干渉を抑制する働きもする塩化ヒドロキシルアンモニウムを添加しているため、添加の有無の比較による干渉の評価も困難でした。しかし、もし塩化物イオンの干渉が生じた場合は上記の還元剤の添加によってある程度は抑制されていたと思われます。また、塩化物イオンの干渉の確認ですが、複雑な操作でかつ推定としかありませんが、試料中の塩素含有量の測定か、酸分解後(過塩素酸は不使用)の溶液中の塩化物イオンをイオンクロマトグラフなどで測定し、その濃度の塩化物イオンを添加した酸水溶液について、過マンガン酸カリウム処理および塩化ヒドロキシルアンモニウム処理を底質試料分析と同条件で実施し比較すると、ある程度推定されると思われます。

### 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

#### Q5

(総水銀) 本編89頁個別機関の棄却原因に関する解析・評価について、I機関のアンケート調査での当該機関の回答において、2時間の加熱中に過マンガン酸カリウムの赤紫色が消失したためとしているが、どの程度の時間消失していたのでしょうか。底質調査方法においては、加熱操作中に消失した場合は過マンガン酸カリウムを追加しても良いとなっておりますが、追加する操作はどの様にすべきか注意事項があればご教授下さい。

### 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

#### A5

(総水銀) I機関においては、加熱時間の大半は色が消失していたというお答えでした。加熱操作中に消失した場合の過マンガン酸カリウムの追加は最小限量とし(着色したら追加量を減らすなど)、追加回数もできるだけ少なくして水銀の汚染や損失につながりやすい加熱操作の長時間化を避けた方が良くと思います。

### 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

**Q6**

(総水銀) 底質調査方法の測定のところ、塩化物イオンを大量に含む試料では正の誤差を与えますが、具体的にどのくらいの濃度ですか？また、その場合加える塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液の量の目安はどの程度でしょうか？

### 3. 底質試料 (PCB、水銀)

#### A6

(総水銀) 干渉を生じる塩化物イオンの濃度は、試料や前処理条件に依存するため具体的な濃度を示すのが難しいと思います。干渉を生じる塩素の生成率は試料由来の酸化性物質や過マンガン酸カリウムの添加量に依存し、また、測定時の干渉度は測定する水銀濃度の高低に依存します。なお、分析原理が類似している水溶液試料中の水銀分析(環境省告示第59号の還元気化原子吸光法)については共存陰イオンの測定干渉の報告があり(愛知県環境調査センター所報47、43-48)、塩化物、フッ化物、リン酸、臭化物、硝酸、硫酸の各イオンが100ppm共存する場合の0.2ppb水銀の定量では、塩化ヒドロキシルアンモニウムの添加の有無で分析値の明確な差は無く、この条件では干渉は観測されませんでした。また、塩化ヒドロキシルアンモニウムの添加量ですが、添加した過マンガン酸カリウムの添加量にも依存するため一律に示すことが難しいと思われます。

### 3. 底質試料 (PCB、総水銀)

#### A6 (続き)

発生する塩素の還元は酸化還元反応式上は同モル量の添加となりますが、この他に過剰の過マンガン酸カリウムの除去や二酸化マンガン(生成している場合)の分解にも消費されます。一方、塩化ヒドロキシルアンモニウムの過剰量の添加は水銀の気化損失の可能性も出てくることから、着色の消失や二酸化マンガンの分解消失を確認し、必要最小限の添加量に留めると良いかと思えます。