

令和2年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

参加者からの質問と回答

はじめに

ここに示しています質問と回答については、今回の説明会にあたって事前に頂いた質問です。

これまでと同様、後日ホームページに掲載します。ホームページへの掲載については、以下のように予定しています。

- ・ この場所（説明会）での意見などを含めた回答とします。
- ・ また、回答は表現等の整合性をとります。
- ・ 説明会での質問についても、その回答を掲載します。
- ・ 質問は、これからも受け付けており、随時掲載します。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

Q1

- 「分析に用いた試料の分取量」が1mL刻みで集計されていましたが、0.5mL以下でまとめたものはないでしょうか？（滴定量4.5mLに近づけるために1mL以下の量も変えて分取しているか知りたい）

また、滴定量も1mL刻みで集計されていましたが、適正滴定量範囲が3.5～5.5mLなので0.5mL以下の刻みで集計した方が良いと感じました。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

A1

- 試料量を0.5 mL刻みとした解析結果表を作成し、下記に示します。調査結果の概要は1 mL刻みと変わりありません（詳細は調査結果：本編の35ページを参照してください）。

試料量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 3未満	1	185	—	—
2. 3以上3.5未満	1	173	—	—
3. 3.5以上4未満	1	179	—	—
4. 4以上4.5未満	24	171	6.24	3.65
5. 4.5以上5未満	2	155	—	—
6. 5以上5.5未満	329	167	5.65	3.39
7. 5.5以上6未満	7	161	4.36	2.71
8. 6以上6.5未満	56	162	4.52	2.80
9. 6.5以上7未満	5	158	6.98	4.40
10. 7以上	9	155	6.10	3.95

A. 模擬排水試料

A-1. COD

Q2

- ・ 使用する水の確認試験で、0.15-0.20の値を下回る場合について、どのように考えればよいのでしょうか。他事業者の方の対応について知りたいです。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

A2

- ・「通常の空試験のCOD値（加熱あり）と加熱なしのCOD値の差は0.15～0.20程度」が一般的です。水や試薬中の有機物はゼロでないため、この値を下回る場合は少ないと考えられますが、下回るときは測定操作に問題がある可能性もあり、測定操作を確認するとよいと思われれます（測定操作に支障がなければ、その水を使用してもよいと考えられます）。なお、この値を上回る場合は水又は試薬に有機物が含む可能性があり、その水は使用しないこととなります。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

Q3

- ・ 硝酸銀溶液を10mLを超えて必要な場合、どのように硝酸銀の必要量を求めているのか知りたいです。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

A3

- 硝酸銀溶液の必要量は、塩化物イオンの当量よりも多い量を加えます（例えば、硝酸銀溶液（200 g/L）では5mL過剰に加えます）。当量としては、試料中の塩化物イオンを定量すれば算出できるが、煩雑です。現実的には、硝酸銀溶液を試料に滴加して、塩化銀の生成状態から当量を定性的に判断するのがよいと考えられます（多くがそのようにしていると思われる）。

硝酸銀溶液（200 g/L）の必要量が10 mLを超える場合には、全体の溶液量が多くならないように、硝酸銀溶液（500 g/L）を用いる（当量よりも2 mL過剰に加える）又は硝酸銀の粉末を用いる（当量よりも1 g過剰に加える）こととなります。硝酸銀溶液（500 g/L）又は硝酸銀の粉末を使用する場合にも、硝酸銀溶液（200 g/L）の場合と同様に、「試料中の塩化物イオンを定量して当量を算出」又は「試料に添加して塩化銀の生成状態から当量を定性的に判断」した後、更に過剰に加えるとよい。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

Q4

- ・ 硝酸銀添加後の攪拌方法（スターラーか手動か）と具体的な時間を教えてください。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

A4

- 硝酸銀としては、硝酸銀溶液（200 g/L）の他、硝酸銀溶液（500 g/L）、硝酸銀の粉末の添加があり、これらを合わせて、攪拌方法とその時間を下表に示します。攪拌方法としては、手動が約3/4、スターラーが約1/4であり、その他（振とう等）は少なかった。手動の攪拌時間については、0.05～10分の範囲であり、多くは0.5分、次に1分であった。スターラーの攪拌時間については、0.5～30分の範囲であり、5分が多く、次に10分でした。

なお、攪拌方法、攪拌時間とも、分析結果との関係はみられませんでした（また、攪拌回数についても分析結果との関係はみられませんでした）。

攪拌方法	回答数	攪拌時間(分)			
		最小値	最大値	中央値	平均値
1. 手動	297	0.05	10	0.5	0.81
2. スターラー	106	0.5	30	5	7.6

A. 模擬排水試料

A-1. COD

Q5

- ・ ブランク値と使用している水の種類（蒸留水、イオン交換水など）による差を教えてください。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

A5

- ・ 使用した水の種別別の空試験の滴定量については下表のとおりであり、水の種類による空試験に大きな違いはみられませんでした。なお、詳細は調査結果：本編の39ページに示したように、空試験の滴定値は0～2.5 mL（3回答を除くと0～1.5 mL）であり、COD値に影響するような大きな空試験の滴定値はありませんでした。

使用した水	回答数	空試験の滴定量(mL)			
		最小値	最大値	中央値	平均値
1.蒸留水	143	0.05	2.5	0.33	0.464
2.イオン交換水	52	0.05	2.2	0.27	0.419
3.超純水	222	0	1.4	0.29	0.390
4.その他(RO水等)	17	0.02	1.14	0.45	0.491

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q1

- ・ 標準的な操作方法を具体的に画像か動画で示して欲しい。

同様の操作方法で行ったが、ばらつきがあり正確な分析を行う為に注意事項があれば具体的に教えて下さい。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A1

- 標準的な操作方法については、説明会の資料（簡単なもの）を示していますので参照ください（分析を実施する場合には、標準的な方法よりも、実際の操作方法としてのSOP（標準作業手順書）の方が重要と考えます）。
なお、後段の注意事項については、今回の試料では植種液の種類や植種希釈水の調製に関することが主であり、Q2以降を参照ください。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q2

- ・ BODの分析の際、標準液の分析値の再現性が悪く、低いときは100を切る時もあります。手順の見直しや、ばっ気時間の調整など検討したものの明確に改善されません。今回の結果を拝見しますと、結果が低めに出ている機関もあるようなので、何か共通点などありましたでしょうか。今後の参考にさせていただきたく、ご教授いただければ幸いです。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A2

- 今回の試料で分析結果が低値になっていた原因としては、植種液に関することが主であると考えられました。調査結果から低値の原因等を下記に示します（詳細は調査結果：本編の45～49ページを参照してください）。
- 植種しない：植種は必要であり、植種しないと低値になる
- 市販品により調製した植種液を用いる：市販品以外（河川水や下水等）よりも低値となる
- 植種希釈水のBODが適切でない：植種希釈水の適切なBODは0.6～1 mg/Lであり、低濃度では低値となる
- 植種希釈水の活性度が適切でない：グルコース-グルタミン酸混合標準液のBODは210～230 mg/L) であり、標準液の測定結果が低濃度では低値となる

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q3

- ・ 植種液の選定について、JIS K 0102 21 注4で硝化生物が多いものは好ましくないとなっています。市販品の植種は硝化細菌が含まれておらず、河川や下水の植種より低値となることが予想され、今回の結果においても平均値に差が見られました。植種液について、推奨される選定方法や調整方法があればご教授ください。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A3

- 今回の試料における植種液の選定としては、Q2のとおり、市販品以外（河川水や下水等）がよいと考えられます。その場合にも、「植種希釈水のBOD」及び「植種希釈水の活性度」の確認等は重要です。

なお「JIS K 0102 21 注4」は生下水を植種液として使用する場合のことであり、一般論ではないと考えられます。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q4

- ・市販の植種液を使用して標準試験のBODが低い場合、改善法はありますでしょうか。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A4

- ・ 今回の調査結果からは、市販の植種液を使用での改善法は明らかになりませんでした（Q3のように、市販品以外では「植種希釈水のBOD」及び「植種希釈水の活性度」の確認等が重要でした）。一般的となりますが、植種液についてはその調製方法や試料への適否等の確認が重要と考えられます。その方法例としては、「JIS K 0102 21の備考2」に試料に適した植種液の調製方法が示されているので、市販品においても参照するとよいと考えられます。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q5

- ・ 土壌を使用して植種液を作成する場合、採取後の土壌はどのように保管しているのでしょうか。保管不可でしょうか。

A5

- ・ 腐敗しないようにすれば、暗所、冷暗所のどちらでもよいと思います。好気性微生物の変化（冷所での減少等）が考えられますので、長期では適宜、活性の確認等が必要になると思われます。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q6

- ・ 河川水を植種液として使用する場合、採取後の河川水はどのように保管しているのでしょうか。保管不可でしょうか。

A6

- ・ 河川水は常温での保管では腐敗が考えられるため、冷暗所がよいと思います。好気性微生物は冷所での減少等も考えられますので、長期保管では適宜、活性の確認等が必要と思われます。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q7-1

- 報告書を見ると、植種の有無と植種液の種類が結果に大きく影響を与えていることが示唆されます。すなわち、植種をしない場合は低い値（平均値130 mg/L）となり、また、植種液にJIS K 0102で推奨されている下水（平均値191 mg/L）や河川水（平均値192 mg/L）を使用すると高くなり、植種菌製剤（平均値153 mg/L）を使用すると低くなる傾向が、過年度と同様に今回の結果からも認められます。
共通試料には好気性微生物を含んでおらず、植種せずに測定された結果は、本来なら棄却されるべきデータではないでしょうか。しかし、全体の分散が大きいため、植種をしないことにより得られた低い値が棄却されず、全体の平均値をさらに押し下げたこととなります。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q7-2

- また、植種菌製剤は、過年度の本事業でも低い値が出ることが説明会会場で解説者からたびたび指摘されたことから、当所では使用をやめて河川水に変更した経緯があります。しかし、利便性から植種菌製剤を使用する機関が年々増え、今回の調査では過半数の機関が植種菌製剤を使用しており、そのことがBOD平均値を引き下げたと推測されます。今回、参加機関のBODの平均値はJISどおりに測定されておれば、190~200 mg/Lの値になったと推測され、現に試料調整機関の関東化学の結果も約200 mg/Lでした。植種の種類により、測定値にこれほど大きい差が出ることは、行政指導する立場からは大きい問題であり、精度管理事業で明らかになった問題点として、何らかの対応が求められるのではないのでしょうか。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A7

- ・前記のQ 2、Q 3等を示したように、今回の試料では市販品以外（河川水や下水等）による植種がよいと考えられ、市販品（植種菌製剤から調製した植種液）使用での改善法は明らかになりませんでした。このような結果であり、またJIS K 0102に植種液として市販品は例示されていないこと等から、市販品に関しては十分な生物活性が得られることを確認し、そうでない場合には他の植種を選択する、「JIS K 0102 21の備考2」の試料に適した植種液の調製方法を実施する等の方法を実施するとよいと考えられます。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q8

- ・ 調査結果（本編）に、植種希釈水のBODが0.6～1mg/Lになるよう植種液を水（希釈水）へ添加するとあり、「報告された植種液BOD及び希釈水への植種液の添加量に基づき植種希釈水中のBOD濃度を算出すると・・・」とあります。この算出方法を具体的に教えていただけますか？

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A8

- ・ 植種希釈水の調製としては、本調査では「希釈水への植種液の添加量は調製した植種希釈水1000 mLあたりの植種液の量」として報告されています。したがって、植種希釈水中のBOD濃度の算出式は次のようになります。

$$\begin{aligned} \text{「植種希釈水のBOD (mg/L)」} &= \text{「植種液BOD (mg/L)」} \\ &\times \text{「希釈水への植種液の添加量 (mL)」} \div 1000 \text{ (mL)} \end{aligned}$$

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q9

- ・ 調査結果（本編）に、試料の「ばっ気・攪拌は溶存酸素が過飽和であった場合の処理であり、今回の試料では必要ないと考えられる（・・・ unnecessary 場合にはすべきではない・・・）」とあります。これによると、試料のばっ気は溶存酸素が未飽和の場合にはすべきではないということでしょうか？

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A9

- ・ 溶存酸素が未飽和（少ない）場合には、試料へのばっ気・攪拌の前処理はBODの処理操作（有機物の分解）となり、BOD測定の前処理としては不適切であり、すべきではありません。なお、溶存酸素が過飽和の場合には、ばっ気・攪拌により飽和程度とする必要があります。

A. 模擬排水試料

A-3. 全窒素

Q1

- ・ 沈殿物等がある場合はどのようにサンプリングすればよいか？（容器を静かに上下転回し直ちにメスシリンダー分取もしくはスターラーで攪拌しながらマイクロピペットで分取など）、多段階希釈が必要な場合、1段階目、2段階目はどのようにすればよいか。

A. 模擬排水試料

A-3. 全窒素

A1-1

- 全窒素に限らず、粒子が共存している試料から分析用試料を採取するのは非常に難しく、ばらつきの原因(標準偏差を大きくする要因)と考えられます。完全に均質な試料を採取することは保証できませんが、質問者が考えているように、① 静かに混和した状態でなるべく多くの試料を採取することや、② スターラーで攪拌しながらピペットなどで分取する方法、③ 超音波による方法などが考えられます。

①の場合、全窒素分析のように採水量が限られる場合は最大量を採取することになりますが、高濃度が予想され得る時は採水量を調整する必要があります。液量によっては②のピペットなどで分取する必要があります。が、ピペットの先端の穴の大きなものを使うと詰まることが少なくなります。

A. 模擬排水試料

A-3. 全窒素

A1-2

- ②の場合、砂などの比重が大きい粒子が混入した場合はスターラーでの攪拌も限度があり、うまく均質化しない場合もあります。用いるピペットについて、分取時の測定精度が悪くなりますが、ピペットの先端の穴の大きなものを使うと詰まることが少なくなります。

③の超音波による方法は、流れ分析の自動試料注入装置（オートサンプラー）に付属しているもので、超音波を照射し懸濁物を均質化状態にして試料の一部を分析系に導入するものです。いずれの場合でも、通常行う測定数より多くの試料を測定し、標準偏差によりばらつきを評価します。

また、多段階希釈は粒子が多い試料では勧められません。かといって少ない量の分取も限界があります。前処理において十二分に夾雑成分の分解が十分であれば、分解後に分取する方法もあります。（もちろん、手法の確認試験は必要です）。

A. 模擬排水試料

A-3. 全窒素

Q2

- ・ 希釈倍率による室内精度の違いを教えてください。

A. 模擬排水試料

A-3. 全窒素

A2-1

- 「流れ分析法」における希釈率のデータでは、10倍未満から125倍以下までを5段階に分類していますが、室内精度CV（中央値）はいずれも1%未満であり、精度の差はほとんど認められませんでした。

流れ分析法-試料希釈率	室内測定回数	回答数	室内精度*		室内精度CV%		
			SD (mg/L)	CV%	最小値	最大値	中央値
1. 10未満	3	13	0.199	0.631	0	1.47	0.469
2. 10以上20未満	3	40	0.425	1.34	0	4.36	0.861
3. 20以上50未満	3	68	0.353	1.13	0	2.99	0.683
4. 50以上100未満	3	15	0.364	1.17	0	2.33	0.677
5. 100以上125以下	3	7	0.237	0.752	0.186	1.32	0.480

*:分散分析の結果(SD、CV%)を示している。

A. 模擬排水試料

A-3. 全窒素

A2-2

- 紫外線吸光法では、希釈率が確定可能な設問ではなかったため、代わりに試料液量に関するデータでご説明いたします。2mL未満から10mL以上で5段階に分類していますが、こちらのデータでも室内精度CV（中央値）は0.833から1.51%と小さく、精度の差は認められません。
- 総和法については、回答数が少なかったため割愛いたします。

紫外吸光光度法-分析に使用した共通試料の量(mL)	室内測定回数	回答数	室内精度*		室内精度CV%		
			SD (mg/L)	CV%	最小値	最大値	中央値
1. 2未満	3	37	0.620	1.90	0	5.21	1.07
2. 2以上3未満	3	173	0.485	1.50	0	5.07	0.897
3. 3以上5未満	3	12	0.531	1.63	0	3.74	0.833
4. 5以上10未満	3	20	0.394	1.29	0	2.56	0.929
5. 10以上	3	3	0.435	1.43	1.10	1.55	1.51

*:分散分析の結果(SD、CV%)を示している。

A. 模擬排水試料

A-5. 硝酸性窒素

Q1

- ・はずれ値を除いた報告値のヒストグラムが非常に平均値付近に集中して尖度の高い（分散が極めて小さい）データ分布になっており、平均値の1.15倍程度の値ではずれ値になっています。COD、全窒素、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素についても同様のことが言えますが、特に、硝酸性窒素については、異なる3つの方法（銅カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、イオンクロマトグラフ法、流れ分析法）がそれぞれ多数採用されている中で、ここまで分散が小さくなっているのは、不自然ではありませんか（報告前に機関間で答え合わせ？）

A. 模擬排水試料

A-5. 硝酸性窒素

A1

- 室間精度が小さくなる原因は様々で特定することは難しいですが、一つの可能性としては、硝酸性窒素の濃度が高いため、各分析法の定量下限近傍ではなく、精度良く定量できる比較的高い濃度領域で分析が行われたことと、また、吸光光度法および流れ分析法による硝酸性窒素の分析値は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の総和量測定から別途行う亜硝酸性窒素の測定値との差分により得られるが、今回の亜硝酸性窒素の濃度が硝酸性窒素の約1/10と低く、硝酸性窒素の分析値の精度への影響が限定的であったこと、などがあると思われます。

A. 模擬排水試料

A-5. 硝酸性窒素

Q2

- ・ 今回の硝酸性窒素の調査において、銅・カドミウムカラムの還元効率がJIS K0170-2に規定する90%を超えていることを確認してから試験したが、設定値より低い結果となった。仮に還元効率を100%として結果を補正すると設定値に近い値となった。硝酸性窒素の試験で銅・カドミウム還元カラムを用いる場合は還元効率を元に結果を補正すべきかどうかご教授願いたい。。

A. 模擬排水試料

A-5. 硝酸性窒素

A2

- 還元効率は、硝酸標準液の還元効率が90%を超えているのであれば補正は特に必要としませんが、測定中は一定であることが重要です。還元効率の安定性は試験水測定の前後で硝酸標準液を測定して比較する、また、高濃度塩など試験水中の共存物質による還元抑制の可能性がある場合は、試料水を希釈して分析値に変化が無いかなど、ご確認されると良いと思います。さらに、分析値が低値となった理由として他の原因(例: 試料の希釈操作の誤差、検量線範囲外や下限近傍での定量など)も合わせてご確認いただければと思います。

A. 模擬排水試料

A-6. アンモニア性窒素

Q1

- ・ 排水告示法のアンモニアの蒸留分析に小型蒸留装置^{注)}の採用はされないのでしょうか。

A1

- ・ 小型蒸留装置の公定法導入につきましては、環境省としても課題として認識しており、今後の状況に応じて必要な検討を行ってまいります。

注：分析前処理の蒸留法であるJIS K 0102の42.1では、2019年の追補において小型蒸留装置が追加された。なお、同方法の使用に当たってはアンモニウムイオンの添加回収試験を行い、回収率が80～120%であることを確認する必要がある。

A. 模擬排水試料

A-6. アンモニア性窒素

Q2

- ・ 蒸留法における蒸留速度の影響がどの程度か具体的に教えてください。

A. 模擬排水試料

A-6. アンモニア性窒素

A2

- ・ 今回の調査では蒸留法の留出速度およびその影響については調べていませんが、分析値に影響を与える可能性があります。例えば、水試料に尿素が共存する場合、留出速度が遅いと一部がアンモニウムイオンとして生成し、正の誤差を生じることが報告されています(参考文献:環境庁、窒素測定の改正点に関する検討結果(1985))。また、留出速度は蒸留装置の容量や種類(蒸留フラスコ500mlと200ml、小型蒸留装置)によって異なるため注意が必要です。

A. 模擬排水試料

A-6. アンモニア性窒素

Q3

- 分析方法と結果の割合を教えてください。（機器分析と手分析に差があるのか知りたいです。）

A3

- 以下のようになっております。平均値及び室間精度に有意差はありませんでした。

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精 度CV%
1.インドフェノール青吸光光度法	140	12.0	0.877	7.33
2.中和滴定法	19	11.8	0.815	6.93
3.イオンクロマトグラフ法	121	12.0	0.699	5.84
4.流れ分析法	77	12.2	0.785	6.42
5.サリチル酸-インドフェノール青吸光光度法	1	12.7	-	-

A. 模擬排水試料

A-6. アンモニア性窒素

Q4

- ・ JISに記載されているアンモニウムイオンの定量範囲がインドフェノールとサリチル酸-インドフェノールで異なっており、これにより事業所によっては試料の濃度範囲による使い分けをしていることがあるのかと思い、主催者側で把握していることがあれば教えてほしいです。また、その他のシチュエーションで使い分けがあれば、どのような内容かご教示いただきたいと思います。

A. 模擬排水試料

A-6. アンモニア性窒素

A4

- ・ インドフェノール法とサリチル酸-インドフェノール法の定量範囲以外の違いとしては、サリチル酸-インドフェノール法は、インドフェノール青吸光度法で使用する刺激性を有するフェノールを必要とせず、また、不安定な次亜塩素酸溶液を用いずに固体試薬を用いるため試験用溶液調製が容易である利点があります。

一方で、発色処理の温度・時間および吸光度測定までの時間も厳密に管理する必要があります(参考: JIS K0102 42.7 (2019追補))

B. 模擬水質試料

B-1. シマジン

Q1

- ・ 固相抽出-GC-MS分析法について、前処理作業で特に留意しなければならない点などがあれば教えてください

A1

- ・ どのような装置・器具を用いて前処理を行うのかによっても留意すべき点は異なりますが、一般的には、①固相のコンディショニング、②通水速度の制御、③固相の乾燥、④メスアップ、⑤器具の移し替え等に留意する必要があります。

B. 模擬水質試料

B-1. シマジン

Q2

・ 今回の試験では行っていませんが、S46環告第59号付表6第1 3 (2) クリーンアップ について質問です。

「カラムクロマトの選択は妨害物質の内容から決める」とありますが、どのように判断すればいいのでしょうか？

妨害物質の内容と選択すべきカラム種類を教えてください。

B. 模擬水質試料

B-1. シマジン

A2

- 記載されているフロリジルカラムとシリカゲルカラムは共に極性物質を保持するためのクリーンアップ手法ですが、充填剤の極性が異なる（シリカゲルの方が極性が強い）ため、分析対象物質や妨害物質の保持の強さが異なります。

そのため、分析対象物質と極性が似ている物質は分離が困難であり、試料によって妨害物の種類や量は異なると思いますが、分析対象物質が妨害ピークと重なり分析が困難となる場合は、カラムの種類を変更するか、分画条件の変更を検討して下さい。

B. 模擬水質試料

B-1. シマジン

Q3

- ・ 測定結果が低くなる要因として考えられる事をご教授頂きたい。

A3

- ・ 「測定結果が低くなる要因」だけだと、様々な原因が考えられるので、一概には言えませんが、一般的には①前処理時のロス、②妨害物質の影響、③使用する標準品の問題、④不適切な検量線作成などが考えられます。

B. 模擬水質試料 イソプロチオラン

Q1

- ・ 調査結果の資料編164ページ表1-2-2-3-113「標準液の作成-検量線作成用標準液-含まれる農薬の種類(イソプロチオラン)」の『30以上』について、本編では平均値が有意に低くなったとありますが、30以上をさらに分類した解析データはありますか。農薬の種類が増えるほど平均値が低くなる、混合している農薬の種類で差がある等の傾向はありましたか。

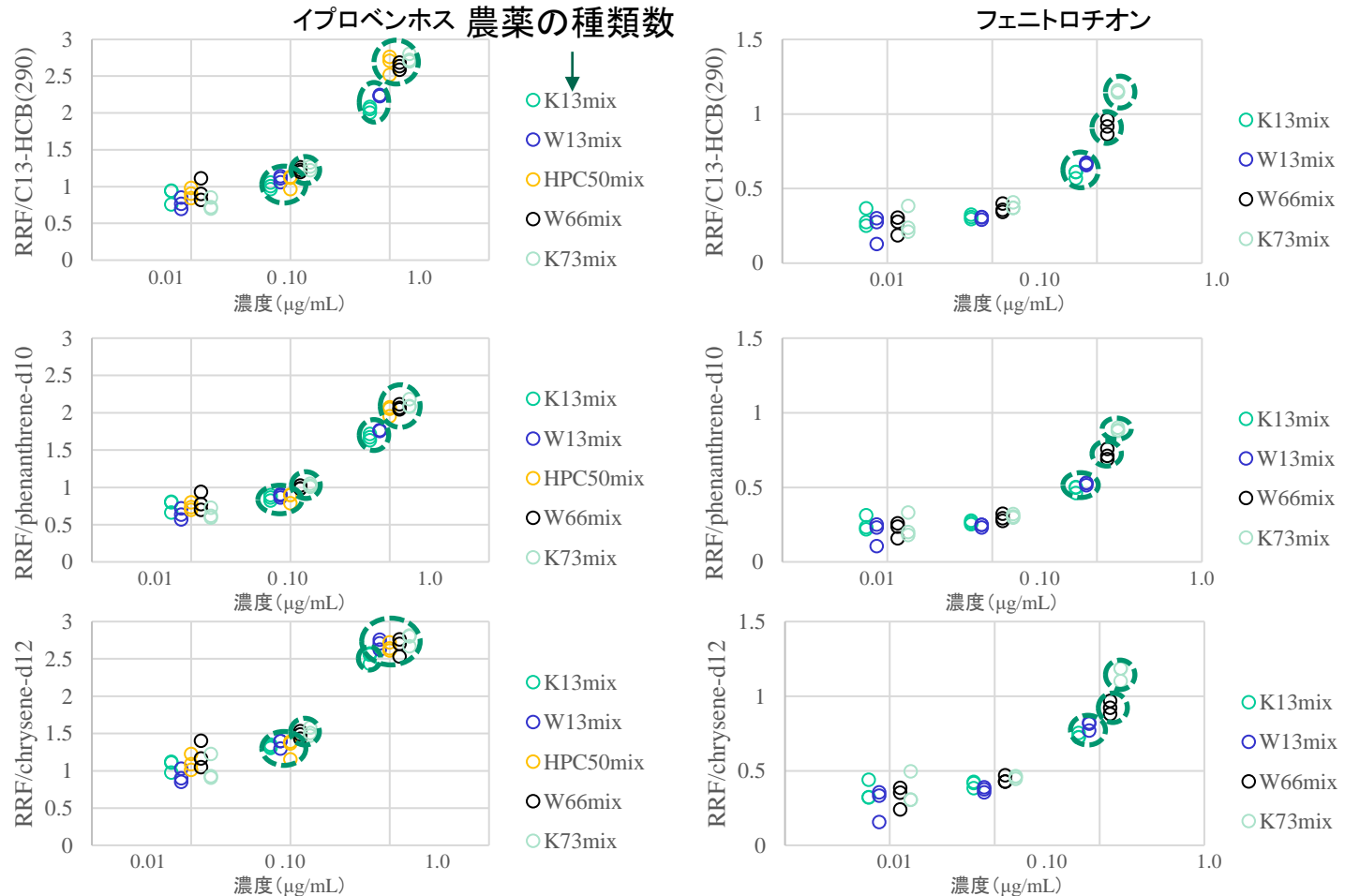
A1

- 標準液中の農薬の種類数の水準を増やして平均値及び空間精度を検定した結果を下表に示します
- 農薬の種類数が30種以上多くなるにつれて平均値が小さくなる傾向は認められませんでした
- しかしながら、この結果で、農薬が誘引するマトリックス効果の影響がなかったとはいえないと考えます

イソプロチオランの定量に用いた標準液に含まれる農薬の種類数と測定精度

標準液の作製-検量線作成用標準液- 含まれる農薬の種類数	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	空間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	空間精 度CV%
1. 1	2	2.56	-	-
2. 2以上10未満	13	2.52	0.448	17.8
3. 10以上20未満	82	2.41	0.336	13.9
4. 20以上30未満	2	1.79	-	-
5. 30以上40未満	4	1.94	0.560	28.8
6. 40以上60未満	3	2.62	0.246	9.41
7. 60以上70未満	21	2.23	0.367	16.5
8. 70以上80未満	12	2.15	0.373	17.3
9. 80以上	4	1.97	0.368	18.7

- 農薬が誘引するマトリックス効果の例を下図に示します
- 農薬の単位濃度当たりの検出器のレスポンス(相対レスポンスファクター: RRF)は、標準液に含まれる農薬の種類数、標準液の濃度、内部標準物質の種類によって変化しています
- RRFの変化の大きさは、農薬の種類によって異なります



5種類及び4種類の市販の農薬混合標準液を希釈調製した標準液をGC/MS (SIM)測定して得られたイプロベンホスとフェニトロチオンの相対レスポンスファクター

- イソプロチオランの標準液中の農薬の種類数と報告値の大きさの関係を厳密に検討するには、以下の項目についても区分する必要があります
 - 使用した分析機器(GC-MS又はGC-MS-MSか、LC/MS/MS)
 - 定量方法(内標準法か絶対検量線法)
 - 内標準物質の種類
 - GC注入方法(スプリットレス注入かパルスドスプリットレス注入)
 - 標準液の濃度
- 追加で検定した水準間で平均値が小さくなる傾向がみられなかった理由は、標準液中の農薬の種類数が上記の要因の影響を超えて報告値に反映されなかったからだと考えられます

B. 模擬水質試料

B-3. フェノブカルブ

Q1

- ・ 固相抽出-GC/MSの精度向上には、溶出前の乾燥が十分なされていることが重要で、当社では窒素で通気を約60分以上実施していますが、より簡単で確実な乾燥方法はないでしょうか？ また、溶出にアセトンよりジクロロメタンを用いた方がその後の測定において水分の影響が出にくくなるので良いと思われませんが、その場合の留意点はありますか？

B. 模擬水質試料

B-3. フェノブカルブ

A1-1

- 乾燥前に、固相カラム接続部に残っている水分を、固相カラムを手振りする、キムワイプに軽く打ち付ける、遠心分離する等の方法で除去してください
- 窒素ガス通気中に固相カラムを吸引しながら通気すると乾燥速度を短縮することが可能です
- また、室温のちがいによる適正な乾燥時間の変化は、通気中に固相カラムの重量を定期的に計測し、固相カラムに残存する水分重量（開封直後の固相カラム重量との差）を調べることでコントロールできます。ちなみに、回答者の経験では、10mg以下を乾燥終了の目安にしています

B. 模擬水質試料

B-3. フェノブカルブ

A1-2

- 溶出液中の水分を除去するには、アセトン溶液であれば、水と混和しない溶媒に転溶した後に無水硫酸ナトリウムに接触させます
- 転溶方法には、①溶出液を窒素吹き付けにより乾固後、転溶用溶媒を加えて溶かす（例えば、 $100\ \mu\text{L}$ →ヘキサンで 1mL 定容）、②精製水、ジクロロメタン等の有機溶媒を入れた分液漏斗に加え振とうする、③冷凍庫（ -20°C ）で一晩冷却し、冷凍庫から取り出し、素早く濃縮管に注ぎ入れる方法があります

B. 模擬水質試料

B-3. フェノブカルブ

A1-3

- ジクロロメタン検液をGC/MS分析する場合、溶媒の種類によって膨張係数が違うことに留意する必要があります。スプリットレス注入法でGC/MS測定する場合は、標準液試料と検体試料の主（8割以上を構成する）溶媒の種類が同じである必要があります
- フェノブカルブはアセトン、ジクロロメタン中で安定ですが、クロロタロニル (TPN) のようにアセトン溶液中で分解する農薬があるので、GC/MS供試試料濃度付近での使用溶媒中の安定性を確認してください

C. 模擬大気試料

C-2. 亜鉛

Q1

- 共通試料の均質性において、亜鉛のCV%が4.88%と大きかったのは何故でしょうか。

A1

- 他の物質のCV%が小さかったため、試料の均質性そのものには問題が無いと思われませんが、亜鉛は汚染しやすい物質であり、測定時に汚染の影響が出たため、他の物質と比較してCV%が大きくなったものと思われれます。

C. 模擬大気試料

C-6. その他（参照項目：マンガン、銅、カルシウム、ナトリウム、カリウム）

Q1

- ・ 当所では、PM2.5成分測定マニュアル 無機元素測定法（第2版）に基づいてICP-MS法で測定を行った。測定する m/z （43）もマニュアルの通りとしたが、カルシウムのみ設定値（90 ng/mL）よりも著しく低値（18.5 ng/mL）となった。参照項目ではあるが、考えられる原因はなんでしょうか。

C. 模擬大気試料

C-6. その他（参照項目：マンガン、銅、カルシウム、ナトリウム、カリウム）

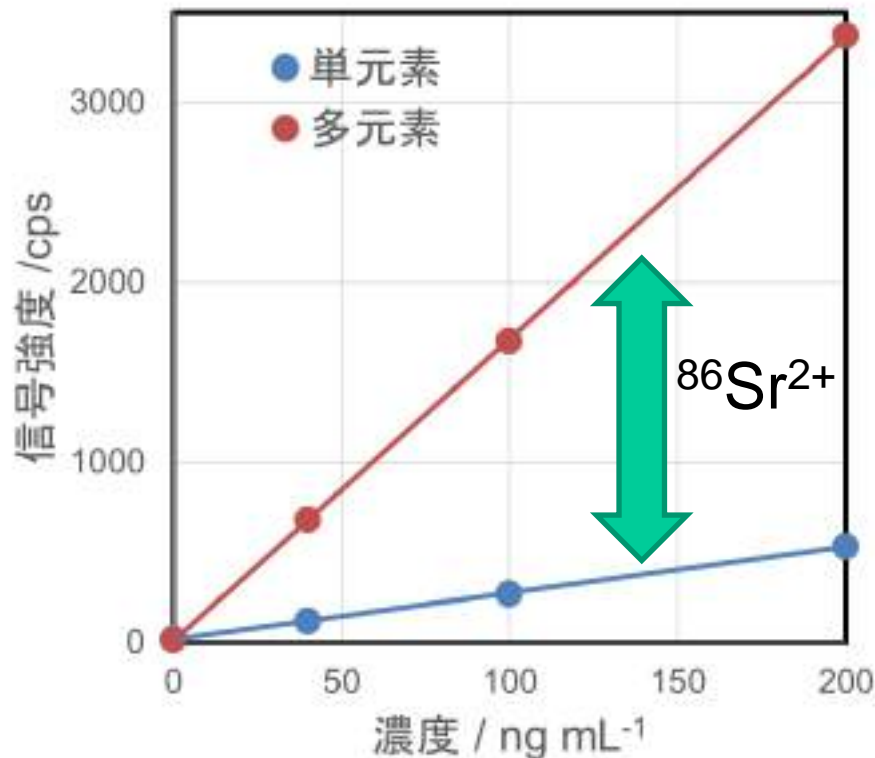
A1-1

- ・ ICP-MSでカルシウムを測定する場合、 m/z 43においてはストロンチウムの二価イオン干渉 ($^{86}\text{Sr}^{2+}$) が深刻な問題となります。次ページに示すように、検量線作成用標準液に多元素混合溶液（カルシウムとストロンチウムが同濃度）を使用し、Heモードで測定を行った場合、ストロンチウムの二価イオン干渉により検量線の傾きが著しく大きくなるために、カルシウムの測定値が非常に小さい値となります。検量線作成用の標準液には、ストロンチウムを含まないものを使用してください。

なお、環境省マニュアルには例示されていませんが、 m/z 44においても同様の干渉 ($^{88}\text{Sr}^{2+}$) が問題となります。

A1-2

また、環境省マニュアルには m/z 40も例示されており、この m/z は高感度でストロンチウムの二価イオン干渉が問題となりません。 $^{40}\text{Ar}^+$ によるスペクトル干渉を低減できる装置条件が適用可能であれば、使用を検討してください。



標準液の組成によるカルシウムの測定値の違い(共通試料3)

標準液	測定値/ng mL ⁻¹
単元素	88.0±4.1*
多元素混合	21.2±1.0

* 二価イオン干渉を補正

標準液の組成によるカルシウムの検量線の違い(m/z 43, Heモード)

C. 模擬大気試料

C-6. その他（参照項目：マンガン、銅、カルシウム、ナトリウム、カリウム）

Q2

- ・カルシウムについて、方法検出下限値及びバックグラウンドの低減に苦慮している（ブランク試料濃度のばらつき等が原因と考えられる）。目標検出下限値の常時達成のため、具体的な対策（測定条件、汚染源の特定方法や汚染の低減方法等）があれば御教示願いたい。

C. 模擬大気試料

C-6. その他（参照項目：マンガン、銅、カルシウム、ナトリウム、カリウム）

A2

- ICP-MSの測定条件として、高感度測定が可能な m/z 40の使用を検討してください。カルシウムは環境中に普遍的に存在する元素ですので、その汚染源を特定することは非常に困難ですが、例えば捕集フィルターの不純物は以下の文献が参考となります（本多将俊, 大気環境学会誌, Vol.54, p.96 (2019)）。全般的には、できるだけ清浄な雰囲気、操作手順を簡略化（例えばサポートリングなしのフィルターを使用するなど）することが重要となります。分解液の最終溶液量をできるだけ少量（10 mL以下）にすることも、方法検出下限値を低減する手段の一つです。

C. 模擬大気試料

C-6. その他（参照項目：マンガン、銅、カルシウム、ナトリウム、カリウム）

Q3

- ・ ICP-MSでのカルシウムとカリウムの測定における注意点を教えていただけませんか？また、一斉分析を行うことのできる分析条件の例があれば教えていただけませんか？

C. 模擬大気試料

C-6. その他（参照項目：マンガン、銅、カルシウム、ナトリウム、カリウム）

A3

- ・ 実際の測定の際には装置メーカー毎により対応が異なることが予想されます。本調査の参加機関が使用している装置メーカーに問い合わせをし、A社から提出された回答を一例として以下に掲載します。なお、C社の装置はリアクションガスとしてメタンを使用できますが、その効果は水素とほぼ同様であると考えて下さい。

A3 補足説明-1

【問 題】 Caの測定においてSrの二価イオンのスペクトル干渉を受け、正しい分析値が得られない。スペクトル干渉を受けている状況は検量線においても実試料においても起こりうる。この分析に関して、若干の考え方とメーカー推奨のICP-MS測定条件とを以下に示す。(注意 得られたスペクトルと目的元素の同位体存在度の一致を確認する目的で行う事前の定性分析や、化学分離(マトリックス分離)のための固相抽出法などについてはここで言及しない。)

【対応策】

1) 標準液について

混合標準液の使用でもよいがSrの共存していない混合標準液またはCa単元素標準液を使用。後述2-a)セルガスに水素が使用できるユーザーの場合はこの限りではない。

2) ICP-MS測定

A社 の場合、セルガスとして水素(H₂)が使用可能な場合とヘリウム(He)のみ使用可能なユーザーが存在し、対応が異なる。

2-a) セルガスにH₂ガスを使用できるユーザー

・Ca 質量数40の同位体⁴⁰Caを用い、適切な積分時間で、測定。

2-b) セルガスにHeガスしか使用できないユーザー

・Ca単元素標準液で検量線を作成し、⁴³Ca、⁴⁴Caについて測定 (⇒結果の妥当性の確認)

・Ca濃度が比較的高ければ ⁴⁰Ca を使用可能な場合もある

3) 測定結果の妥当性評価

・結果的にSrの影響を受けていないと判断できた場合

⇒測定した各同位体の濃度値が(ほぼ)一致する (∵干渉を受けていない) ⇒分析値

・結果的にSrの影響を受けていると判断できた場合

⇒干渉補正式を用いた補正

A3 補足説明-2

【問 題】 Kの測定においてプラズマ由来のArHや水素セルガスを使用した際の副生成物ClH₂のスペクトル干渉を受け、低い定量下限が得難い、正しい分析値が得られない。

【対応策】

1) 標準液、サンプルの液性について

サンプル中の塩化物イオン濃度が事前に判明していれば、標準液の液性も十分に近似させておくのが望ましい。

2) ICP-MS測定

プラズマと溶媒に由来したArHのスペクトル干渉の低減にはセルガスとしてH₂の使用が有効であるが、サンプル中に塩化物イオンが共存する場合、セル内でのH₂ガスとの反応で副生成物イオンClH₂が生じ、スペクトル干渉の増大が懸念される場合がある。

2-a) セルガスにH₂ガスを使用できるユーザー

H₂セルガスを用いた測定と同時にHeセルガスを用いた測定を推奨。

- ・³⁹Kを用い、H₂リアクションモード、Heコリジョンモードの両方で適切な積分時間で、測定。
- ・Heセルガス流量を若干増やした条件、H₂ガス流量を変化させた条件で比較測定
(⇒結果の妥当性の確認)

2-b) セルガスにHeガスしか使用できないユーザー

- ・³⁹Kを用い、Heコリジョンモードで適切な積分時間で、測定。
- ・Heセルガス流量を若干増やした条件で比較測定
(⇒結果の妥当性の確認)

3) 測定結果の妥当性評価

・結果的にスペクトル干渉除去が実現できたと判断できた場合

⇒測定した各条件における濃度値が(ほぼ)一致する (∵干渉を(ほぼ)受けていない) ⇒分析値

・結果的にスペクトル干渉が除去しきれていないと判断できた場合

⇒試料条件を変える、プラズマ条件、セル条件を変更して比較検討する、など。

D. その他

Q1

- ・掲載されたZスコアについて、当所の算定値と差異がありましたので、算定方法をご教示願います。

A1

- ・イソプロチオランを例に取りますと、Zスコアは全体の中央値 (X) (2.38)、正規四分位範囲 (normalised IQR, NIQR) (0.306)、分析機関の平均値 (x) (1.69) から算出します。

Zスコア = $(x - X) / NIQR = (1.69 - 2.38) / 0.306 = -2.25$ となります。報告書のZスコアは、丸める前の値を用いて算出したため、-2.24となっております。