

令和3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

目次 事前質問

- A-1. COD 4
- A-2. BOD（硝化抑制有り） 9
- A-3. TOC 31
- A-4. 全燐 35
- A-5. ふっ素及びその化合物 39
- A-6. ほう素及びその化合物 50

目次 事前質問

- B-1. ノニルフェノール 57
- B-2. LAS 78
- C-1~7. 無機元素全般 90
- C-2. 亜鉛 96
- C-5. アルミニウム 98
- D. その他 99

目次 当日質問

- A-1. COD 100
- A-2. BOD（硝化抑制有り） . . . 102
- A-5. ふっ素及びその化合物 . . . 106
- A-6. ほう素及びその化合物 . . . 107
- B-1. ノニルフェノール 108
- B-2. LAS 111
- C-1～7. 無機元素全般 113

A. 模擬排水試料

A-1. COD

Q1

- 今回の模擬排水試料は、ラクトース、グリシン及び無機成分で調製されており、比較的取り扱いが容易であると考えられます。しかし、実排水は、酸化され難い物質や様々な性状の物質が含まれ、分析に苦慮することがあります。その様な試料を扱う分析機関での精度管理方法、特にBODやCODについて、注意点等があればご教示ください。

A. 模擬排水試料 A-1. COD

A1

BODやCODは、それぞれ規定された分析条件により測定しなければなりません。例えばCODでは、試料（適量）に規定量の硫酸、硝酸銀又は硫酸銀、過マンガン酸カリウムを添加し、一定の加熱条件下で反応させ、消費した過マンガン酸カリウム量を測定することになります。今回の模擬排水試料は、ラクトース、グリシンの他に無機成分を含み、これら試料中の個々の物質の過マンガン酸カリウムによる酸化分解率は大きく異なりますが（グリシンはほとんど分解せず、酸化され難い物質ですが）、規定された分析条件により測定を行っているため、調査結果ではCODのばらつきは小さくなっています。また、アルコールや酢酸のような有機物では、加熱時等での揮散もあり、過マンガン酸カリウムによる酸化分解はほとんどなく、規定の分析条件では分析結果は小さい値となりますが（ばらつきは大きくなく）、その小さい値がCODの結果となります。

以上のように、CODのような項目の精度管理方法としては、あたりまえのことですが、規定された分析条件により測定することになります

（試料中に含まれる有機物の種類によって酸化分解率は異なりますが、「規定外の操作を行う」、「規定外の操作を加える」、「分解率の高い操作に変更する」等のような操作は行ってはいけません）。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

Q2

- 試料によっては検水量やCIマスキング時の操作時間で分析値がばらつく事があります（正規の滴定範囲に入った分析値でも差がある）。硫酸酸性で揮発するCOD源となる物質の影響と思われますが、こういった場合はどう対応すれば良いでしょうか？

A2

- 「Q1」を参照してください。例えば、加熱時に揮散性のアルコールはCODとしてほとんど測定されませんが、規定された分析条件による測定結果がCODとなります。なお、対応としては適当かわかりませんが、他の方法、例えばBODを測定すればアルコールでは高い分解率で測定されます。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

Q3

- JISの規定では、滴定値の範囲は3.5～5.5mLとなっています。有機物が多い検体（濁りがひどい検体など）は、希釈率を上げれば上げる程、有機物の分解率が高くなり、CODの数値が高くなると考えられます。滴定値の範囲内でもCODの値に大きなばらつきがでると考えられますが、どう対応するのが最善でしょうか。

A3

CODは質問のとおり、滴定値が3.5～5.5mLの範囲なるように試料を希釈して測定すること、**「Q1」**や**「Q2」**と同様に規定された分析条件のひとつとなっています。なお、調査結果をみてわかるように、この範囲内であればCODの値に大きなばらつきはみられていません（報告書「本編」の38ページ「9)試料量」、40ページ「14)試料の滴定量」を参照）。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

Q4

- ・ CODMnの測定で、塩素系酸化剤が大量に入ったサンプルの分析が出来なかった事があります（シュウ酸添加時に色が消えない）。このような場合、何か対処方法が有るのか、分析不可とするのか、下限値未満にするのかご教示ください。

A4

- ・ 酸化剤が混入すると、その影響で過マンガン酸カリウムの消費に影響して低値になり、大量であれば質問のように測定できないこともあると思われます。しかし、この影響をなくす前処理の方法は、JIS K 0102に記載はなく、測定できないことも考えられます。
なお、可能であれば、「Q2」のようにBOD等に代えるのがよいと思います（BODでは酸化剤を含む試料では、還元剤（亜硫酸ナトリウム）によって対応が可能であり、その方法はJIS K 0102に記載されています）。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q1

- D0の測定方法について
- ヨウ素滴定法で分析を行い、平均値よりも高めの結果となりました。測定方法によって測定結果に差があるか（ヨウ素滴定法の方が電極法より高めの値になる等）、傾向のようなものがあればご教示ください。
- 植種液に河川水を使用した場合の、D0の測定方法の違いによる平均値や偏差等についてご教示ください。また同様に、植種液を市販品とした場合のD0の測定方法による違いについてもご教示ください。

A. 模擬排水試料 A-2. BOD

A1 ▪ DOの測定方法による分析結果への影響はみられていません（平均値及び室間精度の違いはみられませんでした）。なお、植種液に河川水を使用した場合、植種液を市販品とした場合についても、DOの測定方法による分析結果への影響はみられていません。

溶存酸素(DO)の測定-測定方法 (報告書「資料編」22頁参照)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度CV%
1. よう素滴定法(ウインクラー・アジ化ナトリウム変法)	45	173	32.9	19.0
2. ミラー変法	0	-	-	-
3. 隔膜電極法	260	164	35.4	21.6
4. 光学式センサ法	38	161	32.7	20.3

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

溶存酸素(DO)の測定-測定方法(河川水)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度CV%
1. よう素滴定法(ウインクラー・アジ化ナトリウム変法)	8	191	26.1	13.6
2. ミラー変法	0	-	-	-
3. 隔膜電極法	46	187	28.7	15.4
4. 光学式センサ法	4	184	27.9	15.1

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

溶存酸素(DO)の測定-測定方法(市販の植種菌製剤)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度CV%
1. よう素滴定法(ウインクラー・アジ化ナトリウム変法)	12	139	24.5	17.7
2. ミラー変法	0	-	-	-
3. 隔膜電極法	144	152	32.8	21.5
4. 光学式センサ法	26	150	28.6	19.1

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

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q2

- 植種の選定について
- 河川等がきれいになった中で河川からの植種液の確保は難しくなっていると思います。市販の植種菌製剤以外でどのような液を植種液として使用していますか。
- 植種に市販品を使用しています。今後、市販品以外となる「河川水」を植種として使用するかを検討するため、分析の都度、河川水を採水するのか、分析対象となる試料の放流を受けていない河川水の使用の可否について、知りたいです。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A2-1

- ・市販の植種菌製剤以外の植種液には各種ありますが、調査結果では河川水、下水（家庭下水、下水排水等）の2種類の適用が多く、この2種類は概略同様な結果を示していました。他の植種液としては、排水処理でのぼっ気槽水又はその上澄み液、湖沼水、土壌抽出液等がありましたが、いずれも適用は少なかったです（詳細は報告書「本編」の47ページ「9) 植種液の種類（概要）」及び22ページの表を参照）。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A2-2

- ・分析対象となる試料の放流を受けている河川水はよいと思いますが、このようにすると複数の試料を測定する場合には複数の植種液（河川水）が必要となり、現実的ではないと考えられます。そこで、試料への適否等の確認を行い、植種液の種類は少なくして、可能であればひとつがよいと思われます（適否等の確認の方法例としては、「JIS K 0102 21の備考2」を参照するとよいと考えられます）。
なお、植種希釈水のBOD「0.6~1 mg/L」の範囲とするためには、植種液のBODの概略値がわかっている必要があり、通常は事前に植種液のBOD測定を行います。河川水では何度か採取して繰り返すと、河川水の濃度変動や保存による変動がどの程度か（小さいか）、これらがわかると頻度もわかると考えられます。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q3

- ・ 前年度の調査と同じく、植種液として市販の植種菌製剤を用いた場合は低値となる結果でしたが、河川水や下水を植種液として適切に維持していくことが現実的に難しいです。河川水や下水を使用して平均値付近の結果を提出した機関の、植種液の入手から維持、使用前の活性度の確認といった一連の流れの具体例を示していただけると大変助かります。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A3

質問内容に沿って示しますが、全体的には報告書「本編」の47～52ページを参照してください。

- ・ 河川水や下水では、適切なBOD濃度のものを採取できれば、植種液として維持することは難しくないと考えられます。
- ・ 河川水や下水を植種液として使用する方法としては、参加機関の報告内容では詳細になっていませんが、その流れは「採取する」→「BOD濃度を測定する」→「希釈水で希釈して植種希釈水を調製する（適切なBOD濃度0.6～1 mg/Lになるように植種液を希釈水で希釈する）」→「植種希釈水を用いて混合標準液を測定して活性度を確認する（210～230 mg/Lであることを確認する）」のようになると考えられます。植種液は冷所保存し、植種希釈水は必要時に調製するのがよいと考えられます。
- ・ 調査結果からは「植種希釈水のBOD濃度が0.6～1 mg/L」及び「標準希釈水の活性度（210～230 mg/L）」のふたつが重要であり、どちらもこの規定濃度よりも低いとよくない傾向でした。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q4

- 全機関の植種を統一するとBODの結果はある程度揃うと思ったのですが、国内で硝化細菌を含む市販品を作成することは検討されないでしょうか。また、植種中の硝化菌の推奨濃度やそれを確認する方法はあるでしょうか？

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A4

いくつかの質問がありますので、適当に分けて下記に示します。

- ・ 質問のとおり、全機関の植種を統一すると、これまでの調査結果よりもBODの結果はある程度揃うと思われます（例えば、市販品を除けば、これまでよりも揃うと思われます）。
- ・ 国内で硝化細菌を含む市販品に関しては、現状・今後ともはっきりしませんので、該当するメーカー等に確認するのがよいと思います。
- ・ 植種中の硝化菌の推奨濃度やそれを確認する方法については、公定法であるJIS K 0102に規定がなく、定まった適当な方法の例示は難しいです（ないのではと思われます）。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q5

- 「BODの平均値」から「ATU-BODの平均値」を引いたものではなく、各機関の「BODからATU-BODを引いた値」のデータを示して欲しい。

A5

- ご質問のデータは、表のとおりとなります（併行測定3回の分析結果を対象として作成しています）。
「BODからATU-BODを引いた値」（表の棄却後の平均値）は5.19 mg/L、「BODの平均値」から「ATU-BODの平均値」を引いた値は6 mg/Lであり（報告書「本編」の52ページの表2-2-1-2(6)を参照）、大きな違いでないようにと思われます。

分析項目	棄却*	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)
				SD(mg/L)	CV%			
BOD-ATU-BOD	前	82	3.03	27.3	901	-150	67	4.33
	後	76	5.19	10.7	207	-16.7	37.3	4.33

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q6

- 硝化細菌の影響込みでのBOD測定は、植種液中の硝化細菌量に大きく左右されると考えられます。アンモニア性窒素が高濃度で存在する試料に対して適切なBOD測定方法の指針を示してほしい。

A6

- 「Q4」に示したように植種液中の硝化菌の推奨濃度やそれを確認する方法と同様に、窒素化合物が高濃度に含む試料の測定方法についても、公定法であるJIS K 0102に規定がなく、定まった方法はないと思われれます。
なお、一般的となりますが、適切なBOD測定方法として植種液については、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、参照するとよいと考えられます）。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q7

- ・現状はCOD値を推定値としてBODの検水量を算出しています。CODを測定せず且つ作業負荷の少ない別方法で、COD測定と同程度の精度で検水を求める方法等があればご教示ください（簡易キットならどのメーカー・商品が推奨されるか具体例が知りたい）。

A7

- ・ご質問のようにCODを事前に測定し、BOD推定値としてCODを用いている例は多く（報告書「本編」の52ページの11）を参照）、通常もほとんどはこのようにしていると考えられます。CODよりも簡便な方法としては、試料の外観（透視度等）やにおい等が例示できます。ただし、適応できる試料は限られたものになり、また適用にあたっては経験が必要である等、事前に検討すべき事項があると考えられます。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q8

- 硝化抑制について
- 今回、硝化抑制を行った方が、行わなかったものより高い値となりました。通常、硝化抑制を行った方が低い値となると考えられますが、逆になった原因について考えられることがあればご教示ください。
- 植種液として河川水や下水を用いた場合でも、硝化抑制の有無で結果に大きな違いが見られませんが、この解釈についてご教示ください。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A8

- ・「Q5」に示したように、「BODからATU-BODを引いた値」は5.19 mg/Lと小さい値であり、個々のデータではBODよりもATU-BODが大きい値もみられます。このように逆になる原因としては、硝化抑制がほとんど無効な操作となっている、硝化抑制剤（溶液）が影響している（例えば汚染されている）等が考えられます。
- ・調査結果では「市販品以外（河川水や下水等）を用いた場合でも硝化抑制の有無で結果に大きな違いがみられていない」とは、ATU-BOD測定での硝化抑制が十分でない及びBOD測定での酸化（特に硝化）が十分でない等が考えられます。これは、植種液として河川水や下水中に含まれている好気性微生物の種類や量が適切でない結果も含まれていたことが考えられますが、推定の域を超えません（なお、「Q4」や「Q6」に示したように植種液中の微生物の適切性を調べるのは難しいと思われれます）。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q9

- ・ N-アリルチオ尿素が配布されたが、ばらつきの有無を調べることに目的なのであれば他の試薬も配布し条件をそろえたほうがよかったのではないか。

A9

- ・ 本調査の目的のひとつとして「全国の分析機関におけるばらつき等の実態調査」があり、この目的のためには、試薬は分析機関が準備して分析することになります。なお、今回のN-アリルチオ尿素の配布については、実態調査とした目的と外れており、調査結果の把握としては疑問が残ると思います（入手ができないと考えて特別に配布した、N-アリルチオ尿素は重要な試薬だから配布した・・・としても）。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q10

- BOD値0.6mg/L未満の河川水を植種液として使用する場合は、混合標準液等を加えて高BOD値の植種液とした後、希釈水で希釈して植種希釈水（BOD0.6～1mg/L）として使用することは可能でしょうか？

A10

- 混合標準液は、試薬を用いて調製した水溶液であり、好気性微生物を含んでいません。したがって、植種液の調製にこの混合標準液を利用した場合には、植種液中のBOD源とはなりますが、好ましくありません（好気性微生物の観点から不適と考えられます）。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q11

- 植種液として市販品を使用した場合において、市販品の活性度、植種希釈水のBODが既定の範囲内であっても、市販品以外（下水や河川水）の植種液の結果と比べて2割程度も低い結果となっています。公定法の条件分析を満たしているながら低値を示す結果についてはどのように解釈（結果値の妥当性としての判断）されますか。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A11

市販品が低値を示す原因としては、明確ではありませんが、下記のようなこと（例）が考えられます。

- ・ 試料中に含まれる有機窒素化合物（グリシン）、無機窒素化合物（塩化アンモニア、亜硝酸ナトリウム）の窒素化合物の酸化・硝化の程度について、市販品は市販品以外より低いと考えられる（硝化細菌の有無・量、好気性微生物に違いがある）。
- ・ また、試料中に含まれるラクトースとグリシンの炭素質の酸化の程度について、市販品以外より低い可能性が考えられる（好気性微生物に違いがある）。
- ・ なお、公定法の条件分析を満たしていることについては、例えば活性度ではグルコース-グルタミン酸混合標準液を用いて確認しており、グルコースは試料中のラクトースと同程度の酸化と考えられるが、グルタミン酸は試料中のグリシンよりも酸化しやすいことが考えられます。活性度の試験結果をみるときに注意が必要と考えられる。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q12

- 冷蔵保存しておき、4時間常温の超純水中に慣らした市販のBI-CHEM BOD seedを植種として用いて測定を行いました。が、グルコース-グルタミン酸混合標準液のBODは195程度で220に達しておらず、また調製試料のBOD値も全事業所の平均値から40~50程度小さくなりました。この原因は、BOD seedの保存方法に問題があるのでしょうか？あるいはBOD seedの構成細菌はBacillusを主としていて、半数くらいは孢子になって保存されているようですが、孢子が死んでいるあるいは栄養細胞になるのに時間がかかり栄養細胞になっても対数増殖に入るのが遅くなっていること(酸素を利用できていない?)がBODに影響していることがあるのでしょうか？もし事例があればお教えください。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A12

- ・ 植種液としてJIS K 0102に市販品（BOD seed等）の例示はなく、「Q4」、「Q6」や「Q8」と同様に、質問の保存方法や保存による影響等についてもはっきりしませんので、該当するメーカー等に確認するのがよいと思います。なお、質問のうち市販品が低値であった原因等については、「Q11」を参照してください。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q13

- BODの前処理方法には還元剤が入っている時の対処方法の記載はありませんが、還元剤が入っているサンプルを調整すると初日のD0値が大幅に下がってしまいますが、攪拌操作を行えばBOD値が下がってしまいます。どのように対処するのが正解かご教示ください。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

A13

- ・ 硫化物等の還元剤を含む試料では、すぐに（15分以内）D0を消費するため、これらの還元剤はBODと区別することとなっています。具体的には、培養前のD01（希釈した試料の15分後のD0）と培養後のD02（希釈した試料の5日間培養した後のD0）測定し、その差（D01－D02）がBODとなっています。一般的には還元剤を多く含む試料は汚染の大きいことが多く、大きな希釈になると考えられ、希釈によりD01が大幅に下がることは少ないと思われまますなお、結果的にD01が飽和近くでなくとも、希釈によりある程度のD01があればBOD測定は可能と考えられます。

なお、攪拌等の操作によりはD01の増加は可能ですが、質問にあるように同時にBOD値の低下（有機物の分解等）を考慮すると、不適な操作と考えられます。

A. 模擬排水試料

A-3. TOC

Q1

- 本精度管理調査における「不揮発性有機炭素量（NPOC法）と全炭素（TC）から無機態炭素（IC）を減算する手法（TC-IC法）」の各分析手法の報告割合をご教示ください。

A1

- 各分析手法の報告割合は以下の通りとなっております。

分析方法等-分析方法(原理1)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 全炭素と無機体炭素をそれぞれ測定し、全炭素から無機体炭素を差し引き有機体炭素(TOC)を算出する方法。	45	115	4.90	4.27
2. 試料中から無機体炭素を除去した後、有機体炭素(TOC)を測定する方法。	212	116	4.54	3.92
3. その他	2	116	-	-

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

A. 模擬排水試料

A-3. TOC

Q2

- TOCの測定法にはTC-IC法とNPOC法があり、TC-IC法では検量線が2つになり誤差が大きくなることが予想されます。一方NPOCでは実試料でTC-IC法との差異があります。想定される要因やTC-IC法とNPOC法の使い分けの目安があればご教示ください。

A. 模擬排水試料

A-3. TOC

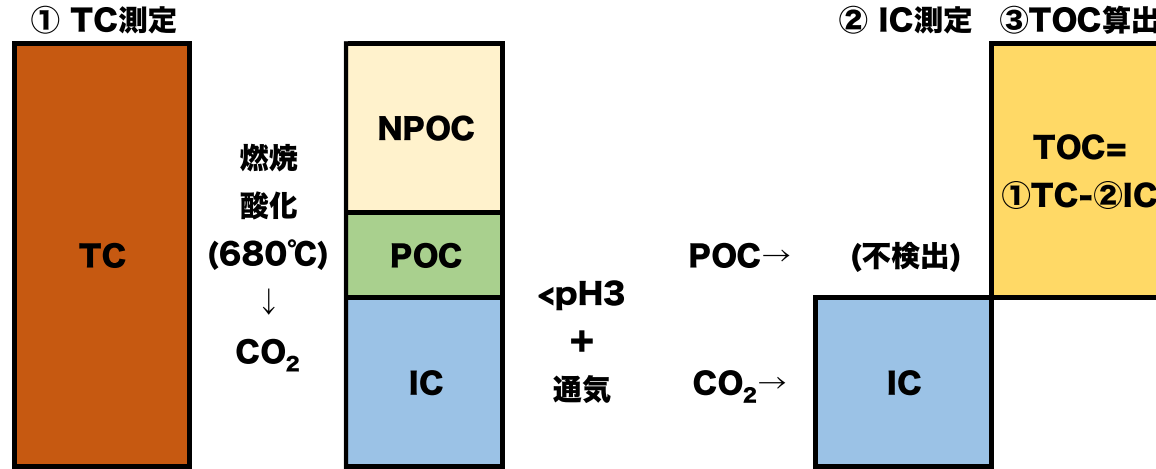
A2

- ・ TOCはTCを測定した後、ICを測定し、その差し引きで求めることが基本です。POC (Purgeable Organic Compound) や ICの存在割合により以下のような測定を行います。基本的な測定の考え方を図に示します。
- 1) 試料中にPOCの割合が少ない(ない) → $NPOC=TOC$ と考えられる = NPOC法で測定する
 - 2) 試料中にPOCの割合が大きい → TOCの過少見積 = $TC-IC$ 法で測定
 - 3) 試料中にICの割合が大きい場合 → ICの変動が大きい = NPOC法で測定
- ICやPOCの割合だけでなく、所有するTOC計の測定システムによって測定方法の使い分けが必要である。

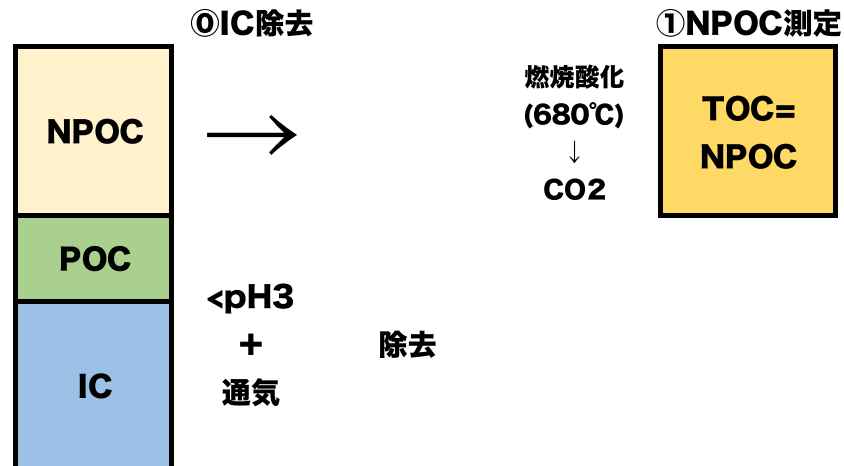
A. 模擬排水試料

A-3. TOC

(1) TC-IC法



(2) NPOC法



A. 模擬排水試料

A-4. 全燐

Q1

- JIS K 0102のペルオキシ二硫酸カリウム分解法では試料50 mL中の全りんが60 μ g以上でpH5~9の範囲にない場合には、中和するよう記載があるが、pHが高かったり低かったりすると、どの程度全りんの値に影響があるのか回答お願いします。

A. 模擬排水試料

A-4. 全燐

A1

- ・ペルオキシ二硫酸カリウム分解法は高圧蒸気滅菌器で分解する為、非常に高温となり、有機物を分解し、リン化合物をリン酸イオンとします。同時にペルオキシ二硫酸カリウムが水と反応して分解することで、pHが低下して酸性となります。この酸性での反応であることが重要です。試料のpHが高い場合、pH5~9にしないとアルカリ性での反応となることも考えられ、アルカリ性では分解力が落ち、分解が不十分となることがあると思われます（酸性の試料では、分解への影響は少ないかも知れませんが、そろえる意味からもpH5~9にするのがよいと考えられます）。なお、試料のpHの高低によってどの程度全燐の値に影響があるかは、試料中の成分やそれらの濃度等により異なりますので一概に示すことは難しいと考えられます。

A. 模擬排水試料

A-4. 全燐

Q2

- ・ 流れ分析法による測定値の平均値 (4.67 mg/L) が設定濃度 (4.77 mg/L) よりもやや低かったことについて、考えられる理由や改善方法があれば教えてください。

A2

- ・ 流れ分析法での標準液等を用いた分解率(回収率)は全て90%以上でしたが、確認の実施率が低く、全体としては分解率(回収率)が全体的に若干低かった可能性が考えられます。多くの機関で分解率(回収率)を確認することが望まれます。
(流れ分析の回答数：135 (前処理を行うものも含む))

確認事項	回答数	実施率(%)
二リン酸カリウムの加水分解及び酸化分解率(%)	13	9.63
ピロキサル5-リン5酸-水和物の加水分解及び酸化分解率(%)	7	5.19
フェニルリン酸二水素ナトリウムの加水分解及び酸化分解率(%)	5	3.70

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

Q1

- 環境水はイオンクロマトグラフ法が認められている一方、排水分析においては、水蒸気蒸留実施後の試料を、IC法で実施することになります。水蒸気蒸留を実施する際には、硫酸又は過塩素酸を使用するため、留出液にはこれらのイオン類が多量に含まれると思います。IC法においては、これらのイオンがクロマトグラムに大きな影響を及ぼすことが予想されますが、精度管理あるいはその他の知見等で、これらの影響の度合い・除去方法などはあるのでしょうか

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

A1

- 硫酸イオンや過塩素酸イオンはほとんど留出してこないの
で、イオンクロマトグラムへの影響はないと思われ
ます。しかし、塩化物イオンは留出しますので、以
下の注意点を
ご覧ください。
- 試料に多量の塩化物イオンが含まれている場合、塩酸と
なって留出することが知られています。
- IC法の場合、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。
- 希釈のほか、公定法にはありませんが、市販のIC用の塩化
物イオン除去カラムを用いる方法もあります。

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

Q2

- 今回の調査で使用された試料に含まれているテトラフルオロホウ酸カリウムは、難分解性であるため蒸留操作で完全にフッ素として回収することが難しく、従ってこれが排水に含まれていた場合は添加回収試験を行ったとしても、低めの検査結果となることが考えられますが、このことについて見解を頂けますでしょうか。

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

A2

- ・ 今回の調査結果からは、手分析で蒸留を行う吸光光度法と自動で蒸留を行う流れ分析法の結果に有意な差があり、その差は蒸留操作にあると見受けられています。
- ・ 一方、テトラフルオロホウ酸を含まない試料について、平成23年度に調査を実施していますが、蒸留操作を行った吸光光度法のほうが、行わないIC法より低い結果となっています。
- ・ 現時点では、テトラフルオロホウ酸を使用したことにより回収率が低下すると判断することはできません。
- ・ まずは、ふっ素標準液による添加回収試験を実施し、回収率を確認することを推奨します。

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

Q3

- ・ フッ素化合物を蒸留分離する際、留出速度が3~5 mL/minになるよう水蒸気の導入を調整することがJISに規定されていますが、留出速度を3 mL/minで行うとかなり低い値となりました。低くなる要因や留出速度によるフッ素化合物の流出量の関係について何か考えられることをご教示ください。

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

A3

- ・ ふっ素の前処理においては、留出速度（3～5 mL）が速すぎる場合のほか、蒸留フラスコ内の温度（ $145 \pm 5^\circ\text{C}$ ）が不十分、あるいは蒸留時間が不十分（220 mL程度の留出まで50～70分）な場合には、ふっ素の回収率が低下します。留出速度以外に回収率が低くなる要因がないかご確認ください。
- ・ その他、留出速度が遅い場合でも、回収率が下がるとの報告もありますので、加熱量を調節し、留出速度が規定の範囲で一定になるようにしてください。

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

Q4

- 海水検体中のフッ素をランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法で測定する場合、塩化物イオンを硫酸銀で沈殿させる方法が最善でしょうか？硫酸銀を添加して蒸留すると連結導入管に硫酸銀が詰まる場合があるのですが(竹本光義ほか(2016) フッ素化合物分析における塩化物イオンの影響. 広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告. No. 24. p39-42. において方法記載)、この方法が最善であればどのタイミングにおいて硫酸銀で塩化物イオンを沈殿させればいいでしょうか？

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

A4

- ・ 公定法に硫酸銀を添加する記載はありませんが、JISの解説では硫酸銀や過塩素酸銀を添加して塩化物イオンを固定する方法が紹介されており、平成29年度の調査でも、「硫酸銀を添加した」「添加を検討した」というコメントが寄せられていました。
- ・ 海水試料中の塩化物イオンの固定には硫酸銀の添加が有効と思われませんが、連結導入管のつまりを防止するためには、等量以上の添加を控えることや、硫酸銀と塩化物イオンとを十分反応させるよう注意してください。

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

Q5

- JIS K 0102 34.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法において、検量線が原点を通らない直線（切片がマイナス）となることが多いですが、全国的にみてもそのような傾向はありますか。原点を通る直線とするための操作上のコツがあればご教授ください。

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

A5

- ・ 標準液濃度と応答値を報告した参加機関161機関のうち、計算上、109機関が切片がマイナス、52機関がプラスでした。また、このうち、67機関の切片は ± 0.01 以下の範囲内にあり、ご質問のような傾向はみられませんでした。
- ・ ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法では、発色試薬そのものが着色していることから、分取、定容でその他の項目よりばらつきが生じる可能性があります。発色操作を適切に行うよう心掛けてください。

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

Q6

- JIS K 0102 34.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法においては、「空試験」の記述がありませんが、「JIS K 0050 化学分析方法通則」11.3に規定する「空試験値の求め方」に従って求めた空試験値により測定値を補正する必要はないでしょうか。また、補正を行う場合は、蒸留操作も含めて「試料を分析する場合と同一の操作」と考えてよいでしょうか。

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

A6

- ・現在の公定法では、発色操作のみを空試験の操作として実施し、吸光度の補正を行うと規定しています。
- ・蒸留操作を含めた「試料を分析する場合と同一の操作」は、JIS K 0102では測定値の補正には使用できませんが、精度管理の一環にはなりますので、実施することを推奨します。

A. 模擬排水試料

A-6. ほう素及びその化合物

Q1

- ・ ICP発光分析法において試料に酸を加えるか否かはっきりしません。日本規格協会の「詳解 工場排水試験方法」の本文では「加えない」、解説では「加える」となっており、混乱しております。弊社では、主に下水、下水処理水を扱っており、この試料の前処理についても教えていただけないでしょうか。

A1

- ・ 解説には「0.1~0.5mol/Lの塩酸又は硝酸酸性とした試料」と記載してありますが、JIS本文では酸添加の操作はないことから、現時点での公定法は「酸を加えない」となります。
- ・ 下水の水質検定方法は、最終的にJIS K 0102の引用となっておりますので、前処理は、ろ過又は遠心分離による懸濁物の除去となります。

A. 模擬排水試料

A-6. ほう素及びその化合物

Q2

- JIS K0102 47.3 (ICP発光分光分析法)で、検量線溶液及び試料溶液ともに硝酸酸性溶液にして測定することに問題はあるでしょうか。JISでは、なぜ他のカドミウム等の元素と同様に酸性溶液での測定ではないのでしょうか。

A2

- ほう素のICP発光分光分析法において、硝酸酸性溶液で測定することに、技術上の問題はありません。
- JISに酸性溶液での測定が規定されていない明確な理由は、わかりませんが、陰イオン形態で溶存しているほう素を測定対象としていたことも理由の一つと推察されます。

A. 模擬排水試料

A-6. ほう素及びその化合物

Q3

- 一斉分析について
- ほう素のICP発光分析において内標法を用いた場合、他の元素（カドミウムや鉛等、内標法を採用）との一斉分析をすることに、問題はあるでしょうか。
- ホウ素はJIS K 0102では他元素と同時分析が認められていませんが、水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労働省告示第261号）では一斉分析が認められています。この違いについて理由をお教え願いますでしょうか？また、JISが変更され、一斉分析が認められる予定はございますでしょうか？

A. 模擬排水試料

A-6. ほう素及びその化合物

A3

- ・ ICP発光分析において、他の元素との一斉分析をすることに、技術上の問題はありません。
- ・ ほう素の測定方法として、平成5年の要監視項目設定時からJIS K 0102が採用され、単独成分での測定となっています。一方、水道水質基準では、平成15年の基準導入時にほう素の試験方法について一斉分析としたようです。
- ・ JISについては、第2部及び第3部の令和4年度公示を目標に、現在、原案の作成作業が進められているとのことです。JISを制定・改正する前には、意見受付公告が60日間実施されますので、事前に内容を確認することができます。

A. 模擬排水試料

A-6. ほう素及びその化合物

Q4

- ・アゾメチンH吸光光度法について
- ・アゾメチンH吸光光度法を用いて測定を行いたいのですが、前処理等を施してテトラフルオロホウ酸を含めて検出できるような方法は何かありませんでしょうか。よろしく願いいたします。
- ・アゾメチンH吸光光度法はテトラフルオロほう酸塩に対しては適用できないことが分かりましたが、テトラフルオロほう酸塩を含むとは考えがたい排水（温泉排水等）に対しては、依然として本法が有効であると解してよいでしょうか。また、今回の結果を受けて検定方法の改正の予定はあるでしょうか。

A. 模擬排水試料

A-6. ほう素及びその化合物

A4

- ・ テトラフルオロほう酸の分解については、酸性条件下で硫酸アルミニウムにより分解できるとの報告はありますが、その条件や分解率等についての検討は十分に行われていません。
- ・ アゾメチンH吸光光度法は排水基準を検定する際の公定法として規定されていることから、テトラフルオロほう酸塩を含まない排水（汚濁の少ない試料に限る。）には今後も適用可能です。
- ・ アゾメチンH吸光光度法がほう酸を対象とした測定方法であることに留意し、試料に適した方法を選択してください。なお、今回の結果を受けて、排水基準におけるほう素の検定方法からアゾメチンH吸光光度法を除く等の改正の予定はありません。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

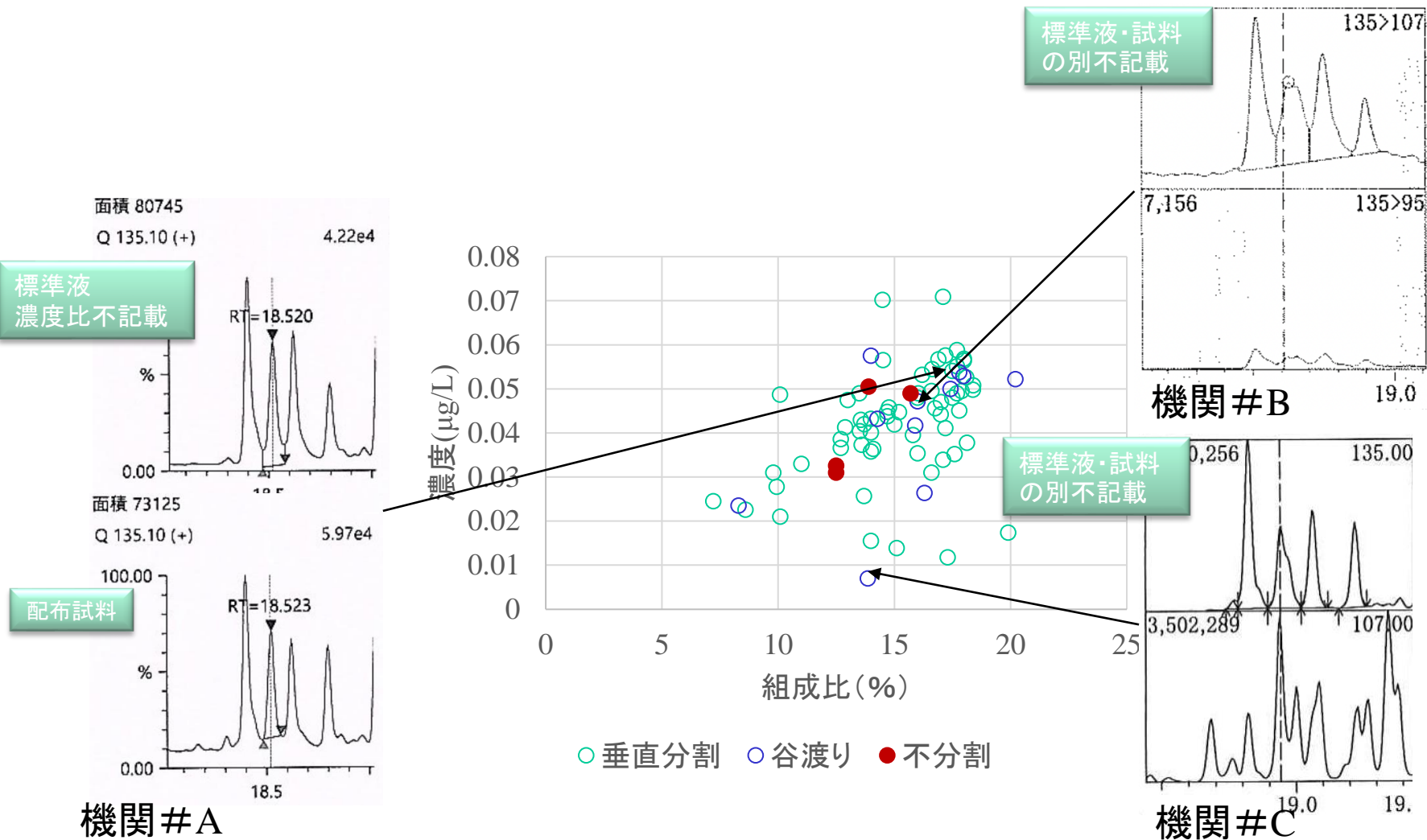
Q1

- ・ 各異性体のピークの処理の仕方について、重なりがある場合、垂直分割か、谷間で結ぶかどちらかであると思われますが、どちらが正しい、もしくは推奨でしょうか？

A1

- ・ 重なりピークが4-NP異性体由来であり、妨害成分由来ではないという前提で回答します。
- ・ 重なりが見られるピークの形状が標準液試料クロマトグラムと試料クロマトグラムで同じであれば、積分様式（垂直分割、谷渡し（ベースラインー谷、谷ー谷、谷ーベースライン））に関係なく、定量精度を確保することができます。しかし、ピーク形状が異なる（重なる成分の組成が異なる）場合は、垂直分割積分が、谷渡し積分に比べて定量誤差が小さくなる傾向があります。

ピークの重なりがあった場合の積分方法の 違いと定量結果 (例ピーク#3)



B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

Q2

- サロゲートの回収率による測定値の精度や精度に差は見られたのでしょうか？
また、今回の精度管理における回収率は平均するとどの位だったのでしょうか？

A2

- サロゲート法による定量は、サロゲートの回収率は直接定量結果に関係しないものの、サロゲートの回収率が高いことは、分析操作に問題がないことを示すと考えられ、そのためにサロゲートの回収率の確認が求められています。
- 本調査の結果は、サロゲートの回収率が高いと室間CV値が小さくなる傾向は認められませんでした。なお、回収率の平均値は79.4%でした。

検量線の作成等-サロゲート物質-回収率 (%)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV%
1. 50以上60未満	12	0.331	0.0799	24.2
2. 60以上70未満	15	0.328	0.0399	12.2
3. 70以上80未満	19	0.312	0.0955	30.7
4. 80以上	47	0.304	0.0916	30.1

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 2と3、2と4

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

Q3

- ・ 定量イオンと確認イオンのピークトップのリテンションタイムがずれている異性体がありますが、そういうものなのでしょうか？

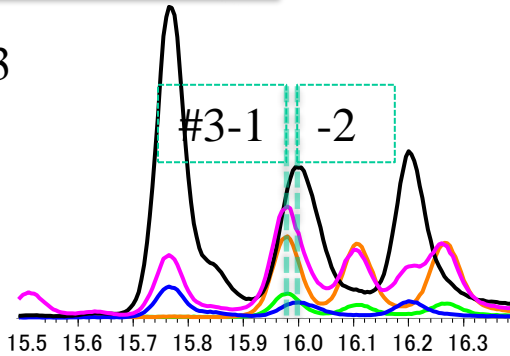
A3

- ・ 告示法において、5%フェニル95%メチルシロキサン系カラムで分離される13本のピークに対応する異性体は示されていますが、各ピークが単一異性体で構成されている訳ではありません。
- ・ GC条件によっては、ピーク#3と7の告示法推奨の定量イオンと確認イオンの保持時間がずれます（次スライド参照）
- ・ こうしたピークの定量イオンクロマトグラムと確認イオンクロマトグラムのパターンが、標準液試料と試料で異なる場合は、定量イオンピークと確認イオンピークの面積の合量を用いて定量することで、定量精度を確保することができると考えられます。

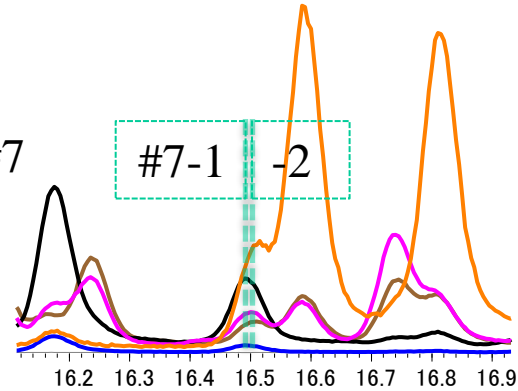
GC2010/QP2010ultra
5%Diphenyl/95%methylpolysiloxane

HP-5

4-NP#3



4-NP#7



Agilent7890/7000
5%Phenyl-arylene/95% dimethylpolysiloxane

BPX-5

DB-5MS

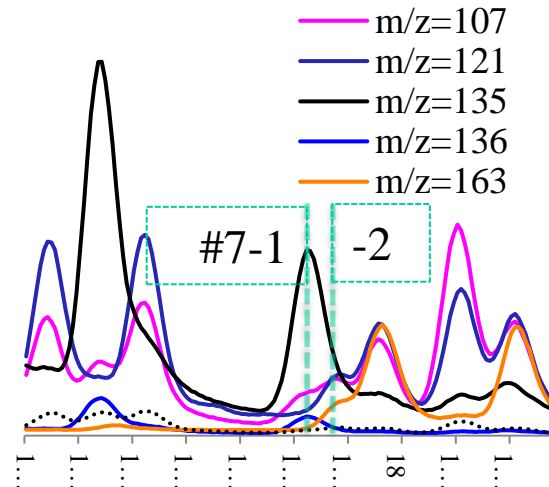
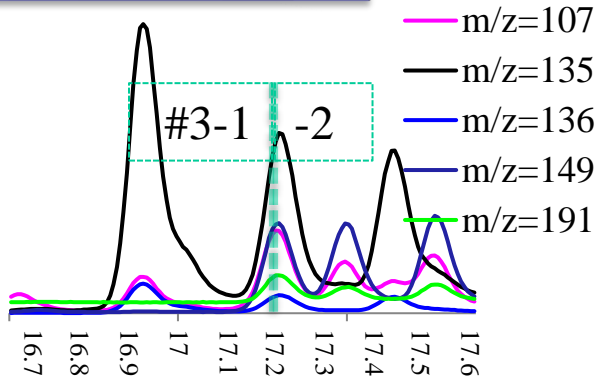


図7 主要フラグメントイオンのピークトップ時間が一致しなかった4-NP#3と#7のイオンクロマトグラムのGC/MS機種間比較

B. 模擬水質試料

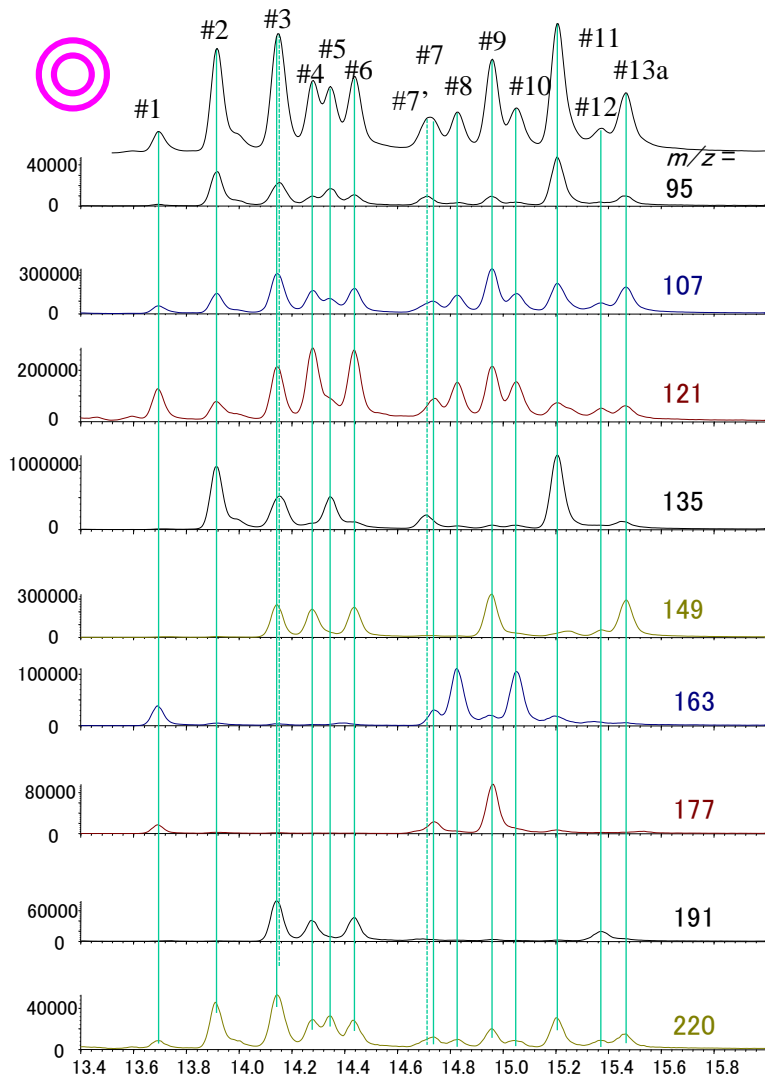
B-1. ノニルフェノール

Q4

- ・ GC/MS測定においてピーク番号12、13の分離が悪かったのですが、どのような極性のキャピラリーカラムを使用したときに精度良く測定できるのでしょうか？ちなみに今回、当機関では5%フェニル -95%メチルポリシロキサンの微極性カラムを使用しました。

A4

- ・ 「ノニルフェノール分析におけるキャピラリーカラムの選定について(香川県環境保健研究センター所報 第15号(2016))」では、DB-5、HP-5MS、HP-5MS UI、SPB-5、InertCap 5MS/NPが13本のピークトップを確認可能としていますが、各分析機関でGC/MS分析条件の検討が必要と思われます。
- ・ 経験的に言うと、2段階昇温プログラムを採用する場合、ピーク#12の保持時間は1段階目の到達温度が低いと#13に近く、到達温度を上げると#13との時間差が大きく#11に近くなる傾向がありました。他のピークの分離状況、とくにピーク#4, 5, 6の分離状況を見ながら昇温プログラムを調整してください
(次スライド参照)



#	定量イオン・確認イオン選択の問題点
#4	$m/z=107$ は#5との間に谷が認められたので、モニタリングイオンとして使用可能といえる。121は#5との間に谷を形成しないので使用不可。($m/z=149, 191$ は、#5の影響が認められないのでモニタリングイオンとして使用可能。)
#5	$m/z=135, 136$ (イオンクロマトグラム表示していない)をモニタリングイオンに使用する場合、#6との間に谷を形成していないのでピーク終点の判断が曖昧になりやすい。 $m/z=107, 220$ については#4と#6との間の谷を確認できるので使用できる。
#7,#7'	両ピークの保持時間のずれが前条件による測定に比べて大きくなった。
#12	$m/z=107$ 及び149についてピーク開始点と終点で谷を確認できた

4-NP全体の溶出を早めるような昇温条件、一次昇温速度 > 二次昇温速度の場合に一次到達温度を高くすると、ピーク#5は#4から離れて#6に近づいていく。
#12は#11から離れて#13に近づいていく。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

Q5

- ・ 弊社では、NP12のみブランクが検出しています。NP12に関して、ブランクの低減化の方法があれば、教えていただきたいです。また、今回の精度管理では問題なかったのですが、過去に試料（河川水）を分析した際、内標の面積値に差が出てしまいました。試料（河川水）の内標の面積値のみが標準液の内標と比較して、大きく検出されるのですが、これは試料中のマトリックスの影響を受けていると考えればよいのでしょうか。この場合の対処方法はクリーンアップが効果的なのでしょうか。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

A5-1

- ・ブランクの低減対策に関して、アセトンやアルコールによる器具の洗浄、200℃程度での空焼きなどの方法があります。内標準の面積値が試料で大きくなる場合はマトリックス効果の可能性があります。また、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。
- ・ピーク#12については、濃度が相対的に低いためにブランクの影響が見えやすいと考えられます。
- ・「環境水中ノニルフェノールの測定方法に関する検討
www.pref.aichi.jp/uploaded/attachment/206963.pdfwww.pref.aichi.jp/uploaded/attachment/206963.pdf」によれば、固相カートリッジの種類によって、ピーク#12の保持時間に $m/z191$ の妨害ピークが検出され、固相カートリッジの種類を変えると妨害が検出されなかったと報告しています。
- ・ピーク#12のEIフラグメントイオンの中で告示法推奨の定量イオン $m/z191$ は、比較的強度が弱いので、低濃度試料においてベースラインが不安定になりやすい傾向があります。そこで、ピーク#11と#13とピーク分離するオープンプログラムを採用して比較的強度が強い $m/z107$ や 149 を使って定量すること、SIM法より選択性が高いGC/MS/MS(SRM)を使って定量することも検討してください。

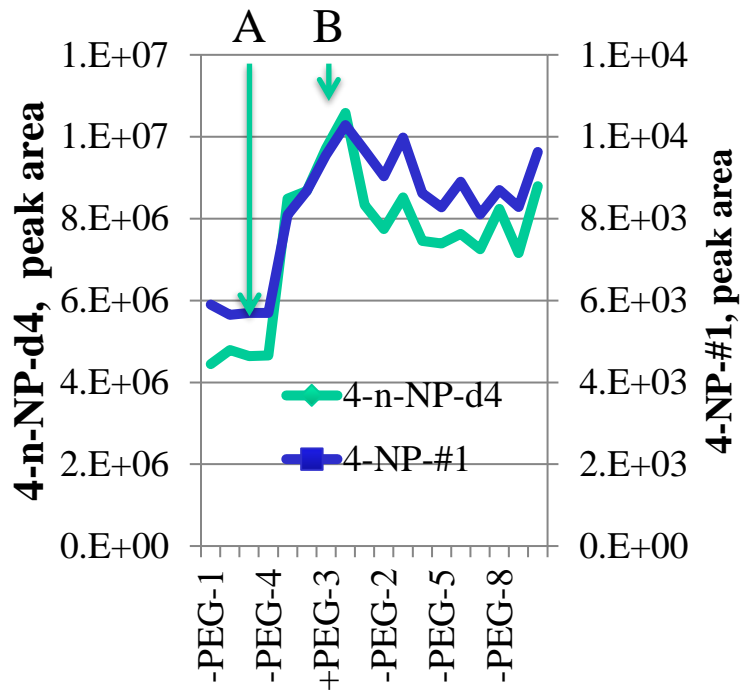
B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

A5-2

- ・ 告示法において内標準物質として推奨されているラベル化4-n-NPは、サロゲート物質を含めた側鎖体の4-NPに比べてマトリックス効果を受けやすいために、サロゲートの回収率が低くなる傾向があります（次スライド参照）。
- ・ 回収率から試料マトリックス効果の影響を除く方法には、内標準物質の変更、試料を使った起爆注入、ポリエチレングリコール添加があります。
- ・ 内標準物質に対するマトリックス効果は、GC/MS測定間でキャリーオーバーするので、内標準法でサロゲートの回収率を正確に算出することは容易ではありません（次スライド参照）。
- ・ サロゲートの回収率が、4-NPの定量結果に直接関係しないことから、サロゲートの回収率の算出は、単に回収率が50%以下でないことを確認するための作業と捉えて、測定の順序を変更するだけでよい起爆注入による補正がおすすめです。

4-NPに対するPEG-300のマトリックス効果（キャリアオーバー）



PEG300を100 μ g/mLになるように添加した標準液とヘキサン100 μ Lを添加した標準液を連続して測定におけるピーク面積の変化

- PEG添加試料を測定した以降の測定結果は、4-NPに対するマトリックス効果のキャリアオーバー様子を表している。
- PEGを添加した試料を4連続測定している間に認められた感度の上昇は、マトリックス効果が正にキャリアオーバーしたことを意味する。同様の現象は、多くの農薬でも観察されている。
- この実験で添加した以上のPEGを添加すれば、マトリックス効果によるピーク面積の増加割合が増えると予想される。
- PEG添加試料を測定した後に測定したPEGを添加していない試料でもピーク面積の増加が認められた。この間のピークの面積は測定によって大きく変動した。また、4-NP成分とISを比較すると、ISの感度降下が顕著だった。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

Q6

- ・ 試験液の調製の際、塩酸（1 mol/L）を加えてpHを約3.5に調整する必要がありますが、この操作にどのような意味がありますか？

A6

- ・ pHの調整はノニルフェノールの解離を防ぐ働きがあります。pH調整を行わないと固相への吸着が低下し、回収率が下がる可能性があります。
- ・ 緩衝能がない精製水試料を使って厳密にpH 3.5に調整するのは容易ではありません。
- ・ pH3~4に調整した試料を使った添加改修試験では、回収率に差は認められませんでした。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

Q7

- 付表11の注15について、試料中及び標準液中の対象物質の定量、確認イオンのピーク面積比を比較して±20%以内であれば同じ物質とみなすとありますが、標準液は最高濃度のみを比較するか、各検量線の平均を求めて比較するのか知りたいです。

A7

- 定量イオンと確認イオンのピーク面積比は、濃度によって若干変動します。経験上、検量線の間程度程度の濃度におけるピーク面積比を用いると、各検量点のピーク面積比が許容範囲内に入りやすくなります。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

Q8

- ・ サロゲートの回収率を上げたいのですが、付表11の注に記載されている事項を注意する以外にも方法はありますでしょうか？知見があれば教えていただきたいです。

A8

- ・ A5-1、-2を参照してください。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

Q9

- 海水などの環境試料の分析の際に、非常に大きな夾雑ピークとノニルフェノールのピークが重なり、定量が難しい異性体があるのですが、簡便で良い精製方法がありましたら教えて頂きたいです。

A9

- 市販のカートリッジカラムの使用で簡便な精製が可能です。HLB、PS-2、SPE-GLF、PLS-3等で検討例があります。「ノニルフェノールの分析法の検討（福岡県保健環境研究所年報第41号，97-100，2014）」「飲料水中ノニルフェノールの分析法の検討（東京健安研七年報 Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. P. H.，57，319-323，2006）」等参照

B. 模擬水質試料

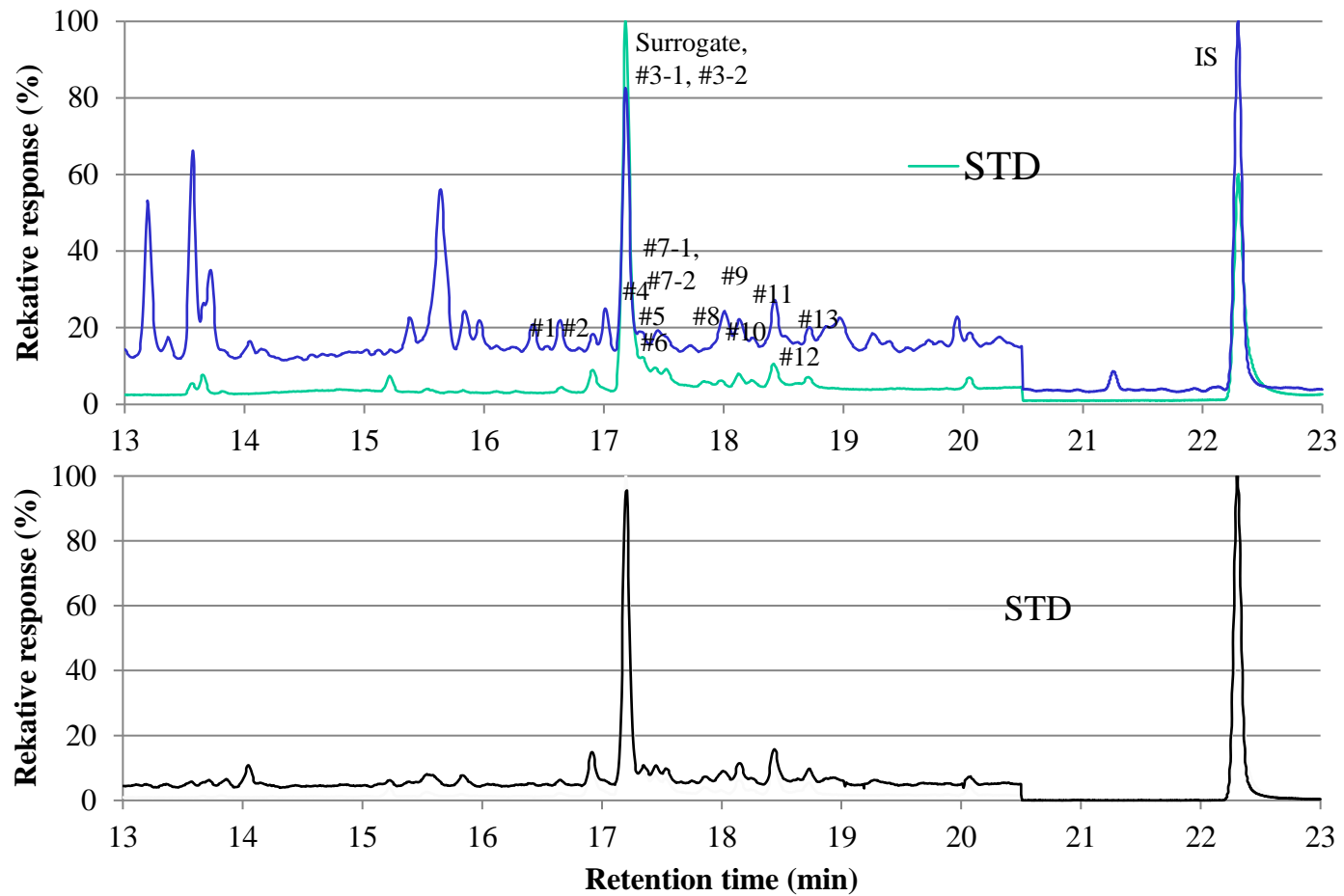
B-1. ノニルフェノール

Q10

- ・ ノニルフェノールの異性体番号12のピークが非常に小さく、検体の解析時に誤同定しそうになります。ピークの分離を良くしたり、感度を上げる方法がありますか？

A10

- ・ ピークの分離の良くするには、5%フェニル -95%メチルポリシロキサンのカラムを数種類試す、注入口圧力を変更する等の方法があります。感度を上げるには、注入口の金メッキシール・セプタム・ガラスライナーの交換、試料量を増やす、濃縮率（=供試試料量/最終検液量）を大きくする、注入量を増やす（パルスドスプリットレス（高圧）注入と併用）、定量イオンの変更（A5-1参照）、GC/MS/MS(SRM)による定量（次スライド参照）等の対応が可能です。



添加回収試験試料のSIMクロマトグラム（上）とSRMクロマトグラム（下）

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

Q11

- ・ 供給されている標準物質の値付け値の設定方法が各社ごとにバラバラで定量値に影響が出ていると考えられます。59号付表11での異性体比の算出方法もあいまいであり、算出に用いた手法の差で定量値に影響があると考えられます。標準物質について明確な指針を示してほしい。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

A11

- ・ご意見につきましては今後の検討の参考とさせていただきます。なお、異性体の組成比は同告示付表11注17に従って求めてください。

(組成比の算出方法)

4-ノニルフェノール標準原液1 μ Lを、ガスクロマトグラフ質量分析法での測定条件と同一のGC条件で水素炎イオン検出器付ガスクロマトグラフに注入する。得られたクロマトグラムから13本のピーク面積を読み取り、次式により組成比を算出する。

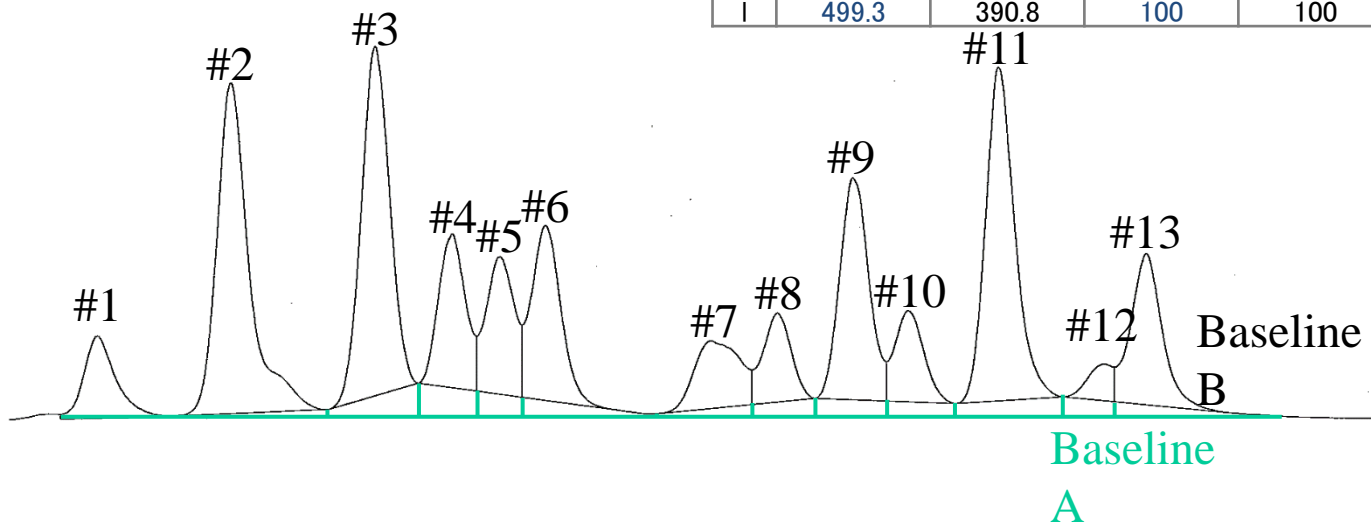
各異性体組成比 = 各異性体ピークの面積値 / 得られたピーク面積値の合計

- ・GC/FIDクロマトグラム上に検出される13本以外のピークを上式の得られたピークの面積値の合計に含めるかどうかの規定されていないこと、ベースラインの引き方によって組成比が変化することが問題と考えています) (次スライド参照)
- ・本調査において2機関が13本以外のピークを面積値の合計に含めたことが確認できました。理論上、含めると定量値は2割弱低くなりますが、当該機関の結果にそうした傾向は認められませんでした。

4-NPのFIDクロマトグラム ベースラインの引き方

	Peak area		Composition %	
	Baseline A	Baseline B	Baseline A	Baseline B
#1	18.4	15.2	3.7	3.9
#2	70.7	62.7	14.2	16.0
#3	70.4	58.1	14.1	14.9
#4	35.2	24.4	7.1	6.3
#5	28.9	22.9	5.8	5.9
#6	41.5	30.4	8.3	7.8
#7	24.4	17.9	4.9	4.6

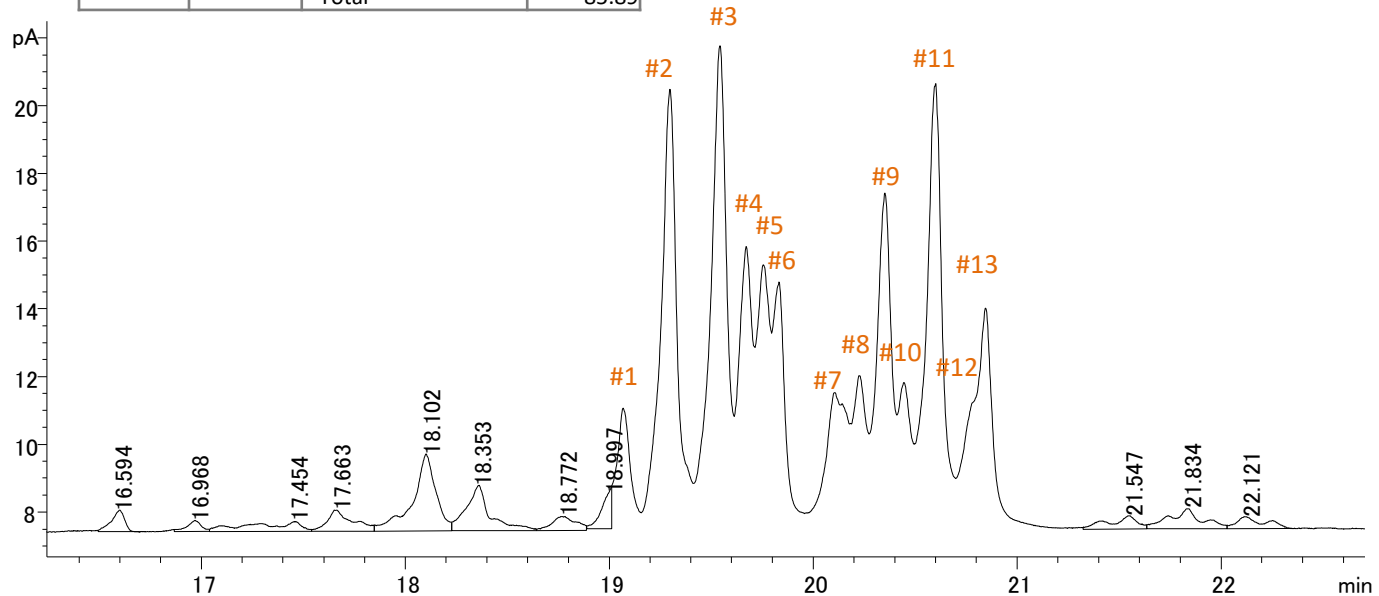
	Peak area		Composition %	
	Baseline A	Baseline B	Baseline A	Baseline B
#8	21.3	14.8	4.3	3.8
#9	46.4	38.1	9.3	9.7
#10	22.2	15.6	4.4	4.0
#11	68.8	57.3	13.8	14.7
#12	11.5	5.3	2.3	1.4
#13	39.7	28.2	7.9	7.2
Tota l	499.3	390.8	100	100



4-NP組成比(5%ジフェニル/95%ジメチルシロキサンカラム分離)

成分	Rt (min)	Area	Conc. (µg/mL)	組成比 f(%)
4-NT#1	19.077	15.88	0.589	2.96
4-NT#2	19.281	70.27	2.395	12.04
4-NT#3	19.511	77.31	2.629	13.22
4-NT#4	19.66	35.59	1.243	6.25
4-NT#5	19.752	33.63	1.178	5.92
4-NT#6	19.874	29.17	1.030	5.18
4-NT#7	20.067	28.76	1.016	5.11
4-NT#8	20.228	19.5	0.709	3.56
4-NT#9	20.342	48.24	1.663	8.36
4-NT#10	20.454	18.05	0.661	3.32
4-NT#11	20.599	69.45	2.368	11.90
4-NT#12	20.748	15.24	0.567	2.85
4-NT#13	20.845	29.32	1.035	5.20
Total				85.89

Rt (min)	Area	Conc. (µg/mL)	組成比 f(%)
16.594	2.886	0.157	0.79
16.968	1.63	0.115	0.58
17.454	4.895	0.224	1.13
17.663	5.366	0.239	1.20
18.102	17.923	0.656	3.30
18.353	10.808	0.420	2.11
18.772	3.413	0.175	0.88
18.997	3.815	0.188	0.95
21.57	3.614	0.181	0.91
21.834	6.472	0.276	1.39
22.121	3.351	0.173	0.87
Total		19.9	100.00
調製濃度		18.2	



B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

Q12

- ・ 実試料測定中に、NP-2、NP-3のピークに重なるようなピークが度々確認されているが、ろ過やクリンナップ、GCMSの測定条件以外で分離や除去する方法はありますか？

A12

- ・ 試験液に標準液を添加して、ピークトップが分離すれば妨害ピークとして判定することができます。妨害を除去するにはクリンアップやGCMSの測定条件をご検討ください。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

Q13

- ・ ピークの重なりと対処（分析結果報告書【7】6/10）について、各機関の対処状況を教えていただきたい。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

A13

- ピークの重なりがあった場合の対処別の回答数を以下に示します。約60~82%の回答でピークの垂直分割を行い、約13~23%の回答でピークの谷を結んでベースラインとしていました。一本のピークとした回答は0~19%と多くありませんでした。

重なりがあった場合の対処	ピーク番号						
	1	2	3	4	5	6	7
	回答数	回答数	回答数	回答数	回答数	回答数	回答数
1. 重なったピークとの谷で垂直分割して積分・定量	18	48	64	72	48	59	22
2. ピークの谷を結んだ線をベースラインとして積分・定量	7	16	13	16	14	13	8
3. 1本のピークとして積分・定量	4	7	5	0	1	2	6
4. その他	1	0	0	0	0	0	0

重なりがあった場合の対処	ピーク番号					
	8	9	10	11	12	13
	回答数	回答数	回答数	回答数	回答数	回答数
1. 重なったピークとの谷で垂直分割して積分・定量	67	25	47	34	27	56
2. ピークの谷を結んだ線をベースラインとして積分・定量	11	9	9	7	6	10
3. 1本のピークとして積分・定量	7	6	5	3	8	2
4. その他	0	0	0	0	1	1

B. 模擬水質試料

B-2. LAS

Q1

- C18カラムを用いた場合、各LAS毎に複数のピークが確認できると思うが、そのベースラインは個人によって異なり、定量結果に影響が出るのではないのでしょうか？

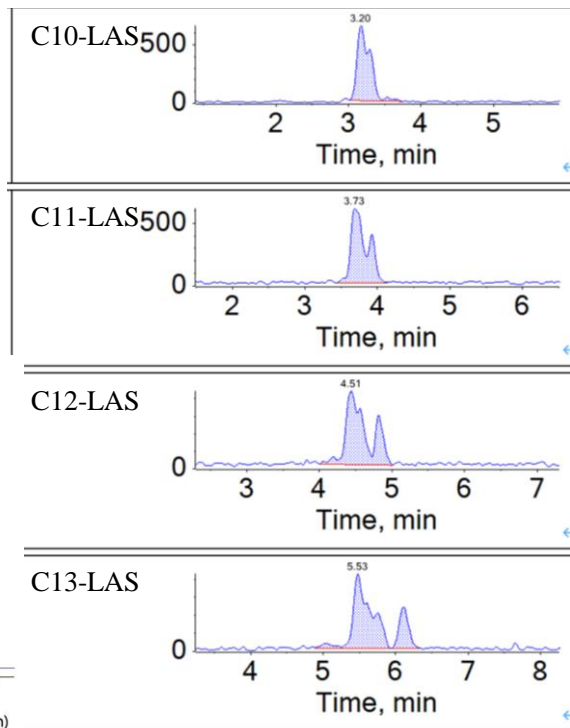
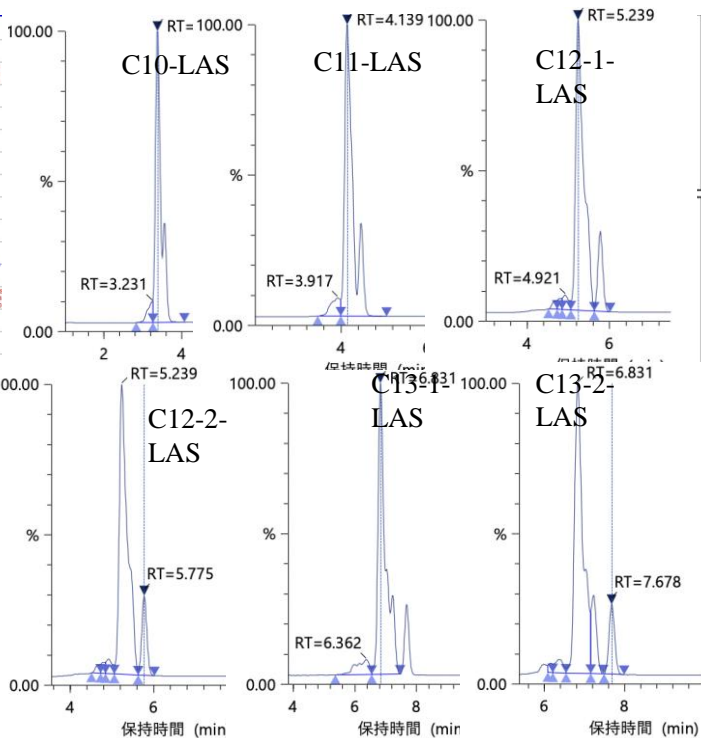
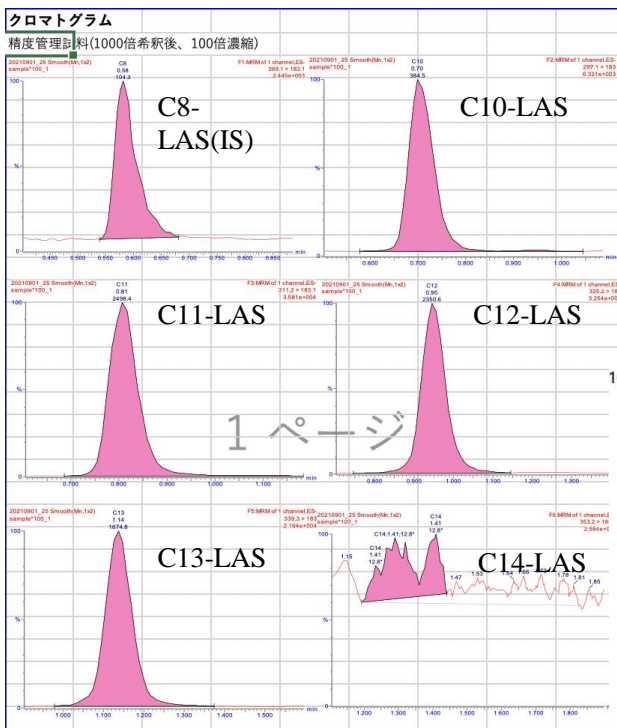
A1

- ベースラインの違いは定量結果に影響すると考えられます。
- 検量線と試料でベースラインの設定方法を統一することや、濃度が既知の試料を用いて添加回収試験を行い、設定通りの定量値が得られるかどうかを検証することが重要と思います。

単独ピーク(機関#A)

複数ピークに分離、前半の小さなピークを除いて積分 (機関#B)

複数ピークに分離、前半の小さなピークを含めて積分 (機関#1C)



カラム 充填剤ODS, 粒子径 $3\mu\text{m}$ 、内径 2.1mm ×長さ 150mm
 移動相・混合様式・流量 A液:ギ酸アンモニウム水溶液、B液:アセトニトリル・グラディエント・ $0.2\text{mL}/\text{分}$
 オープン温度: 40°C
 イオン化方式: ESIネガティブ
 定量トランジション C10: $297.1>182.9$ 、C11: $311.2>182.9$ 、C12: $325.2>183.1$ 、C13: $339.2>183.0$

カラム 充填剤ODS, 粒子径 $3\mu\text{m}$ 、内径 2.1mm ×長さ 150mm
 移動相・混合様式・流量 A液:ギ酸アンモニウム水溶液、B液:アセトニトリル・グラディエント・ $0.2\text{mL}/\text{分}$
 オープン温度: 40°C
 イオン化方式: ESIネガティブ
 定量トランジション C10: $297.1>182.9$ 、C11: $311.2>182.9$ 、C12: $325.2>183.1$ 、C13: $339.2>183.0$

カラム 充填剤ODS, 粒子径 $3\mu\text{m}$ 、内径 2.1mm ×長さ 150mm
 移動相・混合様式・流量 A液:ギ酸アンモニウム水溶液、B液:アセトニトリル・グラディエント・ $0.2\text{mL}/\text{分}$
 オープン温度: 40°C
 イオン化方式: ESIネガティブ
 定量トランジション C10: $297.1>182.9$ 、C11: $311.2>182.9$ 、C12: $325.2>183.1$ 、C13: $339.2>183.0$

B. 模擬水質試料

B-2. LAS

Q2

- ・ 操作ブランクの低減がなかなか上手くいきません。器具を温水で洗浄後、メタノールで洗浄。固相カラムを十分な時間をかけてメタノールで洗浄。この他に何か方策はないでしょうか。

A2

- ・ 上記の方法に加えて、器具を使用前に純水で超音波洗浄を繰り返し行って、ブランクが低減されるかどうかを確認してはどうでしょうか？
- ・ 説明会資料：留意点及び精度管理、26頁ブランクレベル低減化についての説明を参照してください。実験手袋の材質によっては汚染を受ける可能性が考えられます。

B. 模擬水質試料

B-2. LAS

Q3

- (1) 定量方法において内標準法または、サロゲート物質を用いた内標準法を採用した機関数をご教示下さい。
- (2) 抽出方法において固相抽出で固相カートリッジを採用した際の購入メーカーをご教示下さい。

A3

- 定量方法別の回答数は以下の表のとおりです。固相カートリッジのメーカーの設問は有りませんでした。

定量方法-定量方法 (報告書資料編134頁参照)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV%
1. 絶対検量線法	4	9.69	0.844	8.71
2. 標準添加法	1	9.18	-	-
3. 内標準法	96	9.04	1.08	11.9
4. サロゲート物質を用いた内標準法	2	9.24	-	-

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

B. 模擬水質試料

B-2. LAS

Q4

- 河川水等の実試料の測定時、C8-LASと極めて近い保持時間にピークを確認することがあります。LCMSの条件以外で分離もしくは除去する方法はないでしょうか？

A4

- LCMSの条件以外、例えば前処理方法の変更によって妨害ピークを分離・除去すると、LASの回収率にも影響を与える可能性があります。
- より分離のよいLCカラムを使用してC8-LASと妨害ピークを分離できる条件を設定する方が確実な方法と思われます。

B. 模擬水質試料

B-2. LAS

Q5

- C10～C14に濃度差があり、検量線の濃度範囲を超えてしまう場合は、試料を希釈した上で、固相抽出からやり直すしかないのでしょうか。公定法の濃度範囲の拡大をしてもよいのでしょうか。

A5

- 公定法に記載のとおりとすることが基本と考えます。ただし、分析機関の責任と判断において、適当な濃度範囲で検量線を作成し、分析することを妨げるものではありません。

B. 模擬水質試料

B-2. LAS

Q6

- 空試験の低減化の目安としたい為、各機関の空試験値を公開して欲しい。

A6

- 空試験値は集計していませんでしたが、空試験値応答値/対象物質応答値は算出しておりますのでご覧下さい。

C10 空試験値応答値/対象物質応答値平均 (報告書資料編145頁参照)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	54	0.877	0.0947	10.8
2. 0.01以上0.02未満	14	0.823	0.236	28.6
3. 0.02以上0.05未満	15	0.843	0.164	19.4
4. 0.05以上0.1未満	5	0.935	0.228	24.4
5. 0.1以上	12	0.906	0.120	13.2

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と2、1と3、1と4、

B. 模擬水質試料

B-2. LAS

C11 空試験値応答値/対象物質応答値平均 (報告書資料編155頁参照)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	40	3.04	0.296	9.74
2. 0.01以上0.02未満	20	3.01	0.463	15.4
3. 0.02以上0.05未満	18	3.06	0.420	13.7
4. 0.05以上0.1未満	7	2.97	0.441	14.8
5. 0.1以上	12	3.07	0.465	15.1

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

C12 空試験値応答値/対象物質応答値平均 (報告書資料編165頁参照)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	36	3.13	0.400	12.8
2. 0.01以上0.02未満	22	3.05	0.345	11.3
3. 0.02以上0.05未満	17	3.21	0.283	8.84
4. 0.05以上0.1未満	11	3.15	0.418	13.3
5. 0.1以上	13	3.31	0.538	16.2

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

C13 空試験値応答値/対象物質応答値平均 (報告書資料編175頁参照)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	35	1.94	0.336	17.3
2. 0.01以上0.02未満	20	2.03	0.341	16.8
3. 0.02以上0.05未満	23	2.05	0.369	18.0
4. 0.05以上0.1未満	11	2.02	0.247	12.3
5. 0.1以上	9	2.08	0.382	18.4

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

B. 模擬水質試料

B-2. LAS

Q7

- ・ 固相カラムの乾燥時間について、環告59号付表12では「約2分間窒素ガスを吹き付け・・・」とありますが、その通りにすると、炭素数の多い物質ほど回収率が低くなる傾向があります。溶出時に固相カラム中に残存している水分量は回収率にどのような影響があるかご教授ください。

A7

- ・ 固相カラムに残存する水分の影響は、固相カラムによって異なることから一概には言えません。固相カラムの乾燥が不十分であっても回収は可能ですが、水分が残存する場合は溶出液が濃縮・乾固できず、最終検液の含水量が検量線標準液と異なる点に注意が必要と思います。

C. 模擬大気試料

C-1~7. 無機元素全般

Q1

- 粉体試料の前処理について
- 金属含有量が多い試料で、実施要領で指定された50mgを分取した場合には、通常のPM2.5の分解条件において、十分に分解できない可能性が考えられます。その場合に必要な工夫等のポイントはこういったものになるか教えてください。
- 粉体試料を扱った経験がほとんどなく、試料の分取、秤量、酸分解等、試料の扱いに苦劳しました。粉体試料を扱う上での注意点、コツなどご教示いただければ幸いです。

C. 模擬大気試料

C-1~7. 無機元素全般

A1

- ・ PM2.5の分解条件で指定されている試薬の量は、大過剰であり、50 mgの固体試料を分解することを想定しても過剰な量であると考えられます。
- ・ 粉体試料を分取する際には、成分の偏在を防止するために事前に軽く振り混ぜてください。次に秤取の際の静電気の影響を防止するために、天秤や分解容器の静電気除去装置の使用が推奨されます。分解に使用する酸は、試料や目的成分によって適切に選択し（有機物を含むか、ケイ酸塩を含むか、難分解性酸化物を含むかなど）、加熱温度や加熱時間等も試料ごとに最適化する必要があります。分解条件については、文献やメーカー等の技術資料を参照してください。

C. 模擬大気試料

C-1～7. 無機元素全般

Q2

- PM2.5測定マニュアルに記載されてある標準的な分解条件では各元素どの程度の量まで分解できるでしょうか。また、実施要領での秤取量が分解装置の能力を超えている場合、秤取量を減らして測定するのは適切でしょうか。

C. 模擬大気試料

C-1~7. 無機元素全般

A2

- 標準的な分解条件での分析例としては、文献（本多及び日置、大気環境学会誌、55(6)、p. 252-265(2020)）を参照してください。この文献で得られた分析値は、認証値と不確かさの範囲内で一致したか、認証値の90-110%となっています。なお、この論文では大気粉塵試料のほかに、トンネル粉じん、模擬黄砂、土壌、黄土、道路粉じん、石炭燃焼灰、ばいじんについて、20-50 mgの試料を用いて分析を実施しており、いずれも認証値と概ね一致する分析結果が得られています。秤取量が分解装置の能力を超えている場合は小分けにして分解を実施し、分解液を合わせて測定溶液を調製する等の工夫が必要になると思います。

C. 模擬大気試料

C-1～7. 無機元素全般

Q3

- 各分析機関が認証標準物質を使用して分析精度を評価する場合、試料の秤取量は今回の精度管理に習い、50mg程度使用するべきなのではないでしょうか。分析経験のある試料はPM2.5の質量が1枚のろ紙につき1mg以下だったのですが、十分な前処理が行われていることを評価するためには実際の試料量に合わせるべきではないでしょうか。

C. 模擬大気試料

C-1～7. 無機元素全般

A3

- ・認証標準物質は、その均質性を保証するために最小使用量が定められています。例えば、国立環境研究所から頒布されているNIES No. 28(都市大気粉塵)では、「本試料の1分析あたりの使用量は、少なくとも0.02 gであることが望ましい。」とされています。最小使用量を下回る使用量では、認証値が担保されないと考えてください。米国NISTから頒布されているNIST SRM 1648a (Urban Particulate Matter)の最小使用量は5 mgですので、こちらを使用することも一つ選択肢であると思います。なお、分解方法は若干異なるのですが、NIES No. 28について試料採取量1 mgで分析を実施した報告があります(辻本ら、大気環境学会誌、50(4)、p.192-198(2015))。このような文献も参考情報として活用してください。
- ・今回の標準物質のように少量の粉体試料を分析する場合は、分析値の有効桁数を確保するために、試料の秤量は精密微量天秤を使用し精秤する方が望ましいと思います。(例: 試料量10mgレベルは0.1mg以下が秤量できる天秤を使用するなど。参考文献: A2, A3に引用されている文献)」

C. 模擬大気試料

C-2. 亜鉛

Q1

- 前処理の方法として、「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 (第2版)」ではマイクロウェーブを用いた酸分解を行うようになっておりますが、弊社ではPM2.5の分析実績がなく、マイクロウェーブ分解装置を所有していないため、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に記載されたA法 (フッ化水素酸・硝酸・過塩素酸法) で分解を行いました。その結果、亜鉛の値が高く出てしまったのですが、分解方法の違いによる影響は考えられますでしょうか。その他の金属元素は特に高い値ではなさそうでしたので、何か要因があればご教示いただければ幸いです。

C. 模擬大気試料

C-2. 亜鉛

A1

- ・ 大気粉塵試料中の亜鉛は、比較的酸に抽出されやすい形態で存在していると考えられますので、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」のA法（フッ化水素酸・硝酸・過塩素酸法）とマイクロ波加熱酸分解法で溶液化の効果はに違いはないと考えられます。ご質問では、ほかの元素の測定値に問題ないことから、分解不十分ではないと思います。亜鉛は汚染の影響を特に大きく受けるために、開放形酸分解の方が霧困気からの汚染の影響を強く受けると考えられます。また、過酸化水素よりも過塩素酸の方が試薬の不純物レベルが高いことも懸念されます。これらの汚染の影響については、空試験値について繰り返し再現性も含めて確認してください。さらに、粘性が大きい過塩素酸が最終溶液に残存するために、ICP-MS測定における物理干渉の影響にも注意が必要です。

C. 模擬大気試料

C-5. アルミニウム

Q1

- アルミニウムの分析値が低くなりました。通常分析時に添加している標準ばいじん（3～5 mg）の回収率は良好でした。今回のように試料量が多い場合に注意しなければいけない点があればご教示ください

A1

- 試料量が多いほど、沈殿が生成する可能性が高くなります。沈殿は、分解直後になくても、機器分析まで保管中に生成する場合があります。今回は、保管中にフッ化アルミニウム (AlF_3) が析出したと考えられます。溶液中のフッ化物イオン濃度を低下させて沈殿を防ぐ方法として、少量の硝酸を添加して煮沸する、溶液を希釈する、等が考えられます。

D. その他

Q1

- 結果値について一般的にはZスコアで評価すると思われませんが、定量下限値付近ではZスコア ± 2 以内を外すこともあります。結果値としては中央値から大きく外れてないにも関わらず、社内外ではZスコアだけで評価されてしまいます。評価の方法として、作業環境測定のように「又は中央値 $\pm 10\%$ 以内」も付け加えてもらえないでしょうか？

A1

- 本調査におけるZスコアは、参加機関の自己評価のための目安として掲載しております。参加分析機関の分析レベルの評価を行うためのものではない旨、ご了承ください。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

Q1

- CODの塩化物イオンマスキングに硫酸銀もいいとのことでしたが、20年以上前のJIS改定で硝酸銀のみになったのではないですか。

A1

- 現在のJIS K0102:2019では硝酸銀と硫酸銀の何れの使用も可能となっています。

A. 模擬排水試料

A-1. COD

Q2

- CODの塩化物イオンマスキングについて、ヨウ化物イオンが入っている場合に沈殿が生じるような気がするのですが、妨害の対象にはなり得る場合は除去すべきでしょうか？

A2

- そのような試料はCOD分析の想定外と思われます。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q1

- ・ BOD分析で植種液のBODをあらかじめ確認した方がいいとのことでしたが、予備試験をすると植種液（河川水）を5日以上前に採水することになりますが、その間に生物活性は落ちないのでしょうか？5日以上保管するときの保管方法（温度、ばっ気の有無など）についてもご教示ください。

A1

- ・ 各分析機関で安定した活性を示す植種液を保管して下さい。植種液はばっ気せず、凍結しない程度で5℃以下にして保管して下さい。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q2

- 植種液は5℃未満でどのくらいの期間保存可能でしょうか。一か月間可能でしょうか。また、市販品も作り置きが可能でしょうか。

A2

- 植種液の保存可能な期間が一概にどのくらいかをお示しすることは出来ません。市販品については説明書の記載をご確認ください。いずれも場合も各機関で植種液の活性を管理し、使用前には標準液で必ず活性を確認してください。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q3

- ・ BODで工場排水の分析に適した植種液はどのようなものがありますでしょうか。

A3

- ・ JISの注(6)に「常時この試料の放流を受けている河川の放流地点から500～1000 m下流の水を植種に用いると良好な結果を得ることがある。試料中に生物化学的反応に有害な物質が共存しても、その試料の放流を受けている河川、湖沼などには、耐性をもった生物相が発達していることが多いからである。」との記述があります。ご参考にしてください。

A. 模擬排水試料

A-2. BOD

Q3

- ・ BODにおける市販品植種と、河川水等を植種液としたときの分析結果は、毎回2割程度違います。これについての対応はいかがでしょうか。

A3

- ・ 植種に何を用いるかは、環境基準、排水基準におけるBODには硝化によるBOD（N-BOD）が含まれること及びJIS K 0102 21の記載内容を十分踏まえた上、個々の試料の性状に合わせてご判断ください。

A. 模擬排水試料

A-5. ふっ素及びその化合物

Q1

- ・ フッ素分析において、蒸留揮散を抑える方法はございますでしょうか？

A1

- ・ フッ素分析では水蒸気蒸留であれば、水蒸気中でクラスターとなり揮散することはありません。公定法で決められた温度、容量を守って蒸留を行ってください。

A. 模擬排水試料

A-6. ほう素及びその化合物

Q1

- ・ ほう素をICP-MSで測定する場合、ノーガスモード（スペクトル干渉低減用のガス不使用）の場合と使用した場合で違いはございましたでしょうか？

A1

- ・ 今回の報告値の解析では、ガス使用と不使用による有意差はありませんでした。なお、ほう素のような軽い元素の測定においてはコリジョンセル、リアクションセルを使用した場合に感度が下がりますので、いずれも使用すべきではありません。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

Q1

- ・ ノニルフェノールの前処理について、アセトン溶出そのままと、ジクロロメタン転溶で結果に有意差はありませんでしたか。

A1

- ・ 転溶しなかった場合の方がやや室間精度CVが小さい傾向がみられましたが、有意差はあらわれませんでした。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

Q2

- ノニルフェノールの操作ブランクについて質問です。超純水を使用すると、サロゲート回収率が悪いときは40%程度になります。何が原因か分かりますでしょうか。

B. 模擬水質試料

B-1. ノニルフェノール

A2

- ・これはマトリックスの影響です。精製水であっても、固相を通しますと、マトリックスが出てきます。内標準として、*n*-ノニルフェノールを使用すると、側鎖のノニルフェノールと比較してマトリックスの影響を受けやすいです。そのため、内標準のピークは標準では小さく、試料では大きくなります。サロゲートと内標準の比をとって比較しますので、サロゲートの回収率が50%を下回る 경우가よくあります。これを解消するためにはポリエチレングリコールの添加や、最初に試料を打ったあとに標準液を打つ起爆注入等の方法があります。また、GC注入口やカラムの汚れは綺麗に保っててください。

B. 模擬水質試料

B-2. LAS

Q1

- ・ LAS分析において、固相カラムでPS2系とODS系で報告値に有意差はありましたか。また、ブランク濃度に差はありましたか。

A1

- ・ 固相カラムによる平均値や空間精度の違いはありませんでした。ブランク濃度につきましては、今回解析しておりません。

B. 模擬水質試料

B-2. LAS

Q2

- ・ LASに関して、固相カラム使用前、メタノールに浸漬した場合、各LASの設定値と返り値はどのような関係にありましたか？

A2

- ・ 設定値との乖離は大きくなってしまいうので、何とも言いえないところがありますが、室間精度CVは良くなります。その効果はあると思います。メタノールに浸漬するとブランクは小さくなるので、乖離については影響はあると思いますが、確定的なことは言えません。

C. 模擬大気試料

C-1~7. 無機元素全般

Q1

- ICP-MSで水素モードでコバルト内標は不適とのお話でしたが、他にコリジョン・リアクションセルで不適となる内標はありますか。

A1

- 一般的に水素と反応しやすい元素は、貴金属・白金族です。今回の分析においてはロジウム、レニウムが水素モードでは推奨できないということになります。

C. 模擬大気試料

C-1~7. 無機元素全般

Q2

- ・ 前処理を自動濃縮で行った場合とそうでない場合の差は出ておりますでしょうか？

A2

- ・ 今回は濃縮方法の違いによる解析は行っておりませんので差は不明となります。

C. 模擬大気試料

C-1～7. 無機元素全般

Q3

- ・ 酸分解した試料をしばらく放置しておくと黒い沈殿物が析出しました。これは何と考えられますでしょうか。

A3

- ・ 黒い沈殿を作るような元素の組み合わせはないので、炭素が焦げたものと思われます。

C. 模擬大気試料

C-1~7. 無機元素全般

Q4

- ・ ICP-MSにおいてコリジョン・リアクションセルで測定する場合は、どのような場合でもコバルトの使用は不適という認識でよいでしょうか。

A4

- ・ 水素モードを使うと、コバルト・ロジウム・レニウムは水素と反応して感度が落ちてしまいます。測りたい元素が反応せずに内標準物質のみ水素と反応してしまうので、水素モードでは水素と反応しない物質を内標準に用いるのが基本的な考え方です。