

murata

Quarterly No. 108

'18 秋号

発行日 平成 30 年 10 月 26 日
ムラタ計測器サービス株式会社
横浜市戸塚区秋葉町 15 番
〒245-0052 Ⅱ 045(812)1811

「土壤の汚染に係る環境基準について」
「特定悪臭物質の測定の方法」
「土壤汚染対策法施行令」
「計量法施行規則」

の一部が改正されます

○「土壤の汚染に係る環境基準について」の一部改正（平成 30 年 9 月 18 日環境省告示第 77 号）

(1) 1,2-ジクロロエチレンに係る土壤環境基準の見直し

土壤環境基準	改正前	改正後
項目	シス-1,2-ジクロロエチレン	1,2-ジクロロエチレン
環境上の条件	検液 1 L につき 0.04mg 以下であること。	検液 1 L につき 0.04mg 以下であること。
測定方法	日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2 又は 5.3.2 に定める方法	シス体にあつては日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2 又は 5.3.2 に定める方法、トランス体にあつては日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2 又は 5.3.1 に定める方法
備考	-	※1,2-ジクロロエチレンの濃度は、日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2 又は 5.3.2 より測定されたシス体の濃度と日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2 又は 5.3.1 により測定されたトランス体の濃度の和とする。

(2) 検液作成方法の見直し（手順を明確化）

- ・採取した土壤の風乾は、30℃を超えない温度で行う。
- ・粗砕を行う際には、土粒子をすりつぶす等の過度な粉碎を行わない。
- ・試料液の調製に用いる水については、pH 調整を不要とし、日本工業規格 K0557 に規定する A 3 又は A 4 のものとする。
- ・振とうに用いる容器は、溶媒の体積の 2 倍程度の容積のものを用いる。
- ・振とうの方向は水平方向とする。
- ・試料液の遠心分離を 3,000 重力加速度で 20 分間行う。
- ・遠心分離した後の上澄み液の全量を孔径 0.45 μm で直径 90mm のメンブランフィルターでろ過する。
また、ろ過時間が 30 分間以内の場合にはろ紙の交換を行わず、ろ過時間が 30 分を超える場合にはおおむね 30 分ごとにろ紙を交換する。
- ・揮発性有機化合物の揮発を抑制するため、ろ過の規定を削除する。

(3) 施行期日

平成 31 年 4 月 1 日

○「特定悪臭物質の測定方法」の一部改正（平成 30 年 9 月 21 日環境省告示第 78 号）

別表第 4（アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ノルマルバレリルアルデヒド及びイソバレリルアルデヒドの測定方法）が一部改正

(1) 敷地境界線における濃度の測定に高速液体クロマトグラフ法（HPLC 法）を追加

改正前	改正後
第1 敷地境界線における濃度の測定—ガスクロマトグラフ法	第1 敷地境界線における濃度の測定—ガスクロマトグラフ法
第2 敷地境界線における濃度の測定—ガスクロマトグラフ質量分析法	第2 敷地境界線における濃度の測定—ガスクロマトグラフ質量分析法
第3 気体排出口における流量の測定	第3 敷地境界線における濃度の測定—高速液体クロマトグラフ法
	第4 気体排出口における流量の測定

(2) 気体排出口における流量の測定の一部改正

第 4 気体排出口における流量の測定
気体排出口における流量は、日本工業規格 Z8808 に定める方法により測定した排出ガス量に、第 1、第 2 又は第 3 に掲げる方法により測定した排出ガス中のアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ノルマルバレリルアルデヒド及びイソバレリルアルデヒドの濃度を乗じて算出するものとする。ただし、 <u>第 1 又は第 3 に掲げる方法により試料の捕集を行う場合には試料捕集管を 2 本直列に連結したものを</u> 用いるとともに、流量を加減すること。

高速液体クロマトグラフ法の試料捕集剤、捕集剤の被覆、試料の捕集方法はガスクロマトグラフ法と同じである
濃度測定方法に第 1 第 2 に第 3 を追加
試料の捕集のただし書きに第 3 を追加

(3) 施行期日

平成 30 年 9 月 21 日

○土壤汚染対策法の一部を改正する法律の施行期日を定める政令（平成 30 年 9 月 28 日政令第 282 号）

平成 29 年 5 月 19 日に公布された土壤汚染対策法の一部を改正する法律（平成 29 年法律第 33 号）は、改正内容に応じて二段階に分けて行われることになっており、第一段階は平成 30 年 4 月 1 日に施行済。第二段階施行として本政令にて施行期日が平成 31 年 4 月 1 日と定められた。

○土壤汚染対策法施行令の一部を改正する政令（平成 30 年 9 月 28 日政令第 283 号）

(1) 特定有害物質の追加

土壤汚染対策法施行令第一条（特定有害物質）

シスー 1・2-ジクロロエチレンを1・2-ジクロロエチレンとする。

(2) 国等が行う汚染土壌の処理の特例の規定の適用に関する読替え

改正法による改正後の土壤汚染対策法（以下「法」という。）第 27 条の 5 において、国又は地方公共団体（以下「国等」という。）が行う汚染土壌の処理の事業について、当該国等の機関が都道府県知事と協議し、その協議が成立することをもって、汚染土壌の処理の業の許可があったものとみなすこととし、国等が行う汚染土壌の処理の特例の規定の適用に関し必要な事項を政令で定めることとされている。このため、国等が行う汚染土壌の処理の特例の規定の適用に関し必要な事項を定めるため、読み替えのための条文が追加、関連条文が改正された。

(3) 施行期日

平成 31 年 4 月 1 日

○計量法施行規則の一部を改正する省令（平成 30 年 9 月 6 日経済産業省令第 54 号）

○特定計量器検定検査規則の一部を改正する省令（平成 30 年 9 月 6 日経済産業省令第 55 号）

○基準器検査規則の一部を改正する省令（平成 30 年 9 月 6 日経済産業省令第 56 号）

○計量法関係手数料規則の一部を改正する省令（平成 30 年 9 月 6 日経済産業省令第 57 号）

○計量法施行規則（平成五年通商産業省令第 69 号）第 41 条第 1 号ただし書き及び第 3 号ただし書き並びに別表第四の規定に基づき経済産業大臣が別に定める場合及び経済産業大臣が別に定めるものを定める件（平成 30 年 9 月 6 日経済産業省告示第 175 号）

(1) 保有機器の変更

計量証明事業者が保有しなければならない機器等について、事業者の事業範囲等によって例外的に保有することを要しない場合を規定するとともに、技術進歩等により普及した機器等を保有しなければならない機器等に追加

(2) 水銀汚染防止法による水銀使用製品の製造および輸入の制限等に伴う変更

- ・ガラス製温度計、ガラス製体温計、密度浮ひょう、電気式アネロイド型血圧計及び浮ひょう型比重計の技術基準として引用されている日本工業規格（JIS）が水銀汚染防止法へ対応するために改正されたことに伴い、検則で引用している JIS の年号を改正
- ・アネロイド型血圧計の検定等に用いる計量器（基準器）のうち水銀を使用しているものの代替性を鑑み、「血圧計用基準圧力計」を基準器として新しく追加
- ・密度基準器、濃度基準器及び比重基準器について、基準器の精度向上や検査の安全性の観点等から、基準器検則に定める技術基準を改正するとともに、技術基準の変更に伴い、検査手数料を改正
- ・基準フラスコについて、計量法第 143 条第 1 項の登録事業者が行う体積（フラスコ）に対する校正事業の内容が、経済産業省令で定める器差検査の方法と同等であると判断されたため、当該基準器の器差の検査を行わない場合の額を手数料規則別表第 3 に追加

(3) 校正事業者の登録に係る区分の追加

校正事業者の登録に係る区分に「速さ」を追加

(4) その他、必要な改正

(5) 施行期日

平成 31 年 2 月 1 日（一部平成 30 年 9 月 6 日）

(技術資料)

ICP-MSに関する分析装置について (2)

顧問 平野耕一郎 (元横浜市環境科学研究所)

3. 高分解能 ICP-MS

高分解能または磁場質量分析計の使用は、ICP-MSではより一般的になっていて、使用者は質量の重なりによる干渉の影響を除去または低減することができる。図5は、高分解能 (HR) ICP-MS で使用される典型的な機器構成を示している。このタイプの装置では、磁場と電場の両方を用いてイオンを分離し、焦点を合わせている。磁場は、イオンエネルギーと質量の両方に対して分散性であり、分光器の入口スリットから来る発散角で全てのイオンを集束する。電場は、イオンエネルギーのみに分散しており、イオンを出口スリットに集束させる。このような配置は、二重焦点高分解能質量分析計と呼ばれている。ICP-MS では、逆 Nier-Johnson 配置、磁場が電場の前にあり、電気分野の電場を ICP RF 発生器によって発生する電場から切り離すために一般的に使用されている。

装置の 2~3 倍のコストがかかるのが普通である。また、操作と保守がより複雑である。さらに、分解能の 10 倍の増加ごとに、信号強度の低下が同時に起こる。これは、目的の検体の濃度が非常に低い場合、実際の検出能力を制限し得る。最後に、四重極システムよりもはるかに低速である。大きな質量ジャンプのために電圧が調整されるときに磁石が必要とする安定時間が長いため、HR-ICP-MS 機器は一般的に四重極機器よりも 4~5 倍遅い。これにより、生産型ラボでは日常的に行われている高速、高情報量、多元素解析には適していない。元素分析やクロマトグラフ分離にレーザーアブレーション技術(強いレーザー光を固体表面に照射する技術)使用して得られたものも含め、過渡信号分析のための機器ではない。スキャン速度が遅すぎるため、分析において類似した質量の 1~3 成分以上のものが検査し難い。結果として、このタイプの機器は、試料数は少ないが特殊化されたニーズがある研究機関および研究室で使用されることが多い。

マルチコレクタ HR-ICP-MS または MC-ICP-MS と呼ばれ、複数の検出器を使用する第 2 のタイプの HR-ICP-MS 装置も存在する。これらの機器は、一般に、高精度の同位体比分析を行う目的で設計され、開発されている。ダブル集束システムの出口スリットの周囲に 5~10 個の検出器を配置することができるので、同位体は一般にすべて同時に決定することができる。この技術の高精度をもたらしている。このタイプのシステムの欠点は、磁場設定が固定されたままで、電場設定のみが走査されるので、同位体は全て狭い質量範囲 ($\pm 15\sim 20\%$) になければならないことである。一般に、各元素同位体系を別の分析で測定しなければならないことを意味している。そのため、主要成分および微量成分のルーチン多元素分析には適しておらず、同位体比測定の実施だけに使用される。

イオンが質量電荷比によって分離されたら、適切な検出器によってイオンを検出または計数しなければならない。検出器は、検出器に当たるイオンの数を校正標準の使用を介して測定し、試料中の元素の原子数に関連する電気信号に変換する。ほとんどの検出器は、検出器の表面にマイナスの高電圧を使用して、プラスに帯電したイオンを検出器に引き付ける。イオンが検出器の活性表面に衝突すると、多数の電子が放出され、検出器の次の表面に衝突して信号を増幅する。近年、以前の ICP-MS 機器で使用

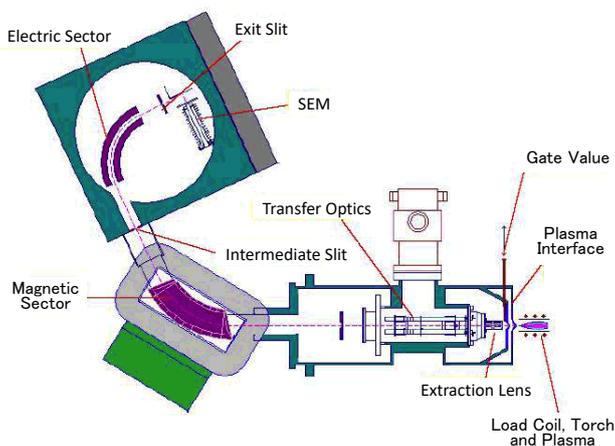


図 5 高分解能 ICP-MS

高分解能装置の分解能は、分光計への入口スリットおよび出口スリットの幅を調整することによって変更することができる。典型的な HR-ICP-MS 機器は、最大 10,000 の分解能を有し、通常、低、中、高分解能のプリセット分解能設定で動作し、使用者の操作を容易にする。表 1 (前号) からわかるように、HR-ICP-MS の使用は多くの干渉問題を解決するが、全ての問題を解決するわけではない。高解像度装置にも幾つかの制限がある。まず、四重極 ICP-MS

されていたチャンネル電子増倍管 (CEM) は、不連続ダイノード型検出器 (図 6 参照) に置き換えられてきた。不連続ダイノード型検出器は、一般に CEM よりも広い線形ダイナミックレンジを有する。分析される濃度は sub-ppt から ppm まで変化し得るか

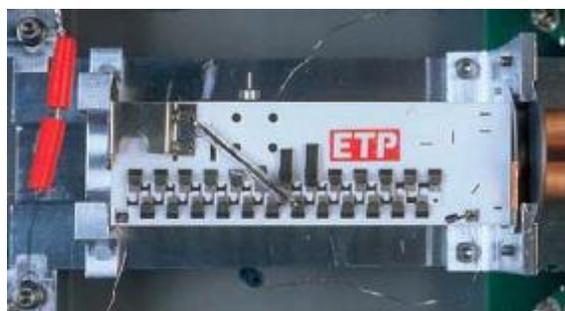


図6 不連続ダイノード型検出器

らである。また、不連続ダイノード型検出器は、パルス計数とアナログの 2 つのモードで動作することができる。このモードは、測定器のリニアレンジをさらに拡張し、過度に高い信号から検出器を保護するために使用できる。

MC-ICP-MS 装置は、磁場計測器で一般的に過度に高い計数率に対処する能力を有するため、より簡単で安価なファラデーカップ型検出器を使用する傾向がある。しかしながら、これらの検出器は、四重極 ICP-MS 装置に必要な柔軟性を有していない。

ICP-MS 検出器についての考慮点：

- ・ 消耗品として、イオンが検出器の表面に当たって電子に変換されると、活性膜コーティングが消費される。使用状況に応じて、典型的な不連続ダイノード型検出器は、四重極 ICP-MS で 6~18 ヶ月持続する。
- ・ 高い信号数から保護する必要がある。ほとんどの製造業者は、潜在的に致命的なイオン計数率から保護するために検出器回路を設計している。しかし、使用者は、既知の高濃度値で試料を希釈するか、またはそれらの分析のためにより豊富ではない同位体を選択することによって、これをさらに進めることができる。
- ・ 高価である。新しい検出器は、特定のタイプに応じて 1500~2500 ドルオーダーの費用がかかる。それを保護するために注意を払う必要がある。
- ・ 光に弱い。ほとんどの検出器はイオンと同じように光子に敏感である。予備の検出器を暗所に保管するように注意し、高圧電源が「ON」の間は、検出器を光に曝さない。

4. おわりに

ICP-MS は、30 年以上前に製品化されて入手可能になって以来、ルーチン分析と様々な研究分野の両方に広く使用されている。ICP-MS は、ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) や AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) など、従来の元素分析よりも多くの利点を提供する柔軟な手法である。ほとんどの要素で達成可能な検出限界は、Graphite Furnace AAS で得られた検出限界以下であるが、幾つかの利点がある。ICP-MS は高速で多要素性の技術であり、一般的には ICP-AES の生産性を有するが、検出能力ははるかに低い。ICP-MS の近似器械検出限界 (IDL) はブランク測定の標準偏差の 3 倍として計算され、測定器の可能な最良検出能力を表すことに注意する必要がある。現実では、MDL (Method Detection Limit) や PQL (Practical Quantitation Limit) は IDL より 2~10 倍高く、多くの要素に依存し、ラボや計測器のバックグラウンドレベル、試料マトリクス、試料収集、準備方法、およびオペレーターの技術水準である。しかしながら、IDL は、他の分析技法と比較して、ICP-MS 技法の相対的能力に関して一般的なガイドとして使用することができる。S、Se、B、Si、P、Br、I、K、および Ca を含む幾つかの要素は、ICP-MS を介してかなり高い検出限界を有することに留意すべきである。I および Br の場合、これは、これらの元素について ICP プラズマ中に形成されるプラスのイオンが非常に少ないという事実による。S、Se、P、K、および Ca などの元素については、試料マトリクスまたはプラズマ種のいずれかからの等圧および分子干渉が第 1 同位体と干渉し、これらの元素の検出能力を低下させる。これらの元素の決定には、より少ない干渉を伴うより少ない同位体 (利用可能な場合) を使用しなければならないことを意味している。

一般に、ICP-MS 分析の試料を依頼する分析データの使用者は、適切な同位体選択または試料調製方法がエンドユーザーのニーズを満たすために利用することができる。

出典

<https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html>

[編集後記]

早いもので今年もあと 2 ヶ月あまりとなりました。インフルエンザも出始めているようですので皆さんご自愛ください。法令等の改正が複数あり、概略記載となっています。内容の詳細は官報でご確認ください。