

平成20年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

水質試料
(有機スズ化合物及び有機塩素化合物の分析)

平成21年7月	7日	福岡
平成21年7月	14日	仙台
平成21年7月	22日	大阪
平成21年7月	28日	東京
平成21年8月	4日	岡山

試料

- ・高等精度管理調査
測定回数 1 ~ 5 回
- ・分析対象項目と調製濃度 (分析試料中)
トリブチルスズ化合物(TBT) 0.0046 μ g/L(TBTOに換算)
(目標検出下限の10倍程度)
トリフェニルスズ化合物(TPT) 0.0064 μ g/L(塩素化物に換算)
(目標検出下限の10倍程度)
p,p'-DDE 0.084 μ g/L (目標検出下限の3倍)
p,p'-DDD 0.066 μ g/L (目標検出下限の3倍)
- ・共存物質
分析用試料には、フミン酸0.1mg/L含む

試料

高等精度管理調査

- ・模擬水質試料(有機スズ、有機塩素化合物分析用)
・・・共通試料3

共通試料3については、A液、B液を別々に調製し、A液各3個、B液各1個を参加機関に送付する。分析試料は参加機関においてA液が1000倍、B液が100倍となるように水で希釈して混合・調製する。

- ・A液の調製

エタノールに塩化トリ-n-ブチルスズ、塩化トリフェニルスズ、p,p'-DDE及びp,p'-DDDを溶解。混合・均質化。

10mLのガラス製のアンプルに約10mL分注。

- ・B液の調製

フミン酸溶液(1%)を水で1000倍希釈(塩酸を用いてpH6.5に調整)。

混合・均質化。100mLのガラス製の瓶に約100mL分注。

追跡調査

・追跡調査 昨年度(19年度)に引き続き実施

項目	追跡調査の概要
有機スズ化合物 有機塩素化合物	・昨年度よりも低濃度である。(注1) ・共存物質(フミン酸)を含めている。(注2) ・測定はガスクロマトグラフ質量分析法とする。(注3)

(注1)昨年度の参加機関の平均値($\mu\text{g/L}$)は、有機スズ化合物(TBT: 0.0696、TPT: 0.0949)、有機塩素化合物(p,p'-DDE: 0.173、p,p'-DDD: 0.118)であり、結果は良好であった。

(注2)昨年度は共存物質を含めていない。

(注3)昨年度の有機スズ化合物におけるガスクロマトグラフ法(FPD)での測定は若干(2回答)であった。

追跡調査

昨年度との違い	昨年度	今回
低濃度とする：TBT	0.069 $\mu\text{g/L}$	0.0046 $\mu\text{g/L}$
TPT	0.095 $\mu\text{g/L}$	0.0064 $\mu\text{g/L}$
p,p'-DDE	0.18 $\mu\text{g/L}$	0.084 $\mu\text{g/L}$
p,p'-DDD	0.12 $\mu\text{g/L}$	0.066 $\mu\text{g/L}$
共存物質を添加	なし	アミン酸0.1mg/L
測定方法はGC/MS	GC/MS GC/FPD	GC/MS

分析方法(推奨方法)

- ・「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」
(平成10年環境庁水質保全局水質管理課)
- ・「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」
(平成14年3月環境省環境管理局水環境部企画課)

分析方法	有機スズ化合物	有機塩素化合物
溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析法	○1	
溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ法(FPD法)	(○1)	
誘導体化-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	○2	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法		○1
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法		○1

(注) ○1: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに規定する方法

ただし、今回の調査では、ガスクロマトグラフ法(FPD法)は適用しない

○2: 要調査項目等調査マニュアルに規定する方法

分析方法(有機スズ化合物)

溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析法

試料の適量
← サンプルスバイク内標準液(トリフェニルスズクロリド^{*}-d₂₇
トリフェニルスズクロリド^{*}-d₁₅)適量

抽出
← 塩酸 10ml
← 塩化ナトリウム 20g
← ヘキサン 100ml
振とう 抽出を2回繰り返す

ヘキサン層

脱水 硫酸ナトリウム(無水)

濃縮 濃縮器及び窒素ガス

約1mlとする

放置
← 臭化プロピルマグネシウム溶液 1ml
置 30分間
← 0.5M硫酸 10ml
← メタノール 10ml
← 水 10ml
← 5%エーテル含有ヘキサン 2.5ml
抽出 振とう 抽出を2回繰り返す

抽出液
← 水 10ml
洗浄 2回繰り返す

脱水 硫酸ナトリウム(無水)

フロリジルカラムに負荷

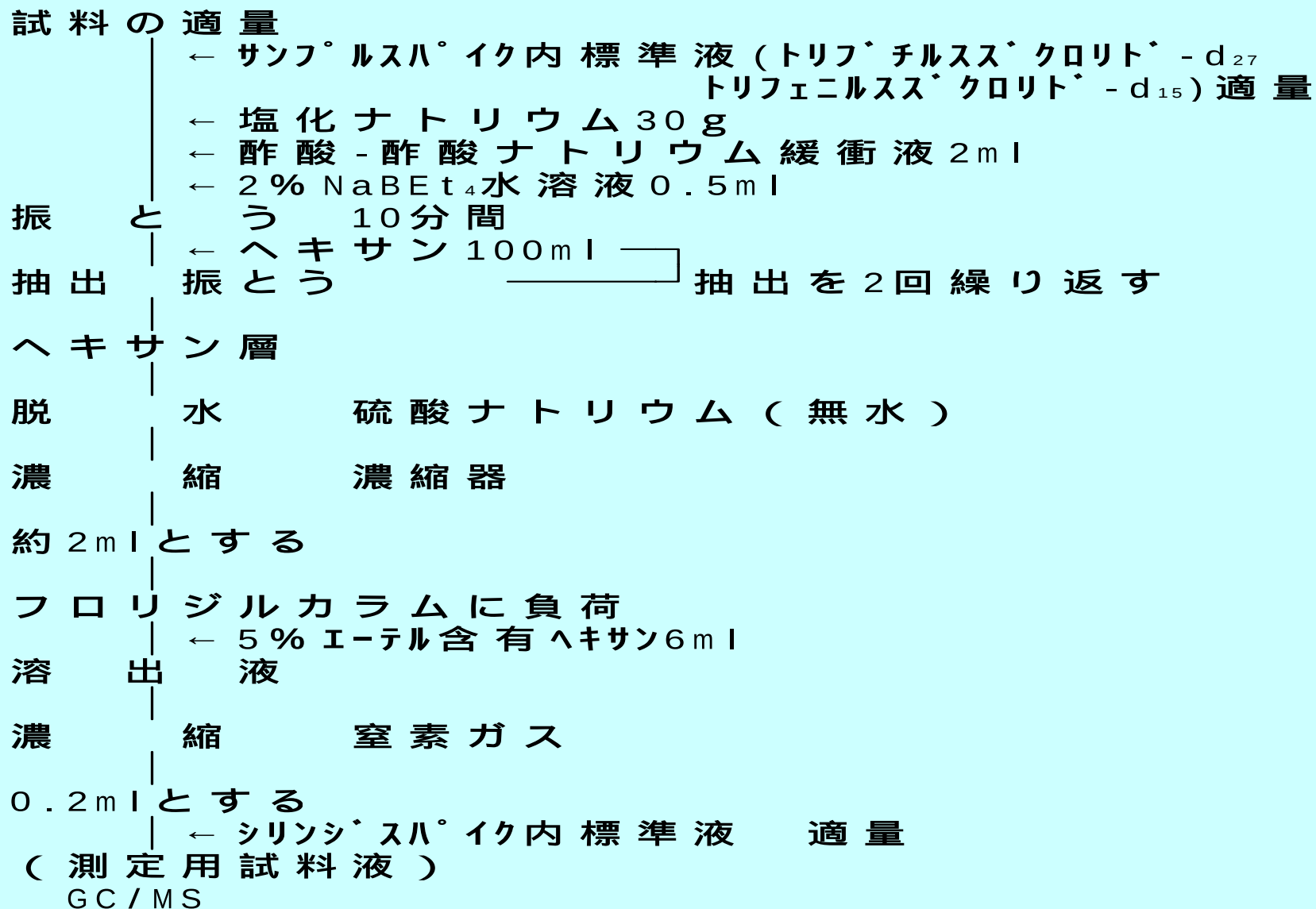
溶出液
← 5%エーテル含有ヘキサン 10ml
← シリンジスバイク内標準液 適量

濃縮 窒素ガス

0.2mlとする
(測定用試料液)
GC/MS

分析方法(有機スズ化合物)

誘導体化-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法



回答数等(有機スズ化合物)

外れ値等により棄却した回答数

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D 等	Grubbs	計	
トリブチルスズ化合物	55	1	2	3	5.5(3.6)
トリフェニルスズ化合物	57	1	4	5	8.8(7.0)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

() 内は統計的外れ値 (Grubbsの検定による外れ値) の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値 (有機スズ化合物)

棄却限界値

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 ($\mu\text{g/L}$)	上限値 ($\mu\text{g/L}$)	外れ値棄却 後の平均値 ($\mu\text{g/L}$)
トリブチルスズ化合物	0.00111	0.00883	0.00497
トリフェニルスズ化合物	0.00304	0.0103	0.00666

(注) トリブチルスズ化合物はTBT0、トリフェニルスズ化合物は塩化物に換算した値である。

室間精度等(有機スズ化合物)

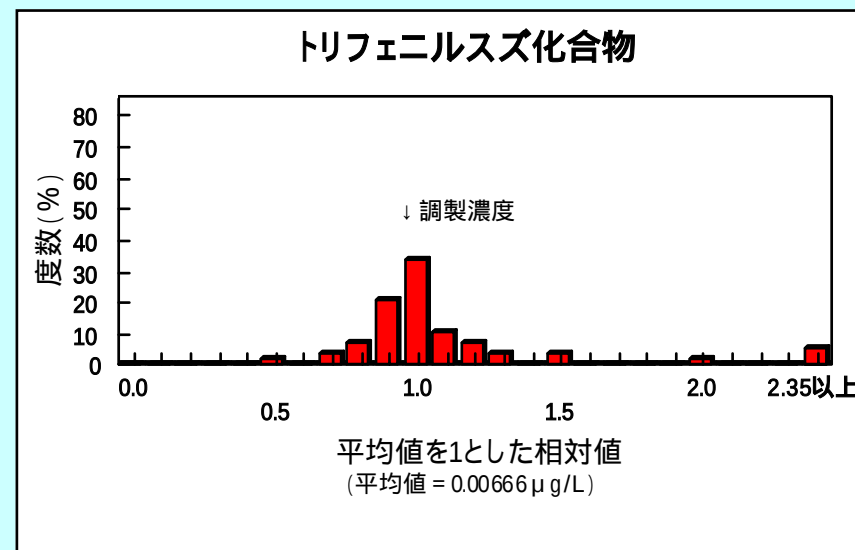
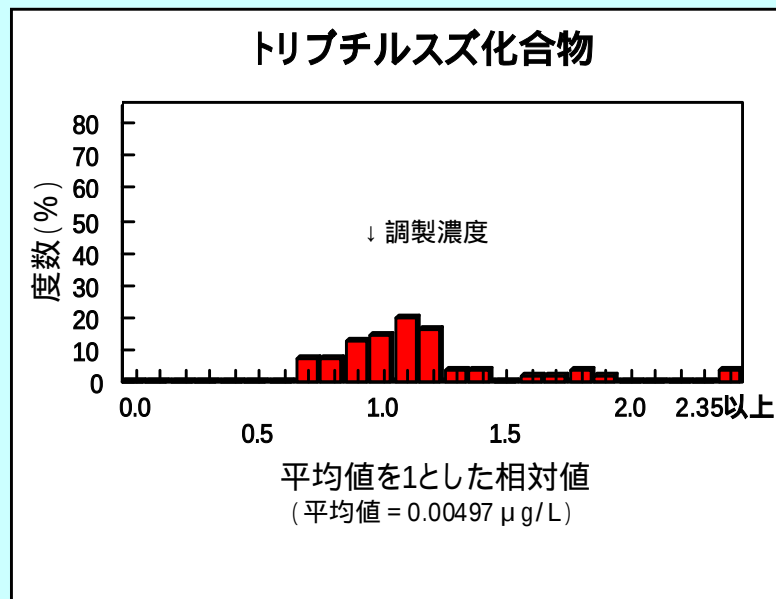
外れ値棄却前後の平均値及び精度等

分析項目	棄却 *	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/L}$)	最大値 ($\mu\text{g/L}$)	中央値 ($\mu\text{g/L}$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g/L}$)
				S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %				
トリブチルスズ化合物 **	前	54	0.00525	0.00190	36.2	0.00305	0.0129	0.00489	0.0046
	後	52	0.00497	0.00123	24.7	0.00305	0.00861	0.00482	
トリフェニルスズ化合物 **	前	56	0.00867	0.0106	122	0.00347	0.0828	0.00659	0.0064
	後	52	0.00666	0.00115	17.3	0.00347	0.0101	0.00656	

(注1) *:「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

(注2) **:トリブチルスズ化合物はTBT0、トリフェニルスズ化合物は塩化物に換算した値である。

ヒストグラム(有機スズ化合物)



分析方法別回答数(有機スズ化合物)

(トリブチルスズ化合物)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-フッ化-GC/MS	24	0	0	2	2
2. 蒸留-溶媒抽出-GC/MS	31	1	0	0	1
3. その他	0	-	-	-	-
合計	55	1	0	2	3

(トリフェニルスズ化合物)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-フッ化-GC/MS	25	0	0	3	3
2. 蒸留-溶媒抽出-GC/MS	32	1	0	1	2
3. その他	0				
合計	57	1	0	4	5

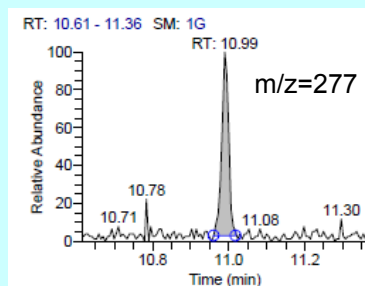
外れ値等の原因(有機スズ化合物)

機 関	棄却理由		添付資料から推定した理由		アンケートでの理由
	TBT	TPT	TBT	TPT	
A	ND	ND	計算したところ約0.9 2μ g/L クロマトグラムなし 試料の分取量が少 なすぎ、測定質量数 の設定ミスの可能性 あり	計算したところ約1.0 μ g/L クロマトグラムなし 試料の分取量が少 なすぎの可能性あり	(回答なし)
B		Grubbs (大きい 値)		計算したところ約0.0 051μ g/Lと設定値 に近い値 クロマトグラム問題 なし 計算ミスの可能性あ り	検量線に用いたTBTCI とTPTCI標準混合液の 内、TPTCIが1/2量に低 下していたため測定値 が2倍に高値化。ストッ クしている希釈列作成 前の標準液ではTPTCI 量の低下はない、TPTC Iのみ低下したか理由は 不明

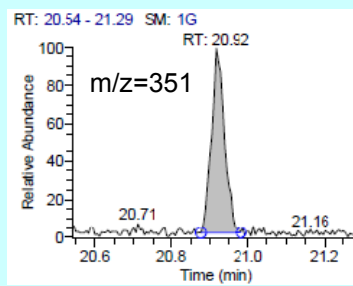
外れ値等の原因(有機スズ化合物)

機 関	棄却理由		添付資料から推定した理由		アンケートでの理由
	TBT	TPT	TBT	TPT	
C		Grubbs (大きい 値)		計算したところ約0.0 27 μ g/L クロマトグラムなし 原因は不明	(回答なし)
D	Grubbs (大きい 値)	Grubbs (大きい 値)	計算したところ約0.0 085 μ g/L クロマトグラム等に 問題なし 原因は不明	計算したところ約0.0 21 μ g/L クロマトグラム等に 問題なし 原因は不明	試料1Lを最終的に0.3m L濃縮(500倍)を、0.5m Lに濃縮(2000倍)したと して計算
E	Grubbs (大きい 値)	Grubbs (大きい 値)	計算したところ約0.0 19 μ g/L クロマトグラムはS/ N比が良好でなく、 測定上の問題であ る可能性あり	計算したところ約0.3 2 μ g/Lとなった。ブラ ンクが検出されてお り、汚染が検量線に 問題がある可能性 がある。	標準液が劣化したもの を使用したと考えられ る。

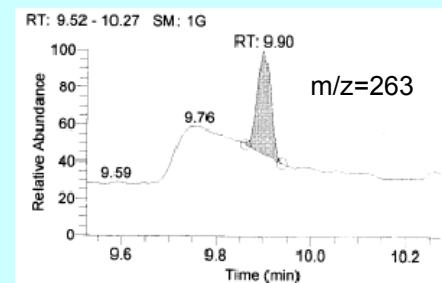
各分析法によるクロマトグラム の例 (有機スズ化合物)



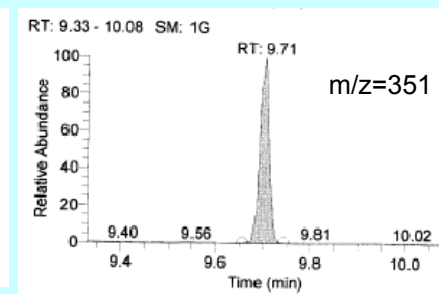
TBT



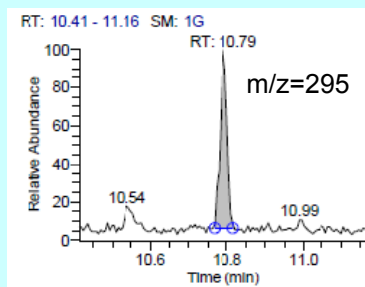
TPT



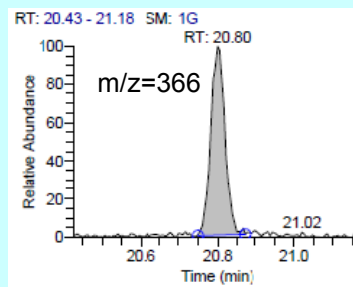
TBT



TPT

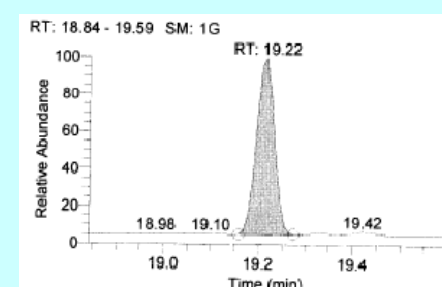


TBT-d₂₇
(サンプルスパイク)

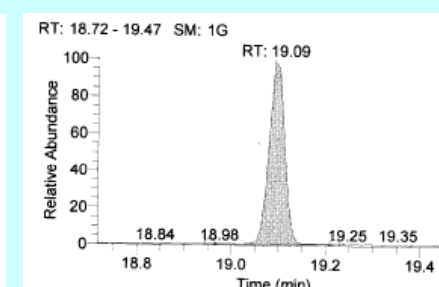


TPT-d₁₅
(サンプルスパイク)

試料溶液



TBT-d₂₇
(サンプルスパイク)



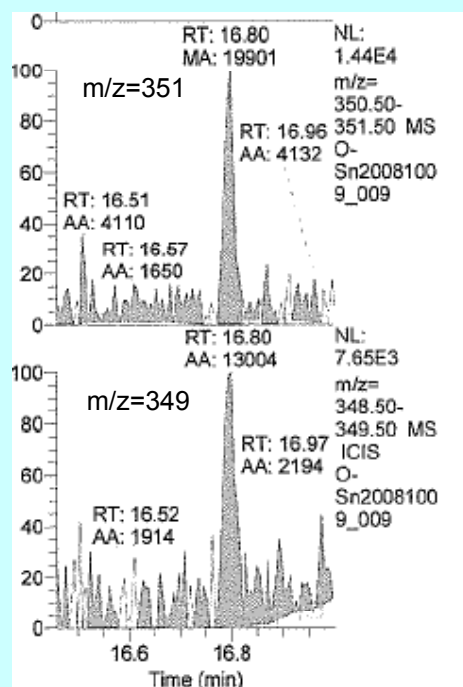
TPT-d₁₅
(サンプルスパイク)

試料溶液

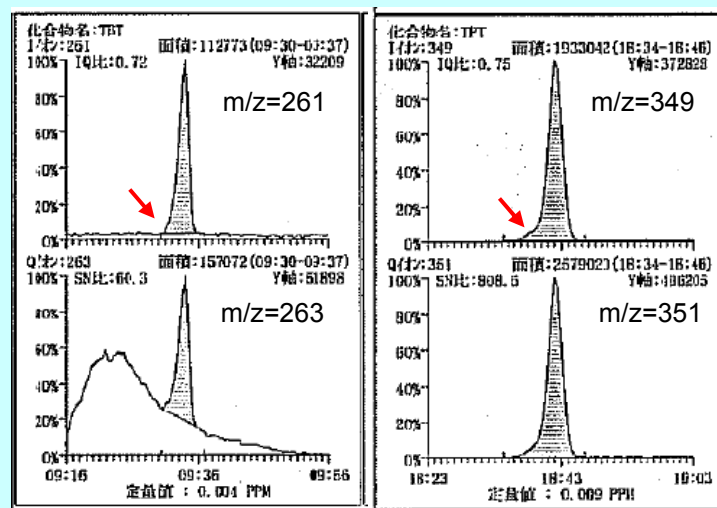
溶媒抽出 - プロピル化 - GC/MS法

エチル化 - 溶媒抽出 - GC/MS法

良好でないクロマトグラム の例 (有機スズ化合物)



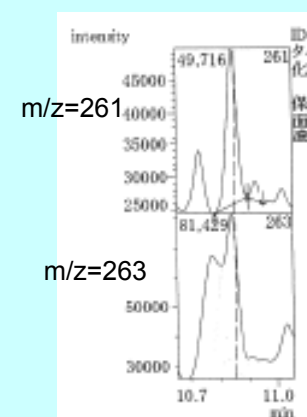
TPT



TBT

TPT

試料溶液

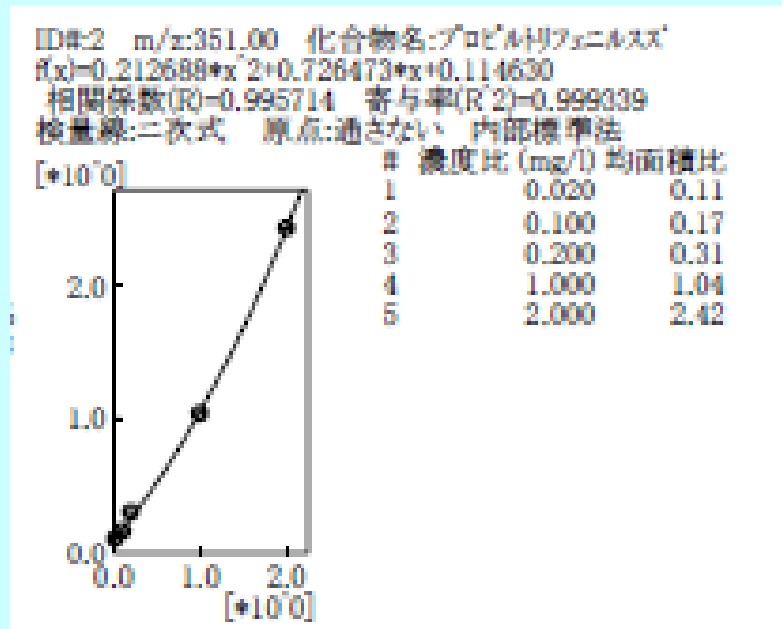


TBT

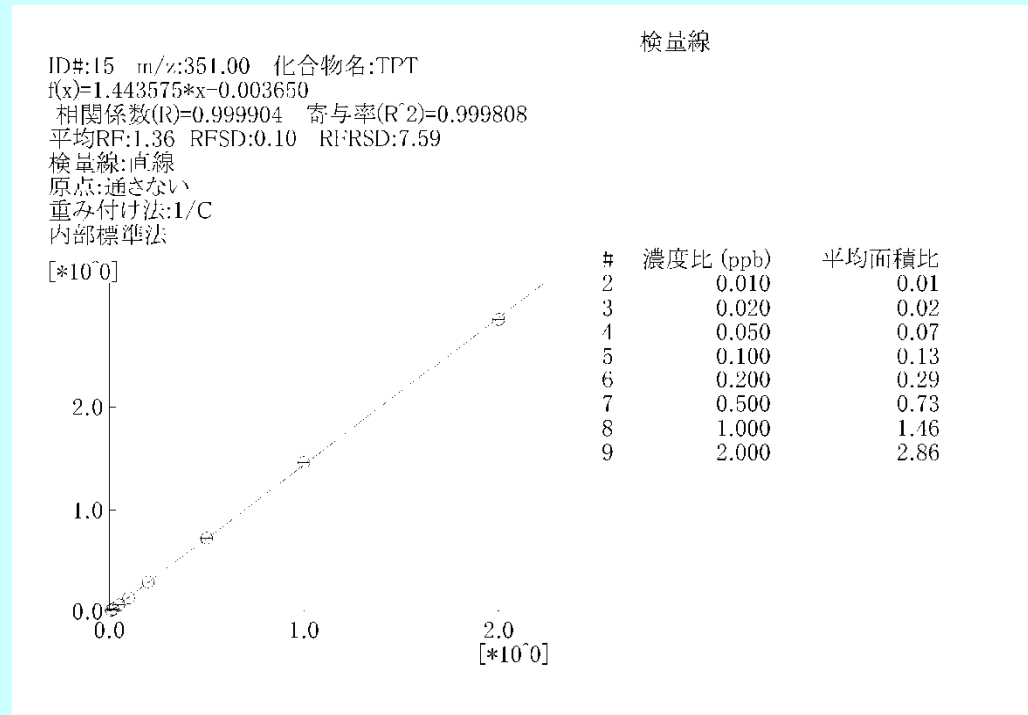
試料溶液

- 試料溶液でノイズレベルが高い。また積分のベースラインが不適切(左)→十分な感度が得られるようにGC/MSを調整する。ベースラインは自動判定を過度に信用しない
- 試料溶液でピークのリーディングがみられる(中)→GC測定条件を見直すか、注入口のメンテナンスが必要
- 試料溶液でTBTのピークに妨害がある(右)→適切なクリーンアップが必要

検量線の例(有機スズ化合物)



TPT(溶媒抽出 - プロピル化 - GC/MS)
 検量線が二次式である→**検量線は極力
 一次式で作成する**



TPT(エチル化 - 溶媒抽出 - GC/MS)
 相関係数が良好であり、点数も多い

要因別の解析(有機スズ化合物)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響がみられた要因

:TBT、TPT共通で明確な傾向を示す要因はほとんどなし

解析結果を例示

- ・分析機関区分
- ・分析者の経験度:昨年度分析を行った試料数、分析業務経験年数
- ・分析に要した日数
- ・室内測定回数
- ・試料量
- ・クリーンアップの方法
- ・測定用試料液の調製方法
- ・イオン検出法(GC/MS)
- ・分析方法別の定量方法
- ・測定質量数(GC/MS)
- ・試料と標準液の最高濃度の指示値の比(GC/MS)
- ・シリンジスパイク内標準物質使用
- ・サンプルスパイク内標準物質(注):使用、回収率
- ・分析機関の国際的な認証等の取得
- ・室内測定精度(CV%)
- ・分析方法
- ・抽出溶媒の種類
- ・濃縮方法
- ・装置の型式(GC/MS)
- ・測定用試料液のGCへの注入量(GC/MS)
- ・標準原液
- ・空試験と試料の指示値の比(GC/MS)

(参考)分析用試料の調製方法 :使用した容器、使用した水、時間

(注)「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では「サロゲート物質」と表記されているが、ここでは「サンプルスパイク内標準物質」とする。

分析方法に関する解析(有機スズ化合物)

(トリブチルスズ化合物)

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 溶媒抽出-フッ化-GC/MS	22	0.00517	0.00159	30.8
2. エチル化-溶媒抽出-GC/MS	30	0.00482	0.000871	18.1
3. その他	0	-	-	-

注) 偏り(平均値の差)は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる(両側危険率5%)。

精度: 1と2

(トリフェニルスズ化合物)

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 溶媒抽出-フッ化-GC/MS	22	0.00669	0.00114	17.0
2. エチル化-溶媒抽出-GC/MS	30	0.00664	0.00118	17.7
3. その他	0	-	-	-

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(両側危険率5%)。

分析方法に関する解析(有機スズ化合物)

(トリブチルスズ化合物)

クリーンアップ の方法	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.シリカゲルカラム	0	-	-	-
2.フロリジルカラム	10	0.00530	0.00184	34.7
3.その他	0	-	-	-
4.実施しない	42	0.00489	0.00105	21.4

注) 偏り(平均値の差)は水準間にみられないが、精度の違い
は以下の水準間に認められる(両側危険率5%)。

精度: 2と4

(トリフェニルスズ化合物)

クリーンアップ の方法	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.シリカゲルカラム	0	-	-	-
2.フロリジルカラム	10	0.00660	0.000908	13.8
3.その他	0	-	-	-
4.実施しない	42	0.00667	0.00121	18.1

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
(両側危険率5%)。

サンプルスパイクに関する解析 (有機スズ化合物)

(トリブチルスズ化合物)

サンプルスパイク内 標準物質	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.使用する	48	0.00484	0.00116	24.0
2.使用しない	4	0.00646	0.00111	17.2

注 1) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に認められる (両側危険率 5 %)。

平均値 : 1と2

(トリフェニルスズ化合物)

サンプルスパイク内 標準物質	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.使用する	48	0.00655	0.00106	16.2
2.使用しない	4	0.00804	0.00145	18.0

注 1) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に認められる (両側危険率 5 %)。

平均値 : 1と2

サンプルスパイクに関する解析 (有機スズ化合物)

(トリブチルスズ化合物)

回収率 (%)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 70未満	5	0.00531	0.000895	16.8
2. 70 ~ 80	11	0.00445	0.000615	13.8
3. 80 ~ 90	15	0.00531	0.00170	32.0
4. 90 ~ 100	8	0.00453	0.000544	12.0
5. 100 ~ 110	3	0.00492	0.00112	22.7
6. 110 ~ 120	4	0.00475	0.000664	14.0
7. 120以上	0	-	-	-

注1) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる
(両側危険率 5 %)。

平均値 : 1と2

精度 : 2と3、 3と4

サンプルスパイクに関する解析 (有機スズ化合物)

(トリフェニルスズ化合物)

回収率 (%)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 70未満	0	-	-	-
2. 70 ~ 80	2	0.00787	-	-
3. 80 ~ 90	10	0.00670	0.000615	9.2
4. 90 ~ 100	11	0.00669	0.00156	23.3
5. 100 ~ 110	12	0.00632	0.000711	11.2
6. 110 ~ 120	8	0.00604	0.000467	7.7
7. 120以上	3	0.00682	0.00119	17.5

注1) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる
(両側危険率 5 %)。

平均値 : 3と6

精度 : 3と4、4と5、4と6

過去との比較(水質:有機スズ化合物)

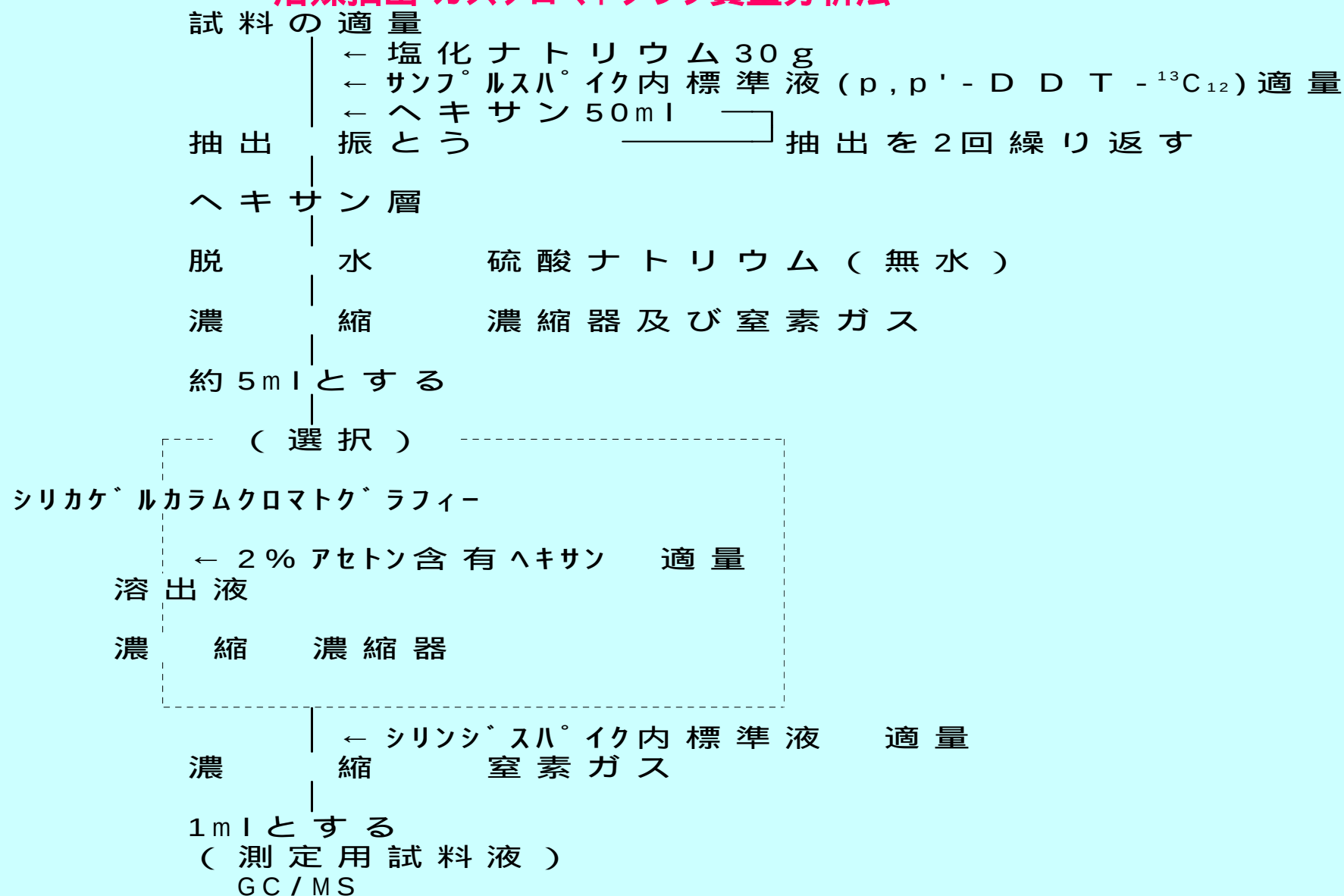
誘導体化反応を含む模擬水質試料での調査結果一覧

年度	調査対象物質	機関数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	CV(%)	設定値比 (%)	目標検出下限 ($\mu\text{g/L}$) *
S 63	トリブチルスズ化合物	87	403	36.9	100.8	—
H 1	トリブチルスズ化合物	95	259	43.3	81.9	0.003
11	ビスフェノールA	99	0.103	29.5	86.0	0.01
12	17 α -エストラジオール	27	0.0276	48.1	92.0	0.0001
12	17 β -エストラジオール	28	0.0223	40.8	89.2	0.0001
12	エチニルエストラジオール	24	0.0372	42.3	93.0	0.0001
19	トリブチルスズ化合物	49	0.0696	21.8	100.9	0.001 *
20		52	0.00497	24.7	108.0	0.01 *
						0.0003 *
19	トリフェニルスズ化合物	50	0.0949	21.5	99.8	0.001 *
20		42	0.00666	17.3	104.1	0.01 *
						0.0002 *

(注)*: 目標検出下限値の上・中段は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」(溶媒抽出-プロピル化-GC/MS、溶媒抽出-プロピル化-GC/FPD)、下段は「要調査項目等調査マニュアル」(エチル化-溶媒抽出-GC/MS)に規定する方法の値を示す。

分析方法(有機塩素化合物)

溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法



分析方法(有機塩素化合物)

固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

- ・ODSやポリマー等を充填した固相抽出カートリッジや固相抽出ディスクを使用して抽出する
- ・シリカゲルカラムカートリッジ(又はフロリジルカラムカートリッジ)に試料液を負荷するとき、固相抽出の溶離液としてアセトン等の極性を持つ溶媒を用いた場合にはヘキサンに転溶した試料液とする
- ・その他の概略は、溶媒抽出法を参照する

回答数等(有機塩素化合物)

外れ値等により棄却した回答数

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D 等	Grubbs	計	
p,p'-DDE	51	0	3	3	5.9(5.9)
p,p'-DDD	51	0	2	2	3.9(3.9)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

() 内は統計的外れ値 (Grubbsの検定による外れ値) の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値 (有機塩素化合物)

棄却限界値

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 ($\mu\text{g/L}$)	上限値 ($\mu\text{g/L}$)	外れ値棄却 後の平均値 ($\mu\text{g/L}$)
p,p'-DDE	0.0472	0.104	0.0756
p,p'-DDD	0.0287	0.0963	0.0625

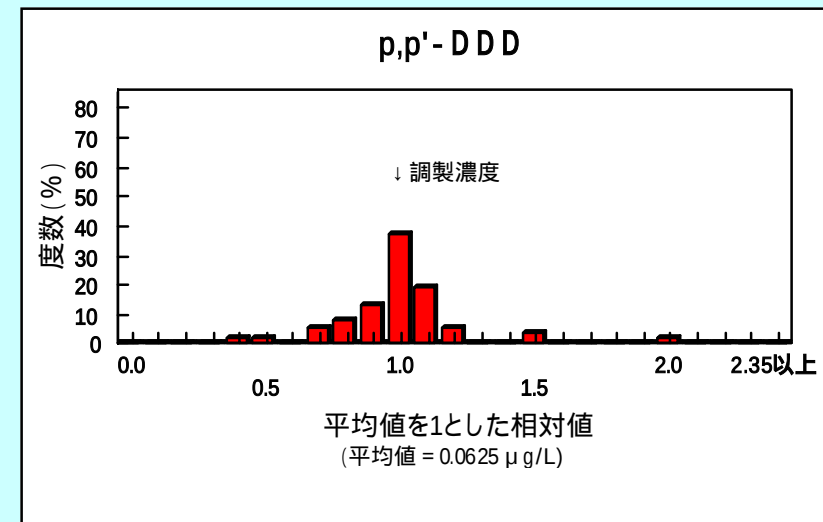
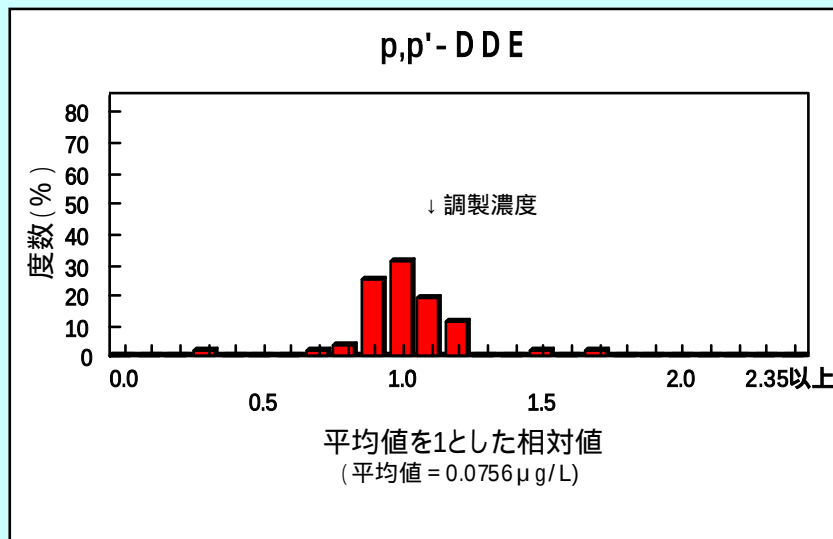
室間精度等(有機塩素化合物)

外れ値棄却前後の平均値及び精度等

分析項目	棄却 *	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/L}$)	最大値 ($\mu\text{g/L}$)	中央値 ($\mu\text{g/L}$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g/L}$)
				S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %				
p,p'-DD E	前	51	0.0763	0.0147	19.3	0.0243	0.132	0.0763	0.084
	後	48	0.0756	0.00910	12.0	0.0495	0.0943	0.0761	
p,p'-DD D	前	51	0.0629	0.0150	23.8	0.0225	0.125	0.0618	0.066
	後	49	0.0625	0.0109	17.3	0.0335	0.0953	0.0618	

(注1) *:「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

ヒストグラム(有機塩素化合物)



分析方法別回答数(有機塩素化合物)

(p,p' - D D E)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出 -GC/MS	50	0	1	1	2
2. 固相抽出 -GC/MS	1	0	0	1	1
3. その他	0	0	0	0	0
合計	51	0	0	0	3

(p,p' - D D D)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出 -GC/MS	50	0	1	1	2
2. 固相抽出 -GC/MS	1	0	0	0	0
3. その他	0	0	0	0	0
合計	51	0	0	0	2

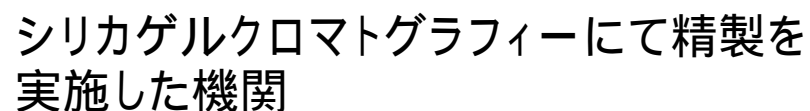
外れ値等の原因(有機塩素化合物)

機 関	棄却理由		添付資料から推定した理由		アンケートでの理由
	DDE	DDD	DDE	DDD	
A	Grubbs (大きい 値)		原因不明 絶対検量線法で定量していること、室内相対標準偏差(CV%)が12.3%と大きいことなどが影響している可能性あり		(回答なし)
B	Grubbs (大きい 値)		アンケートでの回答も原因として考えられるが、不明 室内相対標準偏差(CV%)も小さく、検量線も問題なし		標準液(検量線作成)と試料測定液とではマトリクスが相違するため、マトリクスが少ない標準液においてはGC注入口インサートやカラムへの吸着が起こりやすいため試料濃度を高く計算した可能性がある。
C	Grubbs (小さい 値)	Grubbs (小さい 値)	アンケートの回答内容の可能性が高いが、内標準のクロマトグラム等の添付がないため、確認できない。添付資料の記述内容から、共通試料3のA液及びB液をそれぞれ2000倍および200倍希釈して調査試料を調製しているが、計算式では補正を行っておらず、これも原因の可能性はある。		計算を行う際に、記載してある内標準液の濃度が実際に添加した濃度と違っていた。

外れ値等の原因(有機塩素化合物)

機 関	棄却理由		添付資料から推定した理由		アンケートでの理由
	DDE	DDD	DDE	DDD	
D		Grubbs (大きい値)		標準液の測定から、 $\text{Ratio}(\text{DDE}/\text{DDD}) = \text{AreaDDE}/\text{AreaDDD} \times \text{ConcDDD}/\text{ConcDDE}$ を計算すると、定量イオンとして同じイオンを用い、かつ同型のMSを使用している15の機関では、 $0.7 < \text{Ratio}(\text{DDE}/\text{DDD}) < 1.5$ の範囲(中央値: 0.97)にあるが、この機関は約4である。このことから、検量線作成用標準液のp,p'-DDDの濃度が調製濃度より低いことが原因と考えられる。しかし、濃度が減少した原因がアセトンの添加によるかどうかは不明である。	検量線に用いたP,P'-DDEとP,P'-DDDの標準混合液のうち、P,P'-DDDが1/2量に低下していたため測定値が2倍に高値化した。ストックしている希釈列作成前の標準液の再検査ではP,P'-DDD量の低下はない。器具洗浄に用いるacetoneの汚染を疑い、2/100量のacetoneを添加するとP,P'-DDDのみ80-90%程度に低下するため、原因の一つとして推定している。

良い例



カラム : DB5(MS)

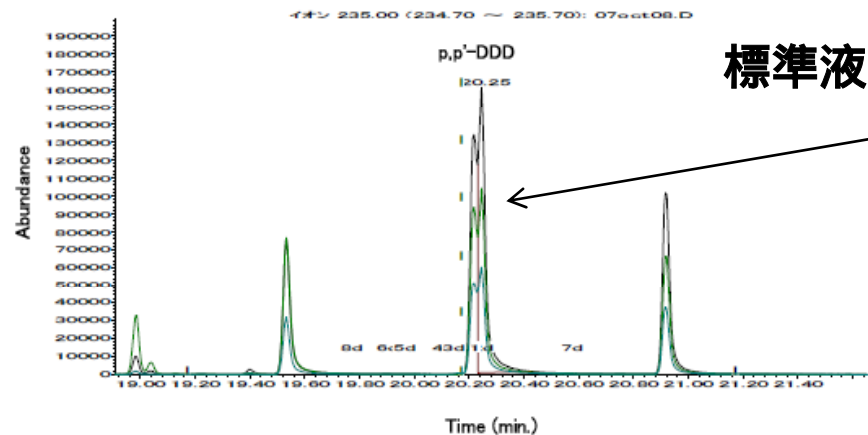
升温条件: 50 (2min) - 20 /min -

流速: 1.0 mL/min

注入量: 1 μ L splitless 注入口温度: 250

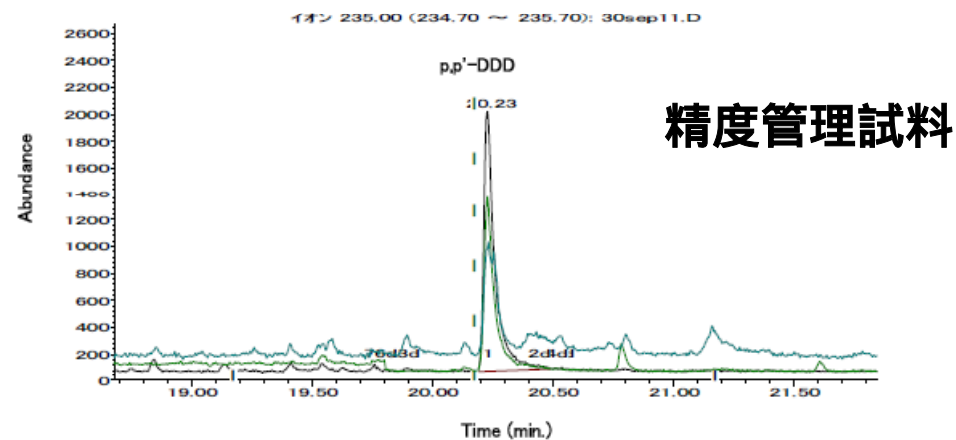
クロマトグラム、分析条件例 (有機塩素化合物)

悪い例



外れ値: DDE、DDDともに小さな値

分離が良好でない



<GC条件>

カラム: DB5(MS)

0.25mm x 30m (0.25 μ m)

昇温条件: 60 (1min) -

10 /min - 300 (5min)

流速: 1.2 mL/min

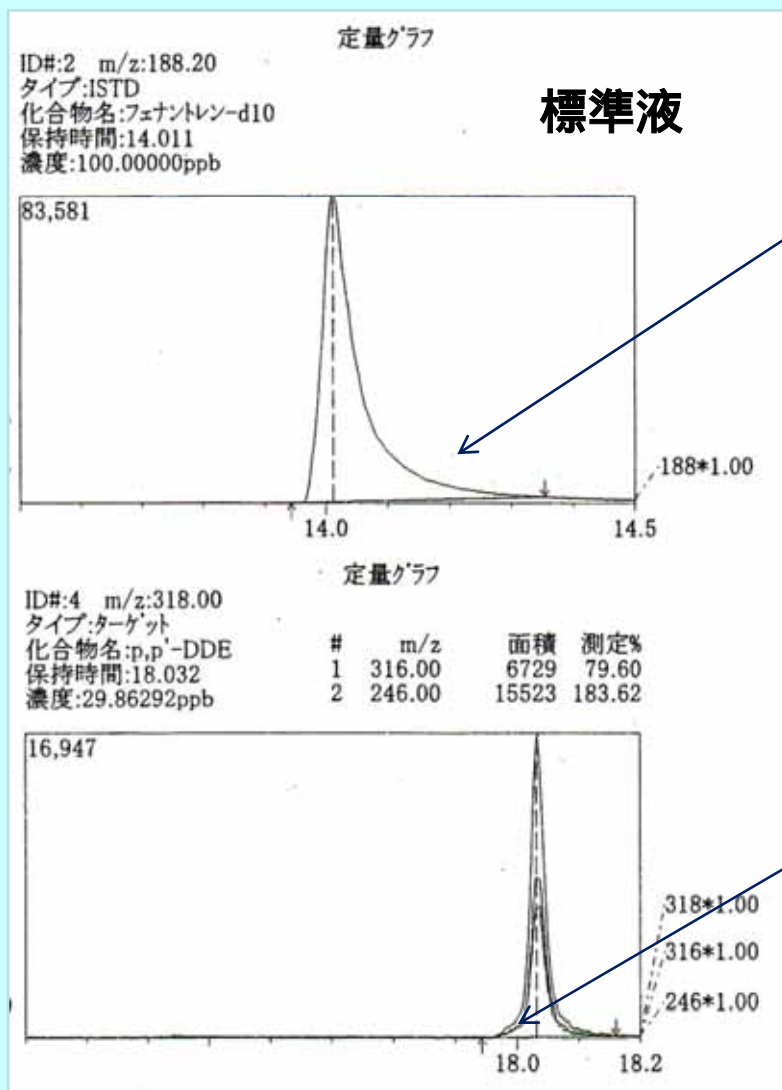
注入量: 2 μ L splitless

注入口温度: 260

クロマトグラム、分析条件例 (有機塩素化合物)

悪い例

外れ値ではない



テーリング

<GC条件>

カラム:DB5(MS)

0.25mm x 30m (0.10 μ m)

昇温条件:50 (2min) - 10 /min -

200 (0min) - 20 /min - 320 (3min)

圧力:120 kPa

注入量:2 μ L splitless

注入口温度:270

リーディング

要因別の解析(有機塩素化合物)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響がみられた要因

p,p'-DDE、p,p'-DDD 共通で明確な傾向を示す要因はなかった

解析結果を例示

- ・分析機関区分
- ・分析者の経験度:昨年度分析を行った試料数、分析業務経験年数
- ・分析に要した日数
- ・室内測定回数
- ・試料量
- ・**クリーンアップの方法**
- ・測定用試料液の調製方法
- ・イオン検出法(GC/MS)
- ・分析方法別の定量方法
- ・測定質量数(GC/MS)
- ・試料と標準液の最高濃度の指示値の比(GC/MS)
- ・シリンジスパイク内標準物質使用
- ・**サンプルスパイク内標準物質**(注):使用、回収率
- ・分析機関の国際的な認証等の取得
- ・室内測定精度(CV%)
- ・**分析方法**
- ・抽出溶媒の種類
- ・濃縮方法
- ・装置の型式(GC/MS)
- ・測定用試料液のGCへの注入量(GC/MS)
- ・標準原液
- ・空試験と試料の指示値の比(GC/MS)

(参考)分析用試料の調製方法:使用した容器、使用した水、時間

(注)「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では「サロゲート物質」と表記されているが、ここでは「サンプルスパイク内標準物質」とする。

分析方法に関する解析(有機塩素化合物)

(p,p' - D D E)

分析方法	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S.D. (μ g/L)	CV %
1. 溶媒抽出 -GC/MS	48	0.0756	0.0091	12.0
2. 固相抽出 -GC/MS	0	-	-	-
3. その他	0	-	-	-

(p,p' - D D D)

分析方法	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S.D. (μ g/L)	CV %
1. 溶媒抽出 -GC/MS	48	0.0625	0.0109	17.5
2. 固相抽出 -GC/MS	1	0.0648	-	-
3. その他	0	-	-	-

分析方法に関する解析(有機塩素化合物)

(p,p'-DDE)

クリーンアップ の方法	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.シリカゲルカラム	4	0.0707	0.0105	14.9
2.フロリジルカラム	0	-	-	-
3.その他	0	-	-	-
4.実施しない	41	0.0761	0.00923	12.1

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

(両側危険率5%)。

(p,p'-DDD)

クリーンアップ の方法	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.シリカゲルカラム	4	0.0544	0.00898	16.5
2.フロリジルカラム	0	-	-	-
3.その他	0	-	-	-
4.実施しない	43	0.0631	0.0110	17.5

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

(両側危険率5%)。

サンプルスパイクに関する解析 (有機塩素化合物)

(p,p'-DDE)

サンプルスパイク内 標準物質	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.使用する	27	0.0744	0.00632	8.5
2.使用しない	20	0.0766	0.0118	15.4

注1) 偏り(平均値の差)は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる(両側危険率5%)。

精度: 1と2

(p,p'-DDD)

サンプルスパイク内 標準物質	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.使用する	27	0.0617	0.00923	15.0
2.使用しない	22	0.0635	0.0127	20.0

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(両側危険率5%)。

サンプルスパイクに関する解析 (有機塩素化合物)

(p,p' - D D E)

回収率 (%)	回答 数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S.D. (μ g/L)	CV %
1. 70未満	0	-	-	-
2. 70 ~ 80	2	0.0717	-	-
3. 80 ~ 90	9	0.0724	0.00743	10.3
4. 90 ~ 100	5	0.0767	0.00497	6.5
5. 100 ~ 110	9	0.0776	0.00527	6.8
6. 110 ~ 120	2	0.0756	-	-
7. 120以上	1	0.0671	-	-

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
(両側危険率 5 %)。

サンプルスパイクに関する解析 (有機塩素化合物)

(p,p' - D D D)

回収率 (%)	回答 数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S.D. (μ g/L)	CV %
1. 70未満	0	-	-	-
2. 70 ~ 80	3	0.0587	0.00616	10.5
3. 80 ~ 90	7	0.0633	0.0159	25.1
4. 90 ~ 100	3	0.0640	0.00209	3.3
5. 100 ~ 110	10	0.0619	0.00471	7.6
6. 110 ~ 120	3	0.0634	0.00609	9.6
7. 120以上	1	0.0450	-	-

注 1) 偏り (平均値の差) は水準間にみられないが、精度の違い
は以下の水準間に認められる (両側危険率 5 %)。

精度 : 3と4、3と5

過去との比較(水質:有機塩素化合物)

p,p' - D D E

項	H19(参加機関41)	H20(参加機関51)
調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	0.18	0.084
外れ値の数	なし	3機関
平均値 / 調製濃度 (%)	96.1% *	90.0% *
室間相対標準偏差 (CV%)	17.5% *	12.0% *

p,p' - D D D

項	H19(参加機関41)	H20(参加機関51)
調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	0.12	0.066
外れ値の数	1機関	2機関
平均値 / 調製濃度 (%)	98.3% *	94.7% *
室間相対標準偏差 (CV%)	17.7% *	17.3% *

*: 外れ値を棄却後