

# 環境測定分析における留意点 及び精度管理について

(平成26年度ブロック会議資料)

# はじめに

○分析結果に影響する要因(分析条件等)、分析実施上の問題点等について、下記の結果等のうち、主なものを紹介しています。

1. 要因別の解析結果 (外れ値等を棄却後の分析結果が対象)
2. 外れ値等の原因 (外れ値等が対象)
3. 参加機関からのコメント  
等

## ○試料・項目順に

- I. 水質試料1 及び底質試料(重金属類の分析)
  - II. 水質試料2(ノニルフェノール等の分析)
  - III. 底質試料(有機塩素化合物の分析)
- となっています。

# 目次

- I. 水質試料1 及び底質試料  
(重金属類の分析)
- II. 水質試料2  
(ノニルフェノール等の分析)
- III. 底質試料  
(有機塩素化合物の分析)

# **I . 水質試料1 及び底質試料 (重金属類の分析)**

- 1. カドミウム、鉛及び亜鉛  
(水質試料)**
- 2. 砒素  
(水質試料及び底質試料)**

# 1. カドミウム、鉛及び亜鉛 (水質試料)

(Cd,Pb & Zn)

# 1.1 分析方法別回答数(Cd)

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. 電気加熱原子吸光法	59	0	0	1	6	3	10
2. ICP発光分光分析法	128	0	1	3	7	0(1)	11
3. ICP質量分析法	209	0	0	2	3	0	5
4. その他							
フレーム原子吸光法	3	0	0	0	0	0	0
合計	399	0	1	6	16	3	26

(注)室内変動の( )内は、Grubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

○外れ値としては、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法が比較的に多い

○外れ値の想定された原因を以下に示す

- ・マトリックスの影響と想定される外れ値が多い

マトリックスの分離せず、絶対検量線法(又はバックグラウンド補正しない)

原子吸光法、ICP発光分光分析法に多い

カドミウムでは影響があり、鉛、亜鉛の順に影響小さい

- ・その他

計算間違い、記載間違い等

亜鉛では、汚染と想定される外れ値も多い

# 分析方法別回答数(Pb)

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. フルム原子吸光法	19	0	0	0	0	1	1
2. 電気加熱原子吸光法	56	0	1	0	4	4	9
3. ICP発光分光分析法	113	0	1	1	6	2(1)	10
4. ICP質量分析法	204	0	0	2	5	2	9
5. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	392	0	2	3	15	9	29

(注)室内変動の( )内は、Grubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値に関する概要は、前記Cdを参照

# 分析方法別回答数(Zn)

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. フルム原子吸光法	48	0	0	0	3	0	3
2. 電気加熱原子吸光法	3	0	0	2	0	0	2
3. ICP発光分光分析法	153	0	0	1	12	3(1)	16
4. ICP質量分析法	172	0	0	1	1	2	4
5. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	376	0	0	4	16	5	25

(注)室内変動の( )内は、Grubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値に関する概要は、前記Cdを参照

# 1.2 分析方法別の解析(Cd)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○ICP質量分析法の空間精度良い

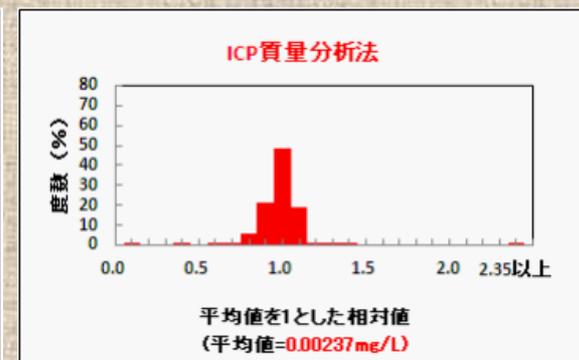
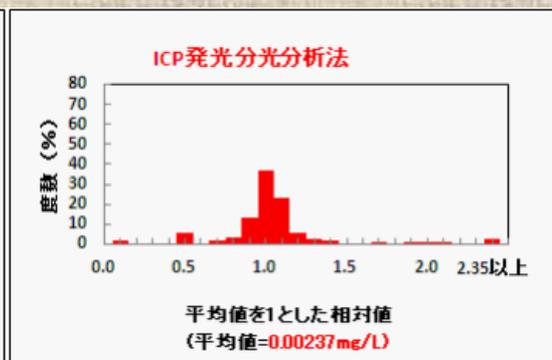
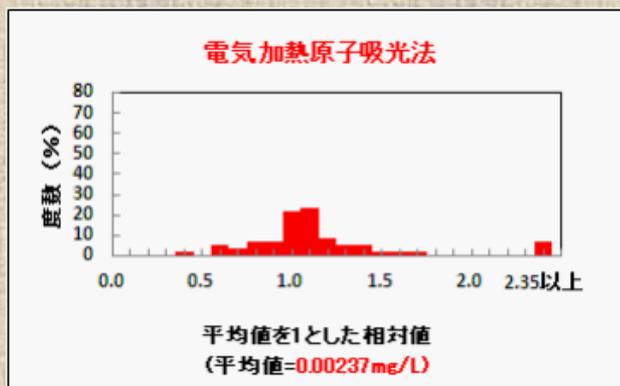
分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 電気加熱原子吸光法	49	0.00247	0.000441	17.8
2. ICP発光分光分析法	117	0.00236	0.000377	16.0
3. ICP質量分析法	204	0.00234	0.000212	9.1
4. その他 フレーム原子吸光法	3	0.00249	0.0000815	3.3

(注) 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(危険率5%)。

平均値 : 1と3

精度 : 1と3、2と3

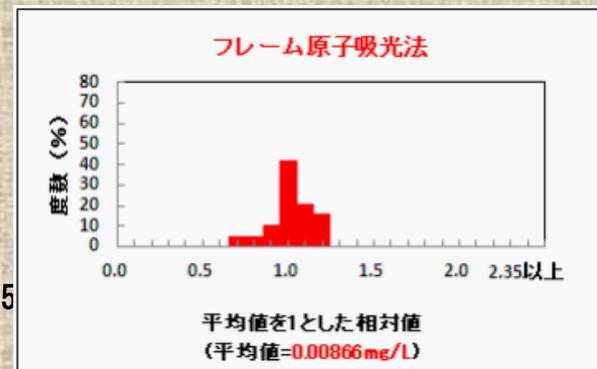
ヒストグラムは外れ値を含む



# 分析方法別の解析(Pb)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	18	0.00892	0.00109	12.2
2. 電気加熱原子吸光法	47	0.00905	0.00160	17.7
3. ICP発光分光分析法	103	0.00843	0.00132	15.6
4. ICP質量分析法	195	0.00866	0.000720	8.3
5. その他	0	-	-	-

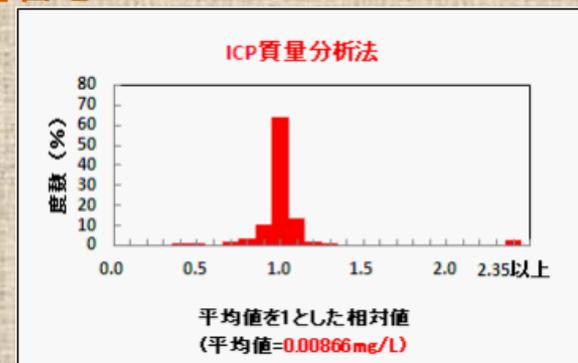
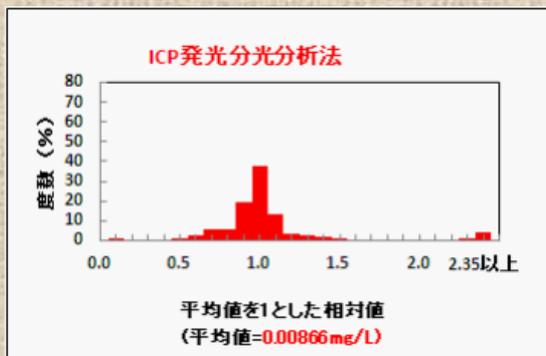
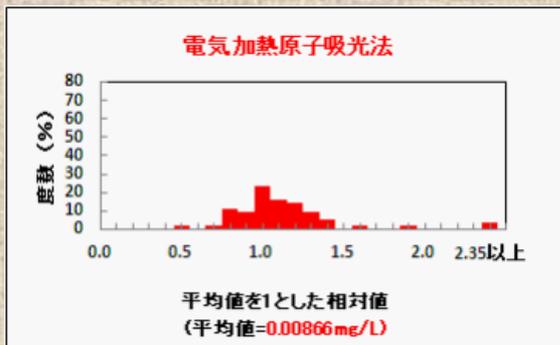


(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に認められる(危険率5%)

平均値: 2と3

精度: 1と4、2と4、3と4

ヒストグラムは外れ値を含む



# 分析方法別の解析(Zn)

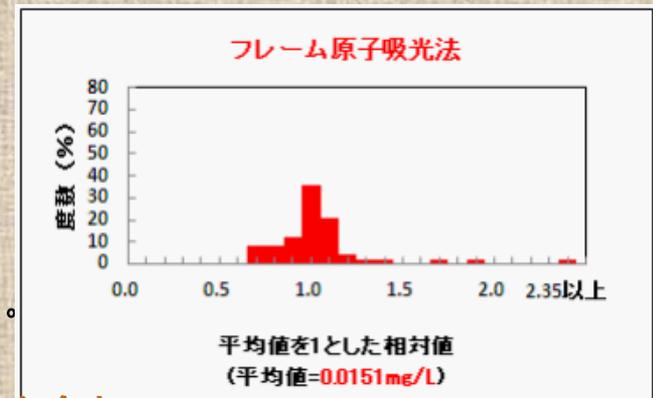
外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	45	0.0149	0.00230	15.4
2. 電気加熱原子吸光法	1	0.00930	-	-
3. ICP発光分光分析法	137	0.0158	0.00259	16.4
4. ICP質量分析法	168	0.0146	0.00201	13.8
5. その他	0	-	-	-

(注) 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(危険率5%)。

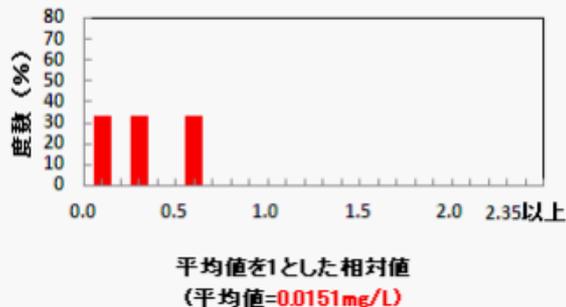
平均値: 3と4

精度: 3と4

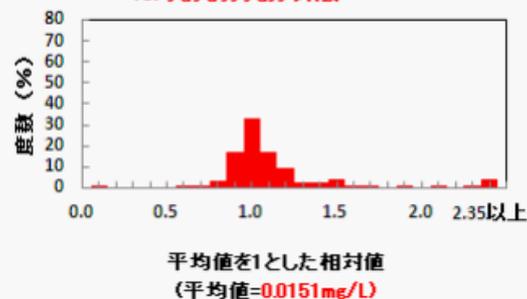


ヒストグラムは外れ値を含む

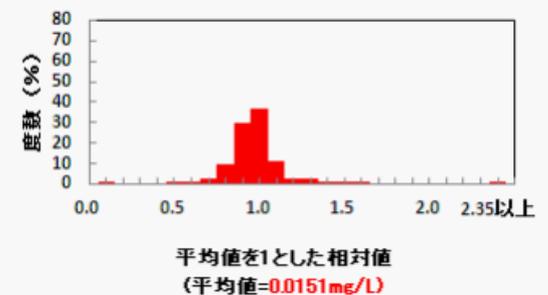
電気加熱原子吸光法



ICP発光分光分析法



ICP質量分析法



# 1.3 分析方法(マトリックスからの分離)(Cd,Pb & Zn)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

**○Cdの例** マトリックスを分離をしないと低値(調製濃度は0.0025mg/L)

溶媒抽出等の方法 *	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
<b>電気加熱原子吸光法</b>				
1. 溶媒抽出	9	0.00253	0.000450	17.8
3. キレート樹脂による固相抽出	7	0.00257	0.000364	14.2
5. 実施しない	33	0.00243	0.000460	18.9
<b>ICP発光分光分析法</b>				
1. 溶媒抽出	36	0.00243	0.000282	11.6
3. キレート樹脂による固相抽出	27	0.00242	0.000300	12.4
5. 実施しない	54	0.00229	0.000453	19.8
<b>ICP質量分析法</b>				
1. 溶媒抽出	5	0.00247	0.000108	4.4
3. キレート樹脂による固相抽出	18	0.00239	0.000197	8.2
5. 実施しない	181	0.00233	0.000215	9.2

(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(危険率5%)。

精度: ICP発光分光分析法1と5

(注2) 検定は同じ方法間で行っている。

# 1.4 分析方法(定量方法)(Cd,Pb & Zn)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○Cdの例 絶対検量線法は低値(調製濃度は0.0025mg/L)

定量方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
電気加熱原子吸光法				
1. 絶対検量線	21	0.00227	0.000428	18.8
2. 標準添加	28	0.00262	0.000396	15.1
3. 内標準	0	—	—	—
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	46	0.00234	0.000410	17.5
2. 標準添加	10	0.00253	0.000565	22.3
3. 内標準	61	0.00235	0.000310	13.2
ICP質量分析法				
1. 絶対検量線	4	0.00236	0.000381	16.2
2. 標準添加	8	0.00256	0.000211	8.3
3. 内標準	191	0.00233	0.000205	8.8

(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(危険率5%)。

平均値: 電気加熱原子吸光法1と2

精度: ICP発光分光分析法2と3

(注2) 検定については、同じ分析方法中の定量方法間で行っている。

# 1.5 参加機関からの主なコメント

- ・汚染に注意する  
作業環境、器具、前処理等で注意する  
特に、亜鉛に注意する
- ・マトリックスの影響(塩濃度が濃いこと)に注意する  
標準添加、マトリックスマッチング、内標準、希釈等に留意する
- ・検量線の作成に注意する  
検量線用と試料の酸濃度、検量線の濃度範囲に留意する

## **2. 砒素**

### **(水質試料及び底質試料)**

**(As)**

(水質試料)

## 2. 1 分析方法別の回答(As)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. 水素化物発生原子吸光法	164	0	0	2	9	3(1)	14
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	72	0	0	2	2	1	5
3. ICP質量分析法	148	0	0	2	3	0(1)	5
4. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	384	0	0	6	14	4	24

(注)室内変動の( )内は、Grubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

(底質試料)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数			計
		ND等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	
1. 水素化物発生原子吸光法	122	0	4	0	4
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	48	0	3	2	5
3. ICP質量分析法	45	0	2	0	2
4. ジェルソチアルハミド酸銀吸光光度法	1	0	0	0	0
5. その他 ICP発光分光分析法	2	0	0	0	0
合計	218	0	9	2	11

# 分析方法別の回答(As)

## 水素化物発生法の例：JIS K 0102の方法

底質試料は試料液の調製後の操作

### 前処理

試料液の適量 ビーカー

(JIS K 0102:2013.9.20改正)

↓ ← 硫酸(1+1) 1mL

↓ ← 硝酸 2mL

↓ ← 過マンガン酸カリウム溶液(3g/L) 溶液が着色するまで

加熱 硫酸の白煙を発生するまで

↓ ← 水 10mL

### 予備還元

↓ ← 塩酸 3mL

(旧JIS) 塩酸(1+1) 3mL

↓ ← よう化カリウム溶液(200g/L) 2mL

↓ ← アスコルビン酸溶液(100g/L) 0.4mL

(旧JIS) 添加なし

放置 60分間

(旧JIS) 30分間

(試験溶液)

### 測定

↓ ← テラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)、塩酸(1mol/L)

(連続式)

(定量ポンプで連続的に発生)

↓

発生した水素化砒素

原子吸光法

ICP発光分光分析法

回答の大部分 **前処理**: 硫酸、硝酸、過マンガン酸カリウム、過塩素酸の組み合わせ

**予備還元**: 旧JISと新JISが混在(旧JISの方が多かった)

# 分析方法別の回答(As)

## ICP質量分析法の例：JIS K 0102の方法

底質試料は試料液の調製後の操作

### 前処理

#### (水質試料)

前処理に用いた酸等	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
19. 硝酸	108	0.00790	0.000886	11.2
22. なし (前処理しない)	28	0.00763	0.000779	10.2

#### (底質試料)

前処理に用いた酸等	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S. D. (mg/kg)	CV %
21. 硝酸	24	6.30	0.978	15.5
23. なし (前処理しない)	18	5.91	1.22	20.6

回答の大部分は、「硝酸を使用した処理」又は「前処理しない」

# 分析方法別の回答(As)

## ICP質量分析法の例：JIS K 0102の方法

測定 (水質、底質とも類似している)

塩素等を多量に含む

多原子イオン ( $\text{Ar}^{40}\text{Cl}^{35}$   $\text{Ca}^{40}\text{Cl}^{35}$ 等) のスペクトル干渉を補正又は低減

・補正する方法

$\text{Cl}^{35}$  と  $\text{Cl}^{37}$  との同位体比が一定であること利用した補正式等 **回答は小数**

・低減する方法

二重収束 (高分解能) 質量分析の使用

**回答なし**

コリジョン・リアクションセルの使用

**大部分の回答(底質ではすべて実施)**

水素化物発生による導入 **回答なし**

## 2. 2 分析方法別の解析(As)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

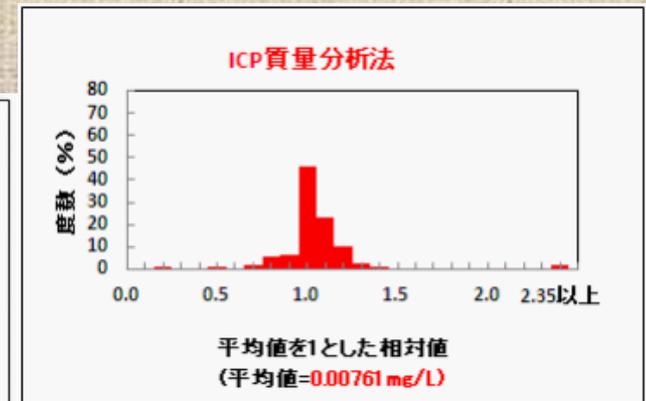
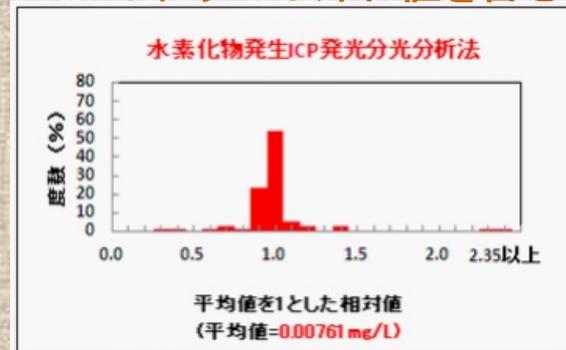
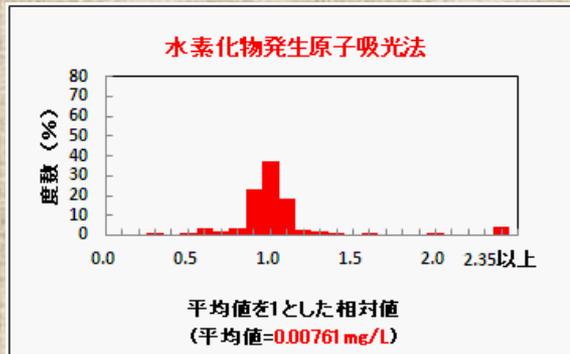
### 水質試料

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 水素化物発生原子吸光法	150	0.00744	0.000984	13.2
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	67	0.00746	0.000792	10.6
3. ICP質量分析法	143	0.00787	0.000864	11.0
4. その他	0	-	-	-

(注) 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(危険率5%)。

平均値: 1と3、2と3

ヒストグラムは外れ値を含む



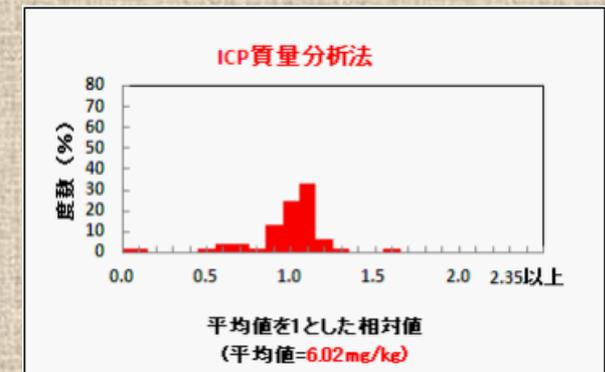
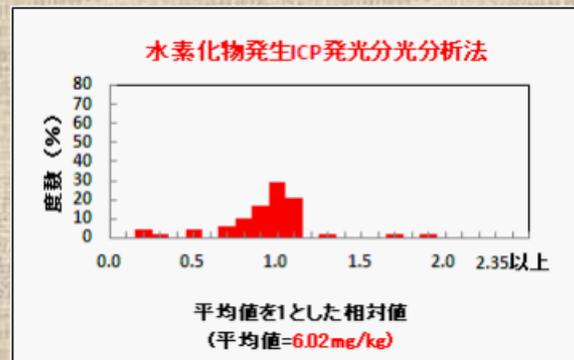
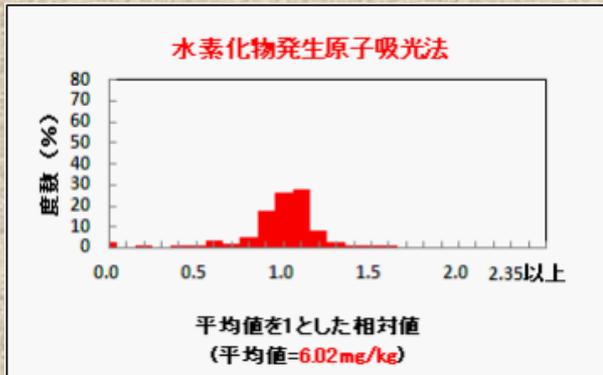
# 分析方法別の解析(As)

## 外れ値等を棄却後の解析

### 底質試料

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S. D. (mg/kg)	CV %
1. 水素化物発生原子吸光法	118	6.11	1.04	17.1
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	43	5.69	0.955	16.8
3. ICP質量分析法	43	6.08	1.14	18.7
4. シェルソチカルハミト酸銀吸光光度法	1	6.19	-	-
5. その他 ICP発光分光分析法	2	6.25	-	-

(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 (危険率5%)。



ヒストグラムは外れ値を含む

# 分析方法別の解析(As)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

(参考) H24農用地土壌試料

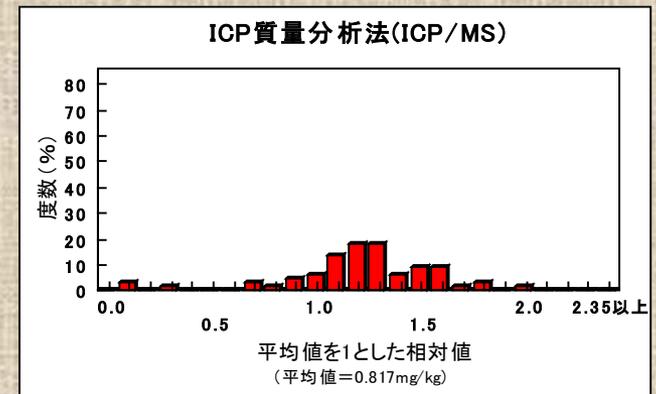
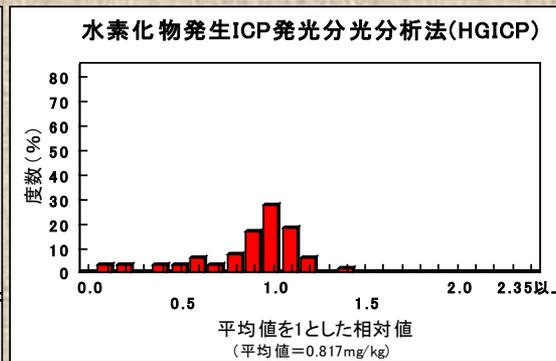
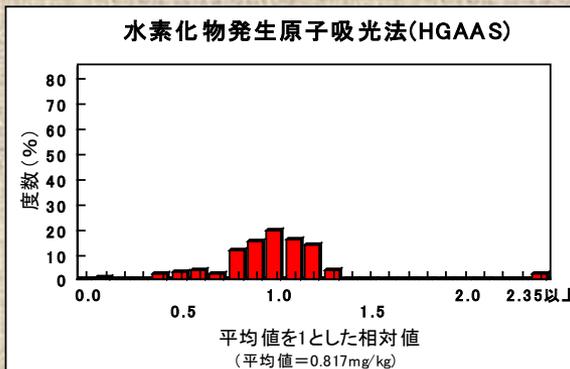
分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S. D. (mg/kg)	CV %
1. 水素化物発生原子吸光法	170	0.774	0.208	26.9
2. 水素化物発生ICP発光分光分析法	64	0.726	0.220	30.3
3. ICP質量分析法	66	1.00	0.281	28.0
4. ジエチルジチオカルバミト酸銀吸光光度法	1	0.839	—	—
5. その他 ICP発光分光分析法	1	1.74	—	—

(注) 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(危険率5%)。

平均値: 1と3、2と3

精度: 1と3

ヒストグラムは外れ値を含む



# 分析方法別の解析(As)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

試料中の砒素濃度、塩化物イオン濃度とその比

試料	砒素(As) (mg/L)	塩化物イオン(Cl) (g/L)	AsとClの比 (mg-As/g-Cl)	備考
H25水質	0.0075	1.9	0.0039 (1.0とする)	試料中の濃度とその比
H25底質	1.2	35 (1 mol/L塩酸)	0.0343 (8.7)	溶出液中の濃度とその比
H24土壌	0.16	35 (1 mol/L塩酸)	0.0046 (1.2)	溶出液中の濃度とその比

(注) H25水質及びH24農用地土壌はICP質量分析法と水素化物発生法に違いがあった。

H25底質ではなかった。

AsとClの比については、H25水質及びH24農用地土壌の値は、H25底質の1/10である。

## 2.3 水素化物発生法 前処理 (As)

水質試料では前処理を行わないと低値の傾向である。  
 底質試料ではその傾向は見られなかったが、前処理を行っていない回答が多く、その実施は必要である。なお、行っていないと、小さい値の外れ値となる  
 (次ページの「外れ値の原因」を参照)

### (水質試料)

分析方法 前処理の実施	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
1. 行う	139	0.00747	0.000995	13.3
2. 行わない	9	0.00708	0.000785	11.1
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. 行う	65	0.00748	0.000788	10.5
2. 行わない	2	0.00667	—	—

### (底質試料)

分析方法 前処理の実施	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S. D. (mg/kg)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
1. 行う	79	6.06	1.00	16.6
2. 行わない	39	6.20	1.12	18.1
水素化物発生ICP発光分光分析法				
1. 行う	34	5.72	1.02	17.9
2. 行わない	9	5.60	0.02	12.0

# 水素化物発生法 前処理(予備還元)(As)

## 外れ値の原因

(底質試料)

分析方法	回答数	外れ値(Grubbs)		小さな値(水素化物発生法、他)の原因と回答数
		小さな値	大きな値	
1.水素化物発生原子吸光法	122	4	0	前処理なし(1)、予備還元なし(2) 不適切な予備還元(1)
2.水素化物発生ICP発光分光分析法	48	3	2	前処理なし(2)、不適切な予備還元(1)
3.ICP質量分析法	45	2	0	(内標準元素の使用ミス)
4.その他の方法	3	0	0	-
計	218	9	2	-

前処理を行わない

予備還元を行わない又は不適切な予備還元を行う

→ **小さい値の外れ値の原因となる**

## 2.4 参加機関からの主なコメント

### ●分析実施上の留意点等

#### ○水素化物発生法

- ・(前処理)硫酸の白煙を十分に発生させ、硝酸の除去に留意する  
過マンガン酸カリウム溶液の添加(色の保持)に留意する
- ・(予備還元)時間を長くする(60分にする等)

#### ○ICP質量分析法

- ・(測定)内標準に留意する  
高マトリックスのため希釈する  
多原子イオン(ArCl等)の干渉に留意する

### ●分析結果に影響した(想定された)点

留意点等と同様。

水素化物発生法では前処理、予備還元に関することが多く、  
ICP質量分析法では測定に関することが多い

# (参考)H24農用地土壌試料 ICPMSによる追加検討(As)

- ICPMSによる定量への影響
  - スペクトル干渉 (ArCl、CaCl、希土類の2価イオン:すべて↑)
  - 非スペクトル干渉 (共存元素↓、炭素↑)
- ICPMSの追加検討条件
  - リアクションセル(H<sub>2</sub> 5mL/min)
  - 標準添加法
  - スペクトル干渉補正 (CaCl, <sup>150</sup>Nd<sup>2+</sup>, <sup>150</sup>Sm<sup>2+</sup>)

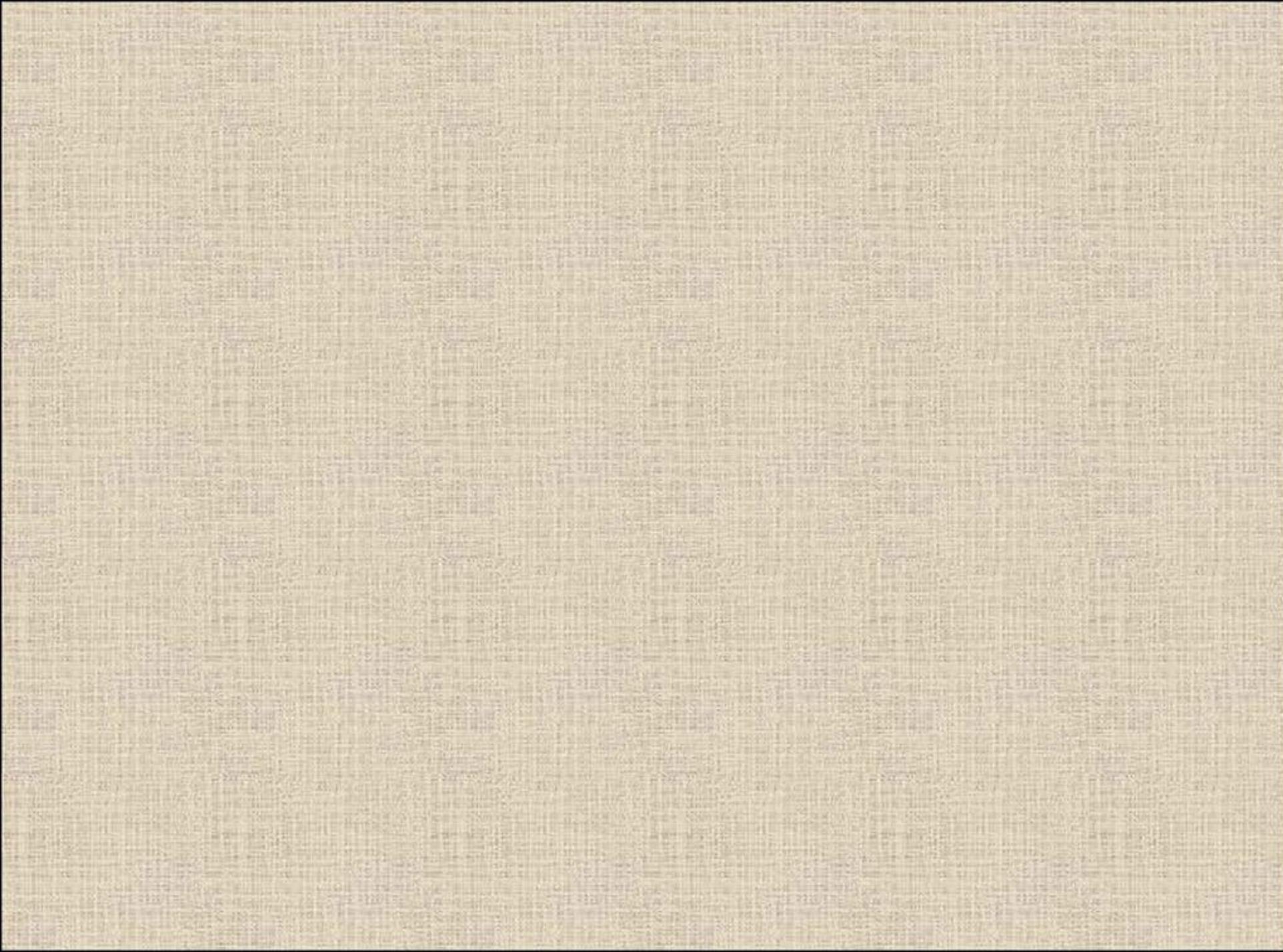
追加検討結果	0.939 ± 0.018 mg/kg
H24調査結果	1.00 ± 0.281 mg/kg

# (参考)ICPMSによるNd及びSmの影響(As) H24農用地土壌試料、H25底質試料

- 調査部会一検討員による検討結果  
(ICPMSによる測定結果)

試料	溶出液中の濃度 (mg/L)			試料中のAs濃度 (mg/kg)	
	砒素 As	ネオジム Nd	サマリウム Sm	補正なし	補正あり
H25底質	1.3	1.3	0.30	6.51	6.37
H24土壌	0.18	1.8	0.45	1.097	0.893

ArClやCaClについては、コリジョンセルを使用している



## Ⅱ. 水質試料2 (ノニルフェノール等の分析)

1. アルキルフェノール類
2. LAS
3. 追跡調査

# 1. アルキルフェノール類

- ・ノニルフェノール
- ・4-t-オクチルフェノール

# 1. 1 分析方法別回答数

## ノニルフェノール

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 固相抽出-GC/MS	84	0	1	3	4
2. 溶媒抽出-GC/MS	10	0	0	1	1
3. その他	0	0	0	0	0
合計	94	0	1	4	5

## 4-t-オクチルフェノール

1. 固相抽出-GC/MS	33	0	1	1	2
2. 溶媒抽出-GC/MS	6	0	0	1	1
3. その他	0	0	0	0	0
合計	39	0	1	2	3

# 1. 2 分析方法別の解析

## ○分析方法

### ノニルフェノール

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. 固相抽出-GC/MS	80	0.724	0.147	20.3
2. 溶媒抽出-GC/MS	9	0.786	0.177	22.5
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 (危険率5%)。  
4-*t*-オクチルフェノールも違いはみられない (表は省略)。

## ○クリーンアップ

### ノニルフェノール

溶媒	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g/L}$ )	CV %
1. フロリゾールラム	2	0.928	-	-
2. シリカゲルラム	14	0.730	0.169	23.1
3. その他 (Sep-Pakシリカ)	1	0.405	-	-
4. 行わない	66	0.726	0.146	20.1

(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 (危険率5%)。  
4-*t*-オクチルフェノールも違いはみられない (表は省略)。

# 1.3 異性体組成比の測定方法

ノニルフェノール

標準原液 異性体組成比の測定方法		回答 数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	室間精度	
				S. D. ( $\mu\text{g/L}$ )	CV %
1. 購入	1.1 GC/FID測定	59	0.716	0.157	22.0
	1.2 GC/MS測定	3	0.865	0.309	35.8
	1.3 文献値	1	0.732	—	—
	1.4 メーカー仕様	1	0.817	—	—
2. 自作	2.1 GC/FID測定	21	0.743	0.119	16.0
	2.2 GC/MS測定	3	0.755	0.0404	5.3
	2.3 文献値	1	0.752	—	—
	2.4 メーカー仕様	0	—	—	—
全体	1 GC/FID測定	80	0.723	0.148	20.5
	2 GC/MS測定	6	0.810	0.206	25.5
	3 文献値	2	0.742	—	—
	4 メーカー仕様	1	0.817	—	—

(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 (危険率5%)。

(注2) 検定は購入、自作及び全体の間で行っている。

大部分がGC/FID(公定法)とおりである

標準原液のメーカー別の解析でも、違いがみられていない (表は省略)。

4-t-オクチルフェノールもメーカー別の解析では、違いはみられない (表は省略)。

# 1.4 異性体の分析結果

ノルフェノール

低濃度の異性体は、番号8、10、12

CV%大きい異性体は、番号12

異性体 番号	棄却数			平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度 CV (%)
	ND等	Grubbs	計		
1	2	3	5	0.0408	25.8
2	0	6	6	0.0861	25.0
3	1	4	5	0.119	21.7
4	2	6	8	0.0510	25.7
5	4	8	12	0.0507	21.1
6	1	7	8	0.0503	24.8
7	4	5	9	0.0448	28.6
8	2	4	6	0.0280	25.8
9	4	3	7	0.0592	26.1
10	4	6	10	0.0289	24.8
11	2	6	8	0.0863	21.8
12	9	8	17	0.0243	43.1
13	4	6	10	0.0464	20.8

# 1.5 空試験

## ノニルフェノール

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g/L}$ )	CV %
1. 0.1未満	82	0.724	0.138	19.1
2. 0.1以上0.3未満	5	0.887	0.237	26.8
3. 0.3以上1.0未満	2	0.602	-	-
4. 1.0以上	0	-	-	-

(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(危険率5%)。

精度: 1と2 **ノニルフェノールについては、空試験大きいとCV%大きい**

(注2) 指示値については、各異性体の合計として計算している。

## 4-*t*-オクチルフェノール

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g/L}$ )	CV %
1. 0.1未満	33	0.351	0.0454	12.9
2. 0.1以上0.3未満	0	-	-	-
3. 0.3以上1.0未満	0	-	-	-
4. 1.0以上	0	-	-	-

# 1.6 サロゲートの回収率

## ノニルフェノール

サロゲート物質の回収率 (%)	回答 数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g/L}$ )	CV %
1. 50未満	4	0.885	0.124	14.0
2. 50~80	54	0.736	0.160	21.7
3. 80~120	28	0.697	0.121	17.3
4. 120~150	2	0.737	-	-
5. 150を超える	0	-	-	-

(注) 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(危険率5%)。

平均値: 1と3

## 4-*t*-オクチルフェノール

サロゲート物質の回収率 (%)	回答 数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g/L}$ )	CV %
1. 50未満	0	-	-	-
2. 50~80	14	0.375	0.0500	13.3
3. 80~120	20	0.339	0.0441	13.0
4. 120~150	0	-	-	-
5. 150を超える	0	-	-	-

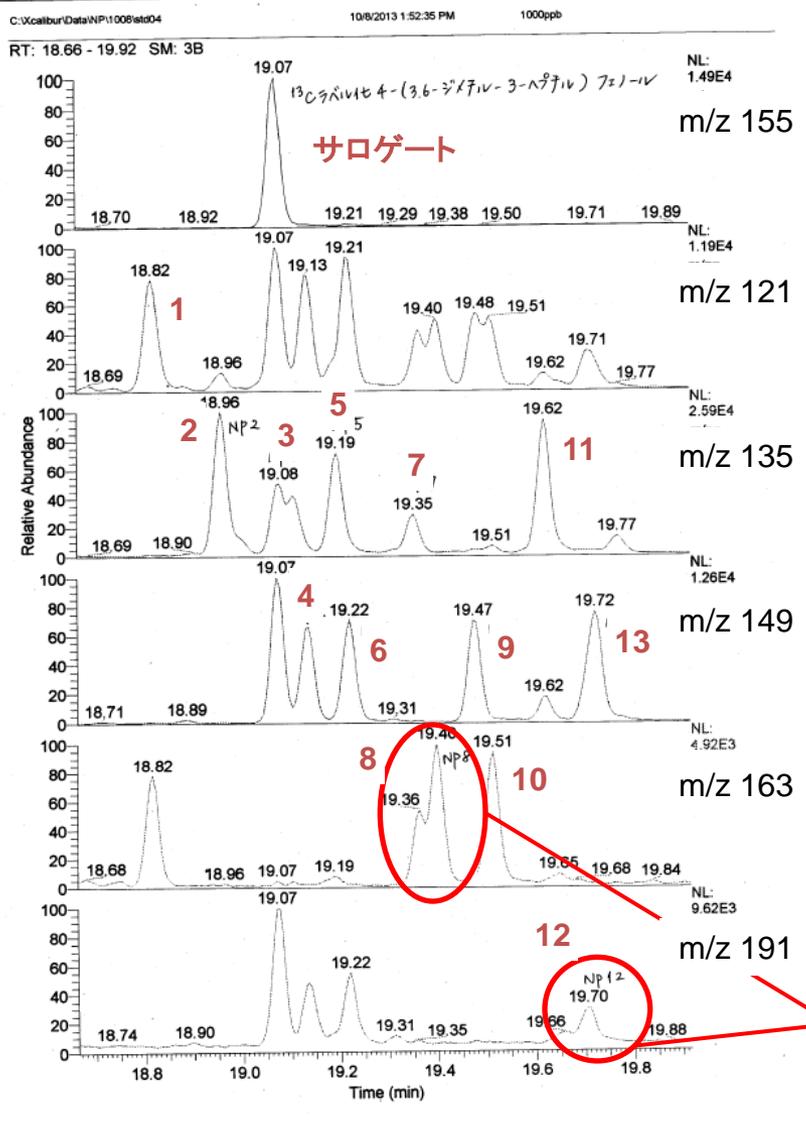
(注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値: 2と3

回収率低いと平均値大きい?

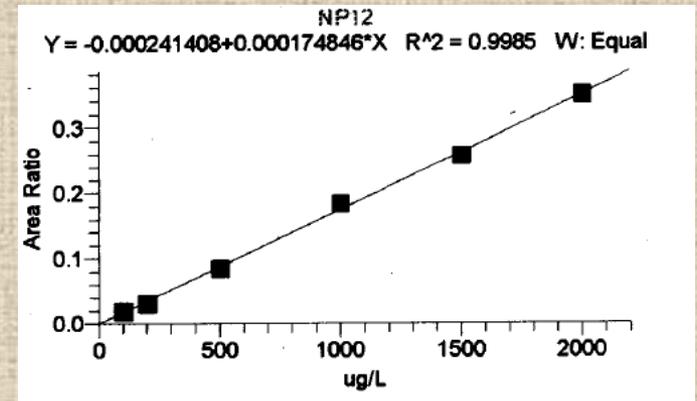
# 1.7 クロマトグラム等の例1

## 良い例1



## 精度管理試料

カラム: DB5(MS) (0.25mm × 30m, 0.25 μm)  
 昇温条件: 50°C(1分) - 8°C/分 - 300°C(2分)  
 注入量: 2 μL、注入口温度: 280°C

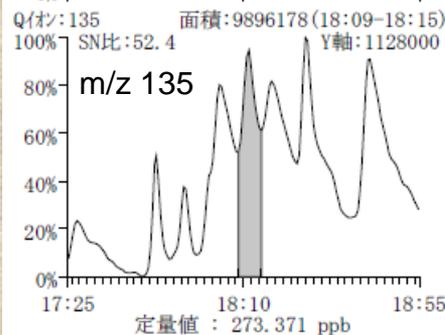
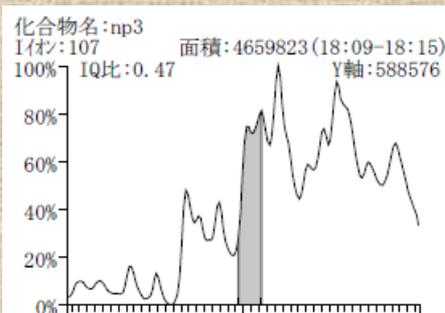


NP(異性体番号12)の検量線  
 点数が多く、間隔が適切、直線性が良好

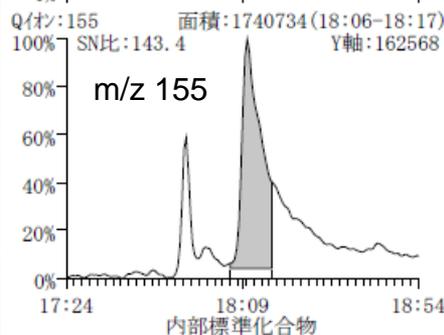
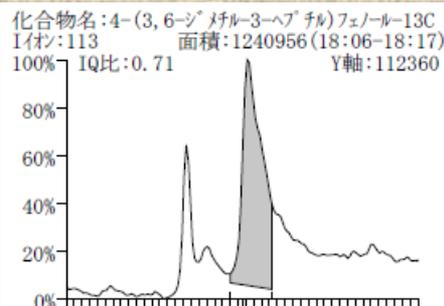
NP(異性体番号8)が分離しているか  
NP(異性体番号12)が感度よく測定できているか

# クロマトグラム等の例2

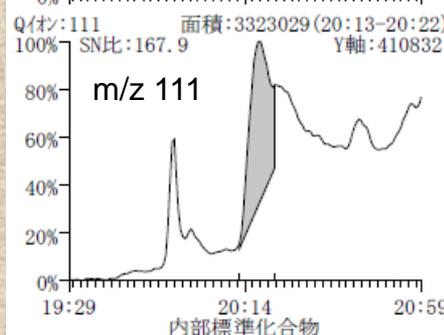
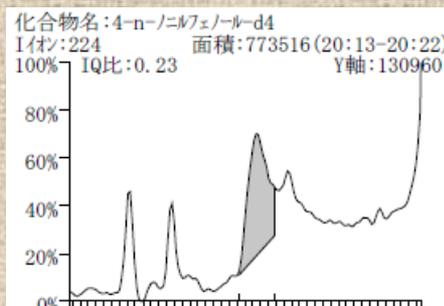
ピーク分離が悪い、テーリング、ベースラインの上昇



NP3



サロゲート



シリンジスパイク

外れ値ではない

精度管理試料

カラム: CP-Sil8 (0.25mm × 30m, 0.5μm)  
 昇温条件: 50°C(1分) - 8°C/分 - 200°C -  
 30°C/分 - 300°C(2分)  
 注入量: 4 μL、注入口温度: 250°C

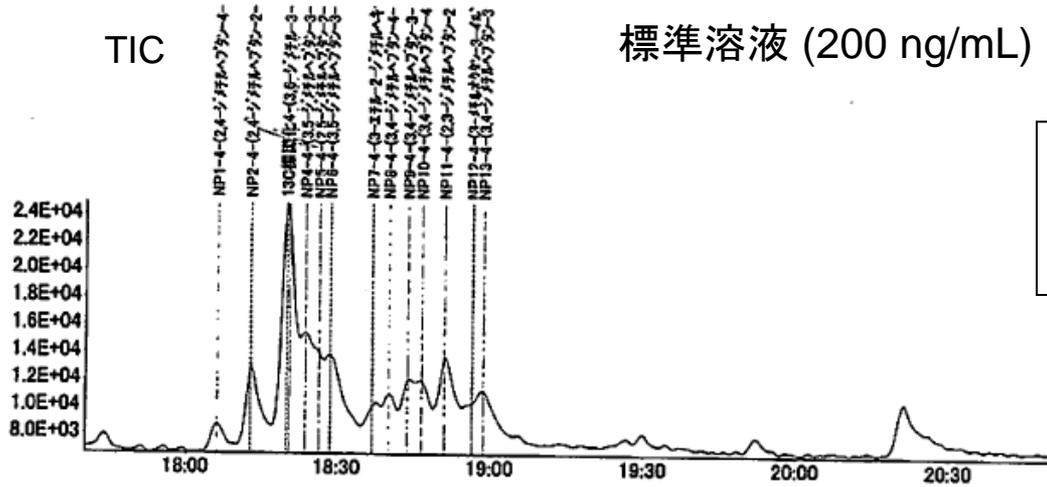
固相抽出後の処理: 脱水(窒素吹付15分) →  
 溶出(アセトン4ml) → 転溶(ジクロロメタン)  
 → 転溶後脱水なし → 4 uL注入



脱水が十分でなく、注入量が多かったため  
 残留する水分の影響を受けたと見られる

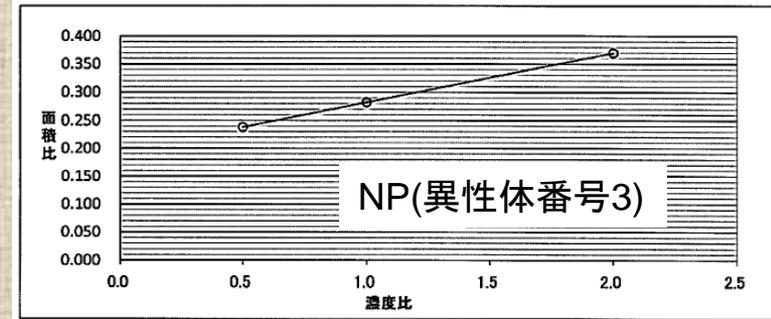
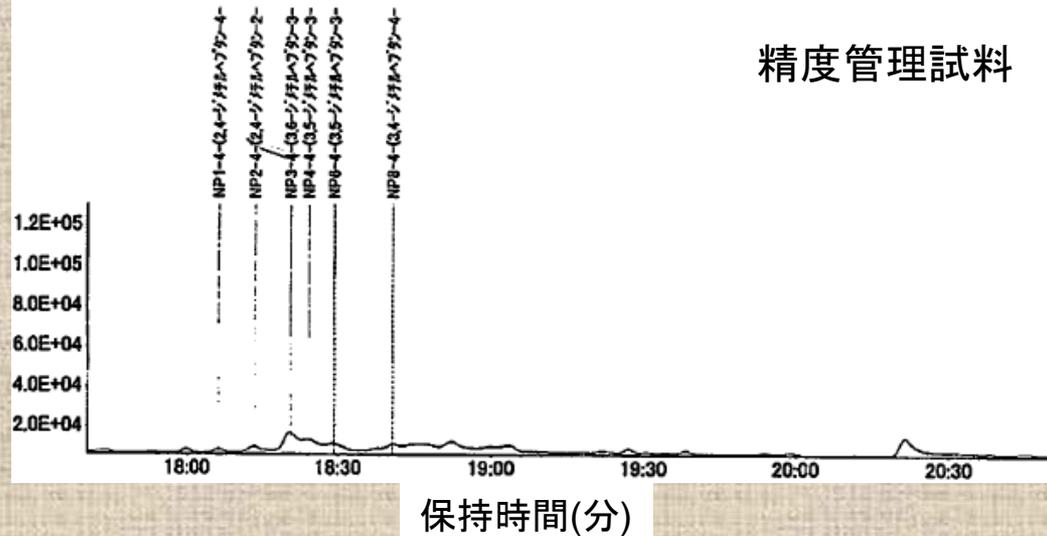
# クロマトグラム等の例3

ピーク分離が悪い、テーリング



NP、OPともに外れ値(Grubbs大)  
→棄却原因は報告時の単位間違い

カラム: InertCap5 (0.25mm × 30m、0.25μm)  
昇温条件: 50°C(1分) - 8/分 - 280°C(1分)  
注入量: 1 μL、注入口温度: 250°C

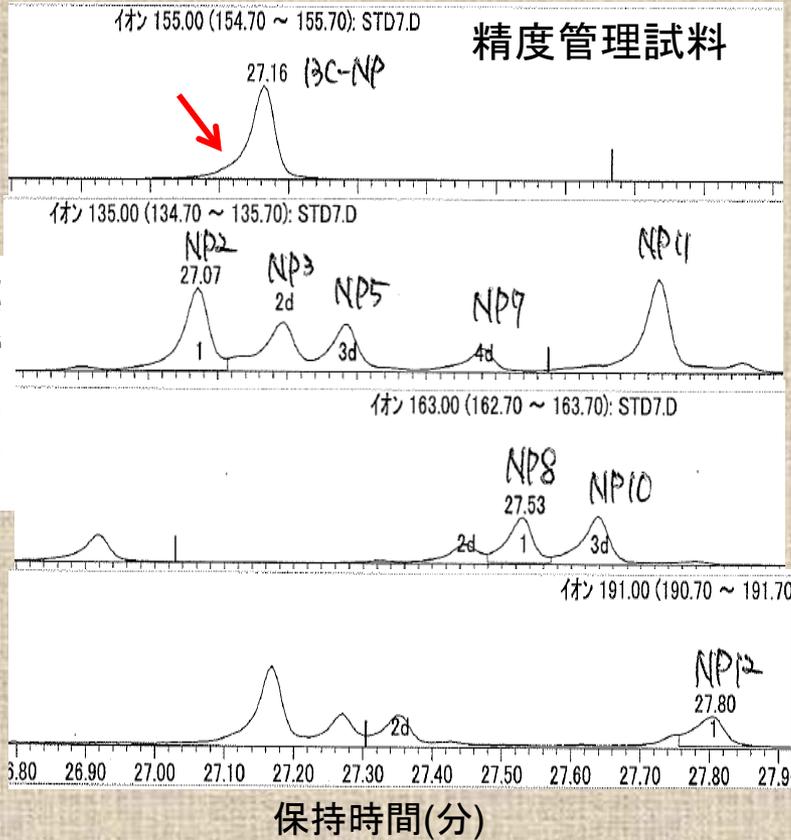


検量線の点数が3  
範囲が狭い

クロマトグラムの不良はカラムや注入口の汚染・劣化が疑われる

# クロマトグラム等の例4

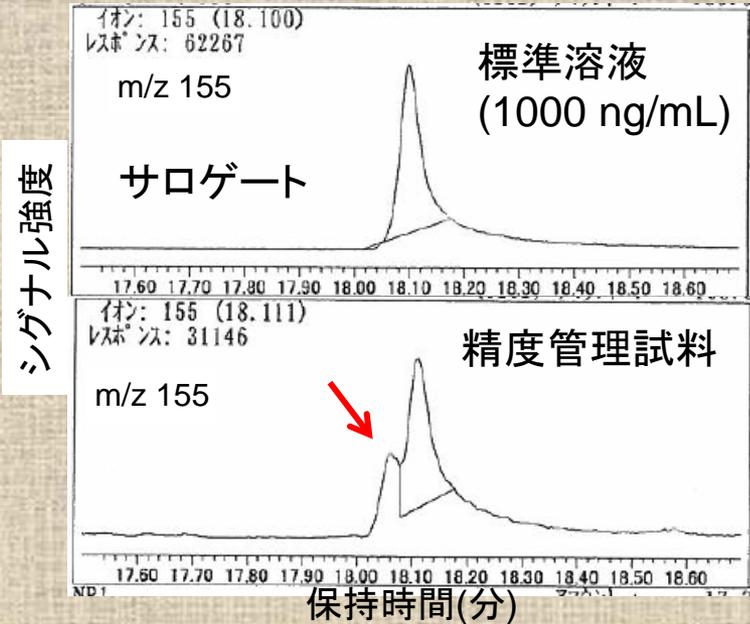
## リーディング



NP、OPともに外れ値(Grubbs大)  
→棄却原因は計算間違い

カラム: DB5(MS) (0.25mm × 60m、0.25 μm)  
昇温条件: 40°C(5分) - 8/分 - 280°C(5分)  
注入量: 2 μL、注入口温度: 280°C

## ピークの割れ



外れ値ではない

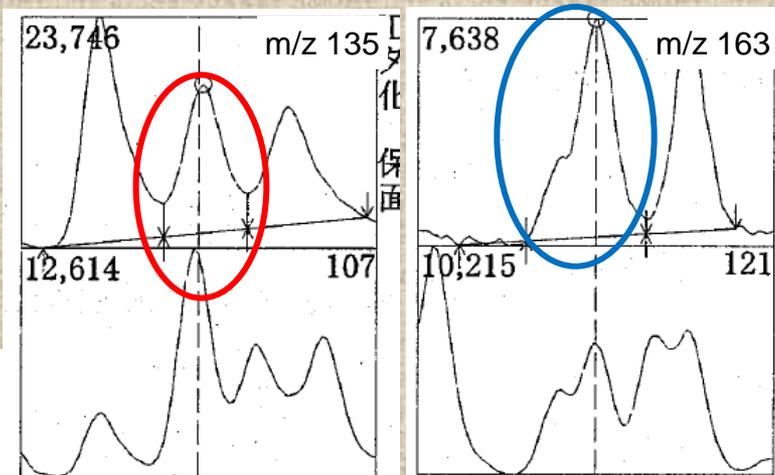
カラム: HP5(MS) (0.25mm × 30m、0.25 μm)  
昇温条件: 50°C(1分) - 8/分 - 300°C  
注入量: 2 μL、注入口温度: 280°C

試料負荷量が大きい、インジェクション周りの不具合が疑われる

# クロマトグラム等の例5

標準溶液と精度管理試料でピークの積分方法が異なる

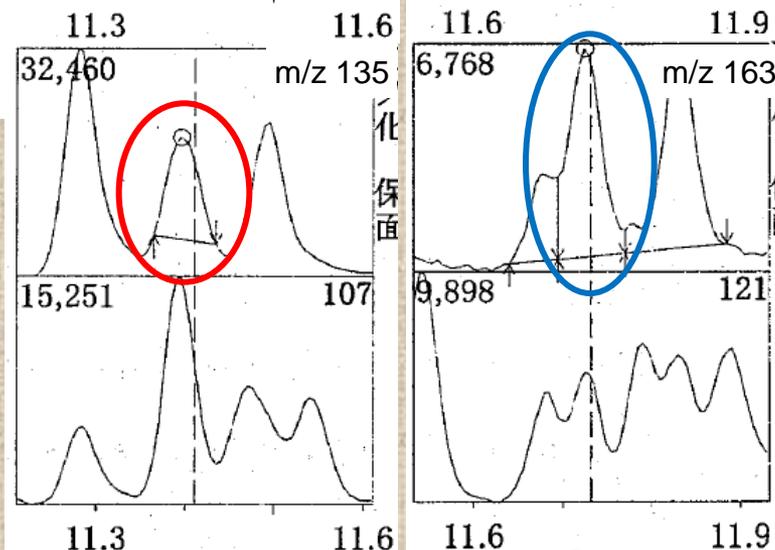
シグナル強度



標準溶液  
(1000ng/mL)

NP外れ値(Grubbs大)  
→棄却原因は計算間違い

カラム: InertCap 5 (0.18mm × 15m、0.28μm)  
昇温条件: 100°C - 8°C/分 - 200°C - 30°C/分  
- 280°C(1分)  
注入量: 1 μL、注入口温度: 250°C



精度管理試料

- 積分方法(ベースラインの始点・終点、ピーク分割の仕方)は変えない
- 自動積分任せにしない

保持時間(分)

NP(異性体番号3)

NP(異性体番号8)

# 1. 8 参加機関からの主なコメント

## [汚染]

- ブランクの汚染に留意した
- ブランク水にもノニルフェノールが検出されてしまい、低減を試みたがなかなか値が下げられるような手だてがみつからなかった
- 使用した器具はすべてアセトン及び超純水で洗浄した
- ガラス器具はすべて(メスフラスコやシリンジは除く)200℃で2時間乾燥させた
- 固相抽出装置の洗浄に留意した

## [前処理]

- 試料調整後は速やかに抽出操作に取り掛かった
- pH調整が不十分の場合、回収率は低下する
- 固相抽出時の試料の吸着に注意する
- 固相抽出後のカートリッジの乾燥が不十分の場合、回収率が低下する
- 固相カラムに水分が残留しているとブランク値が高くなる傾向にあったため、水分をできる限り除去した後、抽出操作を行った
- 回収率の確保が難しかったため、溶出溶媒をジクロロメタンにすることで、回収率の向上を図った
- 固相抽出後、アセトンで溶出し、ジクロロメタンに転用するが、その際の吹付に注意を要した
- 含水シリカゲルを用いたクリーンアップ処理はうまくいかず、回収率が非常に低い

## [測定] 多くはノニルフェノールの例

- 公定法の最低濃度では異性体番号12等でピークが確認できないため、濃縮率及び定量イオンを変更した
- 異性体番号8の分離が悪い
- 異性体によって感度が異なるため、機器の注入口やカラムを良好な状態に保つ必要がある

## 2. LAS

## 2. 1 分析方法別回答数

分析項目	分析方法	回答数	棄却された回答数			
			ND等	Grubbs		計
				小さな値	大きな値	
LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C10-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C11-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C12-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C13-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C14-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	1	0	2	3
	2. その他	0	0	0	0	0

## 2. 2 LCグラジエント

LAS : 調製濃度 : 5.40  $\mu$ g/L

グラジエント	回答数	平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/L)	CV %
1. 行う	21	5.46	0.725	13.2
2. 行わない	49	5.12	0.573	11.2

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

平均値 : 1と2

グラジエントを行わないと低値となる

# LCグラジエント

C10-LAS : 調製濃度 : 0.65  $\mu$ g/L

グラジエント	回答数	平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/L)	CV %
1. 行う	21	0.657	0.0765	11.6
2. 行わない	49	0.633	0.0681	10.8

C11-LAS : 調製濃度 : 1.8  $\mu$ g/L

1. 行う	21	1.79	0.231	12.9
2. 行わない	49	1.75	0.192	11.0

(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 (危険率5%)。

C12-LAS : 調製濃度 : 1.7  $\mu$ g/L

1. 行う	21	1.73	0.254	14.7
2. 行わない	49	1.63	0.186	11.4

(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 (危険率5%)。

C13-LAS : 調製濃度 : 0.85  $\mu$ g/L

1. 行う	20	0.848	0.149	17.6
2. 行わない	50	0.792	0.128	16.2

(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 (危険率5%)。

C14-LAS : 調製濃度 : 0.40  $\mu$ g/L

1. 行う	20	0.375	0.0812	21.7
2. 行わない	49	0.335	0.0701	20.9

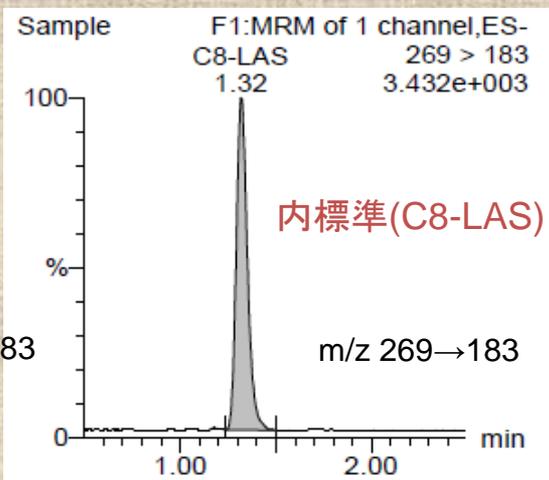
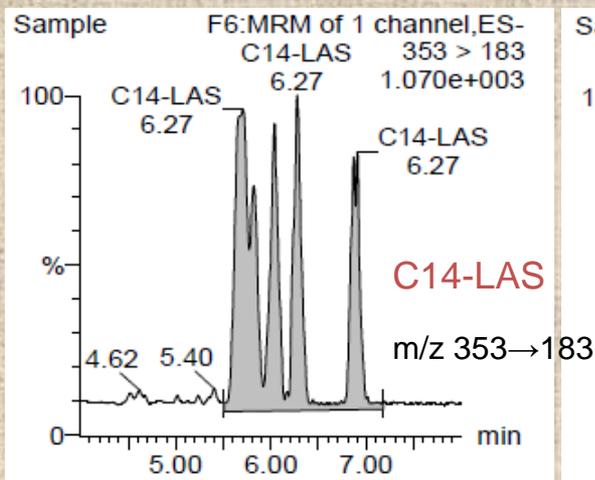
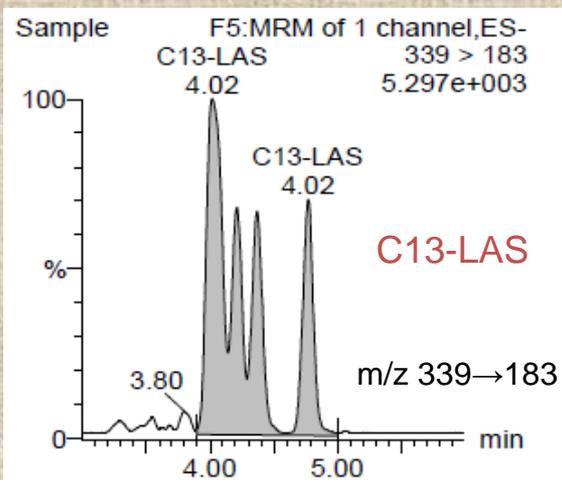
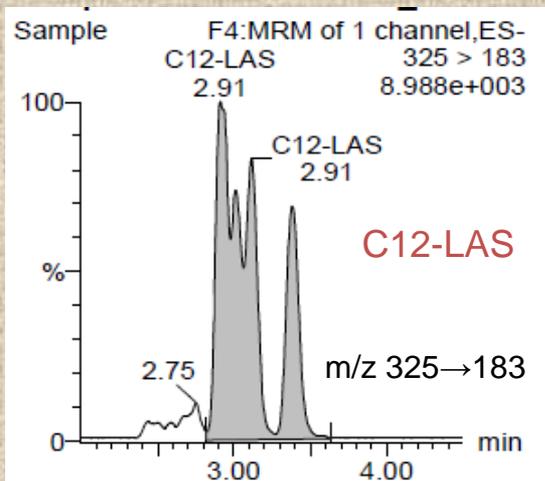
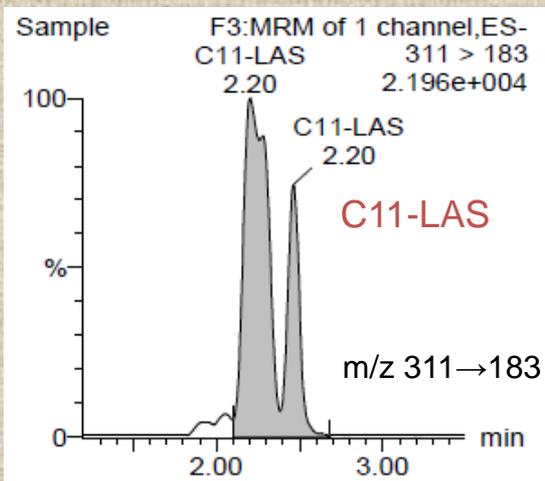
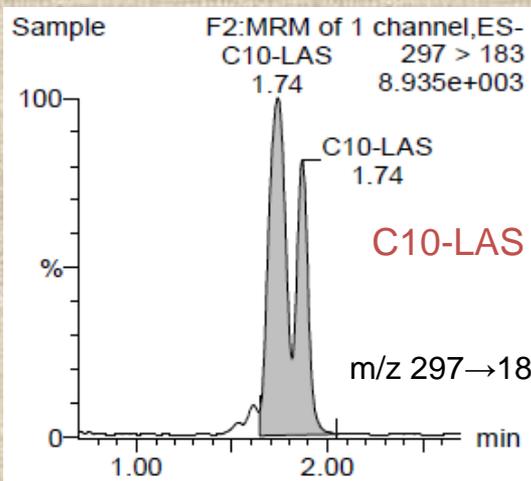
(注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に認められる (危険率5%)。

平均値 : 1と2

Cの増加とともに違いがみられる  
グラジエントを行わないと低値となる

# 2.3 クロマトグラム等の例1

## 良い例1



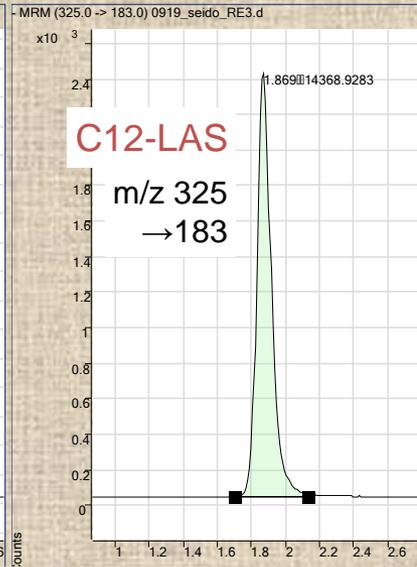
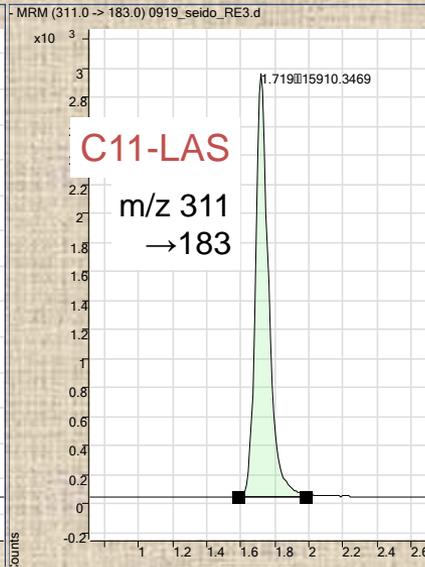
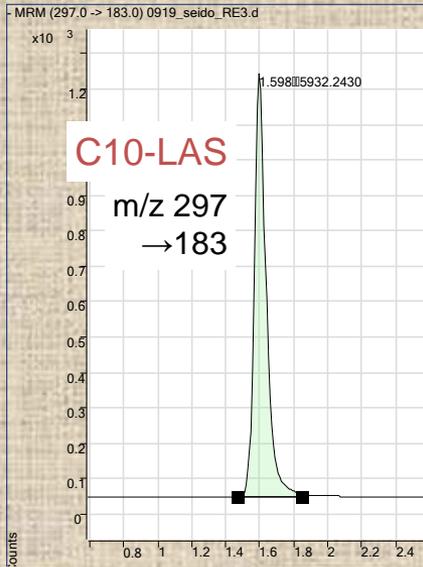
カラム: ODS (2.1mm × 150mm, 2.1μm)  
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム / アセトニトリル (35:65)  
グラジエント: なし、移動相流速: 0.4mL/分

精度管理試料

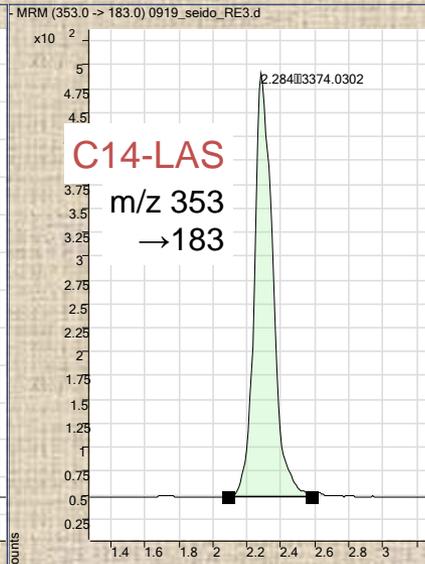
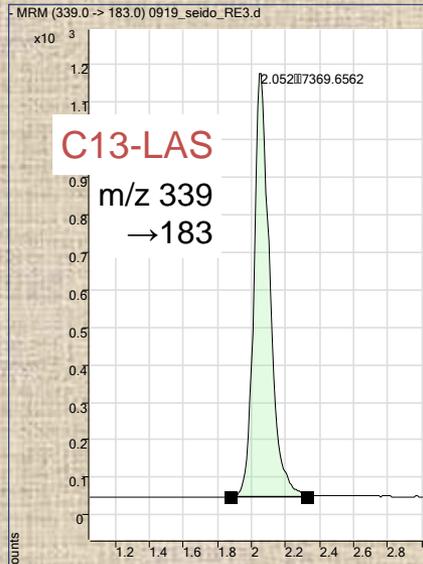
ピーク形状が良い

# クロマトグラム等の例2

## 良い例2



精度管理試料



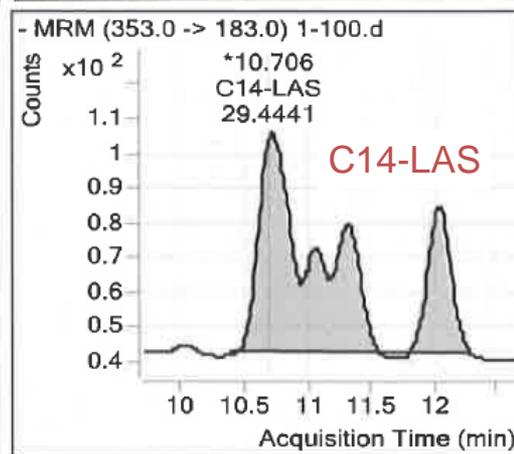
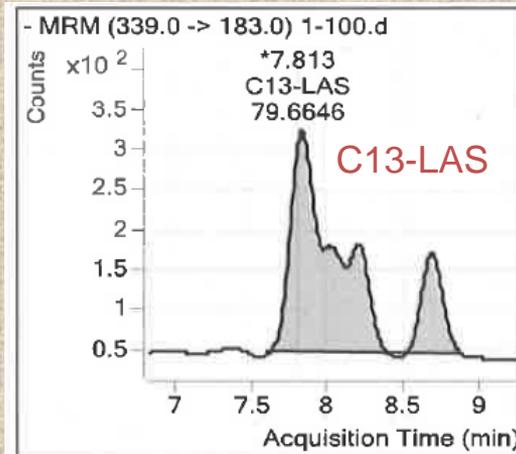
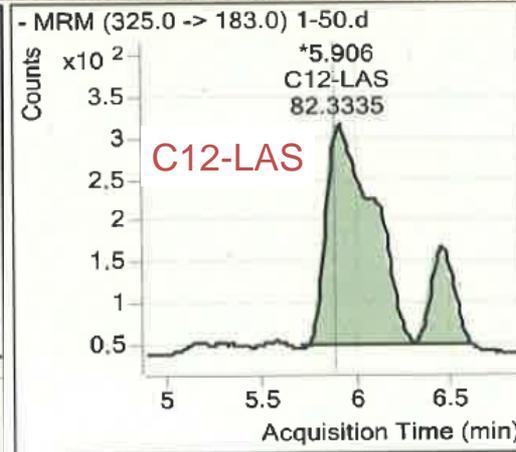
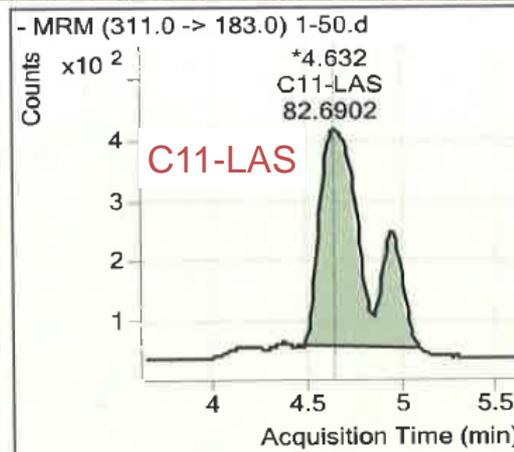
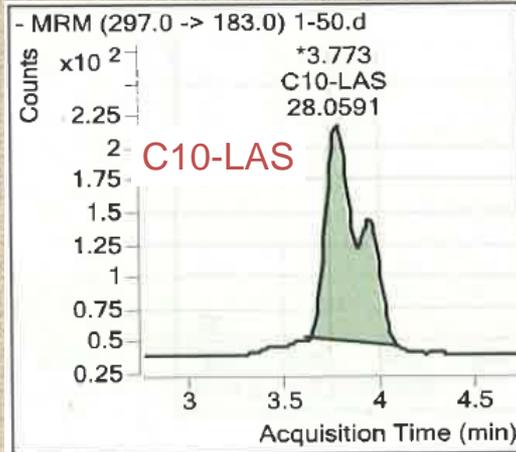
カラム: **C8** (2.1mm × 150mm、3μm)  
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム/アセトニトリル(20:80)  
グラジエント: なし、移動相流速: 0.3mL/min

カラム充填剤にODSでなく**C8**(オクチルシリル化シリカゲル)を使用(8機関)  
→同族体毎に1本のピークとして溶出

ピーク形状が良い

# クロマトグラム等の例3

ピークが幅広で分離が良くない



精度管理試料

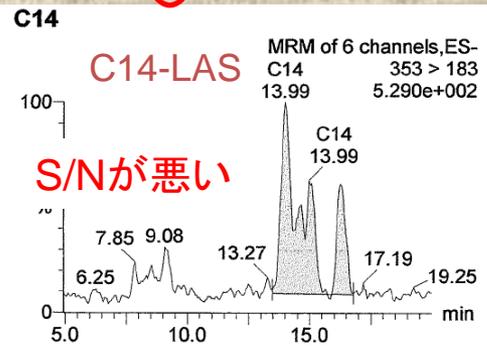
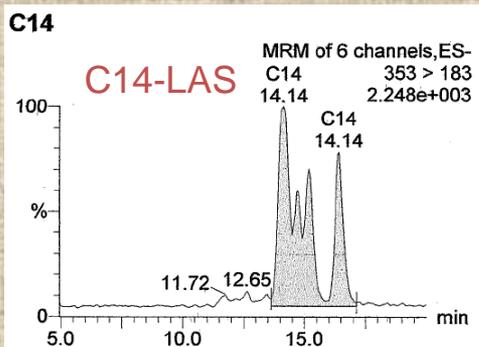
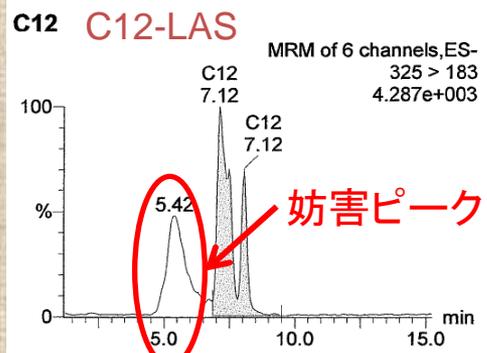
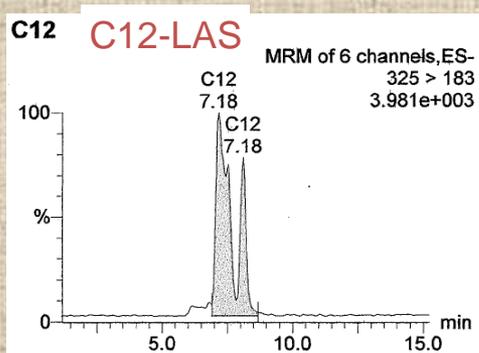
外れ値ではない

カラム: ODS (3mm × 100mm、1.8 $\mu$ m)  
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム / アセトニトリル (65:35)  
グラジエント: なし、移動相流速: 0.2mL/min

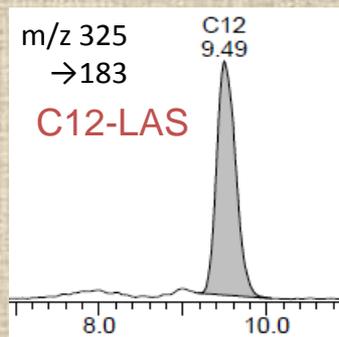
カラムの劣化、移動相の初期組成が  
LASに合っていない等が疑われる

# クロマトグラム等の例4

妨害ピークがある、感度が十分でない

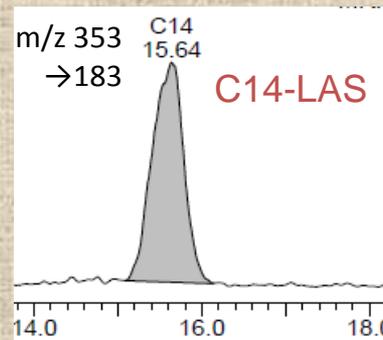


ピークが分離せずに溶出



内径の大きいカラムを使用したため、本来分離するピークが分離せずに溶出→必ずしも悪いことではない

シグナル強度



精度管理試料

標準溶液(100ng/mL)

精度管理試料

保持時間(分)

外れ値ではない

外れ値ではない

カラム: ODS (2.1mm × 150mm、3.5μm)  
 移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム/アセトニトリル(35:65)  
 グラジエント: なし、移動相流速: 0.2mL/min

カラム: ODS (4.6mm × 150mm、3.5μm)  
 移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム/アセトニトリル  
 グラジエント: なし、移動相流速: 0.6mL/min

試料調製時の汚染、感度に留意する

## 2.4 参加機関からの主なコメント

### [汚染]

- 分析に用いたガラス器具は、アセトン、メタノール、水でよく洗浄し、操作ブランク値の低減化を心掛けた
- 使用したガラス器具類は、LASを成分としない洗剤で洗浄したものをぬるま湯で十分にすすいだ後、アセトン次いでメタノールで洗浄した
- 空試験からC11-LAS、C12-LAS、C13-LASが検出されるが、取り除くことができなかった
- 使用する抽出固相からの測定対象物質の溶出がみられるため、固相の活性化は、アセトン、ジクロロメタン、メタノール、超純水の順に流して行っている
- ブランク値の低減が上手くいかなかった。固相カートリッジをメタノールで洗浄したり、洗浄回数を増やしたりしたが、低減できなかったため、使用する器具を溶媒で洗浄し、ブランク値が一定の値で落ち着いたため、測定値からブランク値を差し引いた値を採用した

# 参加機関からの主なコメント

## [前処理]

- 通水速度に留意した
- 炭素数が多くなるにつれ吸着傾向が認められる
- 固相通水後の脱水が不完全であると回収率が落ちるため長めに窒素ガス吹き付けを行った
- 固相からの脱着について、メタノールで十分に湿潤させたのちに、脱着を開始した
- 告示方法(固相抽出)ではC14-LASの回収率がやや低く80%程度であった
- 分析操作中のロスを補正するためのサロゲート物質の必要性を感じた
- 炭素数によって回収率が異なるので各炭素数のサロゲート物質で補正した方がよいのではないか

# 参加機関からの主なコメント

## 〔測定〕

- ・現在の公定法では、同族体(C10-C14)の異性体ピークが複数あるため、定量時のピーク判定が難しいと感じる
- ・内部標準に使用しているC8-LASの強度が告示のプロダクトイオン(183)では小さく、また安定しなかったため、プロダクトイオン(170)で定量を行った。ただし、プロダクトイオン(170)でもあまり安定したデータは得られなかった
- ・機器分析時の感度変動をC8-LASのみで補正するのではなく、後半のC13、C14の補正に適した物質も必要であると感じた
- ・推奨方法のモニターイオン・濃度に従うと、内標準物質C8-LASのピーク強度が不十分となる。今回は濃度を高くした
- ・推奨方法の移動相比率・溶離法に従うと内標準物質C8-LASの保持が弱いためか、ピーク面積値が安定しづらい。また、長鎖ほど保持が強く、ピーク幅が広がる(複数になる)ので、低濃度の結果の精度が落ちる
- ・告示方法の移動相条件では、内標準(C8-LAS)やC10-LASの保持が悪いため、不純物(分枝鎖型/ABS)の分離ができていない。グラジエント分析が適切と考えられる

# 3. 追跡調査

## 3. 1 調査結果として(現状)

### ・回答数が少なかった

回答数は39～94(水質環境基準項目であるノニルフェノール: 94、LAS:72、要監視項目である4-t-オクチルフェノール:39)であり、これまでの類似項目よりも少なかった。

(類似項目例:平成22年度調査の要監視項目ジクロロボスは182)

### ・ばらつきの大きい項目があった

空間精度CVとしてノニルフェノールが20.6%、C14-LASが21.7%と他の項目に比べて大きい値であった。

### ・試料の配布に対して分析結果の報告が少なかった

試料の配布数166に対して、各項目の分析結果の報告は39～94(23～57%)と少なかった。

(平成25年度調査の重金属類は80%程度以上)

## 3.2 今後の課題等

### ○今後、回答数が増えると想定される

- ・対象とした項目は、水質環境基準項目又は要監視項目に最近設定された項目である。
- ・これから分析開始する機関があると考えられる。
- ・分析を実施したが、結果を報告しなかった機関があったと考えられる。

### ○今後、精度が変わる可能性があると考えられる

# 今後の課題等

## ○追跡調査(H26)

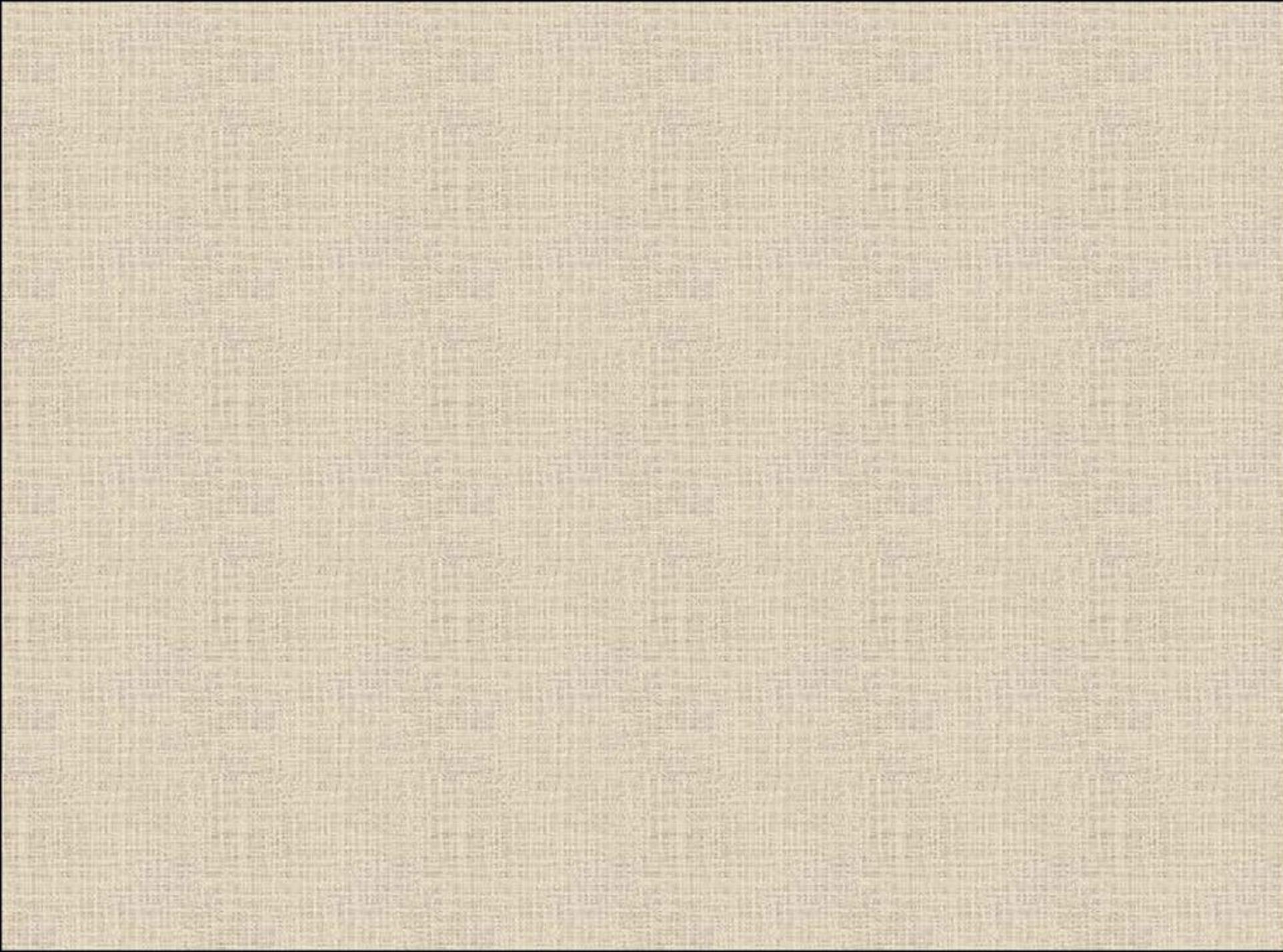
- ・多くの回答が想定される再度の調査(追跡調査)で精度の実態を調べる。

- ・ばらつきの大きい項目(ノニルフェノール、C14-LAS等)の実態把握が重要と考えられる。

(ノニルフェノールは異性体により精度が異なっている点、LASは同族体により精度が異なっている点等があり、それらのことを踏まえた調査が望まれる)



- ・追跡調査の実施  
H26年度に実施する



# Ⅲ. 底質試料 (有機塩素化合物の分析)

1. 詳細項目
2. 参照項目
3. クロマトグラム等の例
4. 過去の結果との比較
5. 参加機関からの主なコメント等

# 1. 詳細項目

# 1. 1 分析方法別回答数

(p, p' -DDT)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-GC/QMS	9	0	1	1	2
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	8	0	0	1	1
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	18	0	1	2	3

(p, p' -DDE)

1. 溶媒抽出-GC/QMS	11	0	0	1	1
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	8	0	0	1	1
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	20	0	0	2	2

(p, p' -DDD)

1. 溶媒抽出-GC/QMS	11	0	0	1	1
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	8	0	0	1	1
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	20	0	0	2	2

# 1.2 分析方法別の解析

外れ値等を棄却後の解析（分析結果に影響のあった要因の例）

## ・分析方法

(p, p' -DDT)

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/kg)	CV %
1. 溶媒抽出-GC/QMS	7	10.9	1.61	14.8
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	7.81	0.522	6.7
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	11.4	-	-

(注) 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 (危険率5%)。

平均値 : 1と2

精度 : 1と2

(p, p' -DDE)

1. 溶媒抽出-GC/QMS	10	12.4	2.46	19.8
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	13.3	1.59	11.9
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	16.9	-	-

(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 (危険率5%)。

(p, p' -DDD)

1. 溶媒抽出-GC/QMS	10	8.42	3.10	36.9
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	7.40	2.22	29.9
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	7.66	-	-

(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 (危険率5%)。

GC/QMSの室間精度は、GC/HRMSよりもよくない

(p, p' -DDTは、GC/QMSとGC/HRMS間に有意差はみられている)

(p, p' -DDE、p, p' -DDDはみられていない)

# 1.3 定量方法別の解析

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

・分析方法 (定量方法)

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	CV %
p, p' -DDT 溶媒抽出-GC/QMS				
1. 絶対検量線	1	9.04	-	-
3. 内標準	2	12.3	-	-
4. サロゲートを用いた内標準法	4	10.6	0.969	9.1
溶媒抽出-GC/HRMS				
1. 絶対検量線	0	-	-	-
3. 内標準	2	7.81	-	-
4. サロゲートを用いた内標準法	5	7.81	0.475	6.1
p, p' -DDE 溶媒抽出-GC/QMS				
1. 絶対検量線	2	12.8	-	-
3. 内標準	6	12.1	3.13	25.8
4. サロゲートを用いた内標準法	2	12.9	-	-
溶媒抽出-GC/HRMS				
1. 絶対検量線	0	-	-	-
3. 内標準	2	13.2	-	-
4. サロゲートを用いた内標準法	5	13.4	1.83	13.7
p, p' -DDD 溶媒抽出-GC/QMS				
1. 絶対検量線	2	10.2	-	-
3. 内標準	5	8.47	3.70	43.6
4. サロゲートを用いた内標準法	3	7.16	2.20	30.7
溶媒抽出-GC/HRMS				
1. 絶対検量線	0	-	-	-
3. 内標準	2	9.08	-	-
4. サロゲートを用いた内標準法	5	6.73	2.20	32.6

(室間精度(CV)が大きくなるのは主にGC/QMSのサロゲートを用いない内標準法の結果による。

(p,p'-DDTではGC/QMSのサロゲートを用いない内標準法の結果の回答は少なかったが、他の方法よりも高値である)

(p,p'-DDE 及びp,p'-DDDでは室間精度CV%が他の方法よりも大きい)

# 1.4 抽出方法別の解析

外れ値等を棄却後の解析（参考）

- ・ 分析方法（溶媒抽出の方法）……*p, p'*-DDTの例（他の項目も同様）

*(p, p'-DDT)*

溶媒	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/kg}$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g/kg}$ )	CV %
1. アセトンで抽出（固液抽出）後、ヘキサンで液・液抽出	12	9.83	2.04	20.8
2. アセトン、トルエンによるソックスレー抽出	2	7.92	—	—
3. 高速溶媒抽出（2のソックスレー抽出に代えて）	0	—	—	—
4. その他 10%アセトン含有トルエンによるソックスレー抽出	1	8.41	—	—

（注）1は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」及び「底質調査方法」の方法である。

2及び3は「モニタリング調査マニュアル」の方法である。

（多くは、1.アセトンによる振とう及び超音波抽出である）

# 1.5 クリーンアップの方法別の解析

外れ値等を棄却後の解析 (参考)

- ・ 分析方法 (クリーンアップの方法) ……*p, p'* -DDTの例 (他の項目も同様)

クリーンアップの方法		回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	室間精度	
				S. D. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	CV %
A. フロリジ <sup>®</sup> ルカラムによる処理	1. 行う	11	9.27	1.49	16.0
	2. 行わない	4	10.1	3.18	31.6
B. シリカゲルカラムによる処理	1. 行う	3	10.2	2.19	21.5
	2. 行わない	12	9.32	1.98	21.2
C. 活性炭カラムによる処理	1. 行う	1	10.8	—	—
	2. 行わない	14	9.39	2.01	21.4
D. 硫酸処理	1. 行う	4	10.6	2.43	22.9
	2. 行わない	11	9.08	1.72	19.0
E. 硫酸シリカゲルカラムによる処理	1. 行う	3	9.67	1.55	16.0
	2. 行わない	12	9.44	2.12	22.4
F. 多層シリカゲルカラムによる処理	1. 行う	2	9.35	—	—
	2. 行わない	13	9.50	1.95	20.4
G. グラファイトカーボンカートリッジによる処理	1. 行う	3	8.46	0.645	7.6
	2. 行わない	12	9.74	2.12	21.8
H. DMSO/ヘキサン分配	1. 行う	2	8.20	—	—
	2. 行わない	13	9.68	2.04	21.1
I. アセトニトリル/ヘキサン分配	1. 行う	0	—	—	—
	2. 行わない	15	9.48	1.97	20.7
J. GPC	1. 行う	2	8.09	—	—
	2. 行わない	13	9.70	2.03	20.9
K. 還元銅による処理	1. 行う	9	10.1	2.21	22.0
	2. 行わない	6	8.61	1.23	14.3
L. 亜硫酸テトラブチルアンモニウムによる処理	1. 行う	2	8.49	—	—
	2. 行わない	13	9.64	2.08	21.6
M. その他の処理	1. Supelclean Sulfoxide	1	13.9	—	—
	2. NH <sub>2</sub> ミニカラム	0	—	—	—
	3. GC/PSAカートリッジ	1	7.83	—	—
	4. 行わない	13	9.27	1.62	17.4

(各種の方法が適用されている) (フロジリルカラム処理、還元銅処理は多い)  
 (処理の有無による違いはみられていない)

## 2. 参照項目

## 2.1 平均値、室間精度等の結果

項目	回答数	外れ値等による棄却数			平均値 (外れ値等を除く) μg/kg	室間精度(CV) (外れ値等を除く) %
		ND等	Grubbs検定	計		
α-HCH	4	0	0	0	0.282	40.4
β-HCH	4	0	0	0	0.388	42.8
γ-HCH(リンデン)	4	0	0	0	0.497	28.7
δ-HCH	4	0	0	0	0.0666	33.9
アルドリン	5	5	-	-	-	-
デルタリン	5	1	0	1	1.19	19.6
エンドリン	5	2	-	-	-	-
cis-クロルデン	6	0	0	0	1.74	25.7
trans-クロルデン	6	0	0	0	2.54	15.1
オキソクロルデン	5	5	-	-	-	-
cis-ノナクロル	6	0	0	0	1.13	25.3
trans-ノナクロル	6	0	0	0	1.62	16.8
ヘキサクロベンゼン(HCB)	5	0	0	0	3.99	53.5
o, p'-DDT	9	1	0	1	1.36	64.0
o, p'-DDE	8	0	0	0	1.37	35.7
o, p'-DDD	9	0	0	0	4.41	22.7

(注)アルドリン、エンドリン及びオキソクロルデンについては、回答の多くが「ND等」であり、これらの項目については棄却検定を行っていない(表には「ND等」の回答数は示しているが、「平均値」、「室間精度」等は示していない)。

外れ値等のすべては「ND等」である

## 2.2 参照項目の結果

- ・回答数は分析対象項目により異なっている  
(4~9回答)  
いずれの項目とも、回答数は少ない
- ・室間精度は分析対象項目により大きく異なる
- ・低濃度と想定された項目(アルドリン、エンドリン及びオキシクロルデン)については、  
回答の多くが「ND等」である



H24と概略同様である



精度の実態把握は難しいと考えられる  
(室間精度等は実態を反映していない も考えられる)

### **3. クロマトグラム等の例**

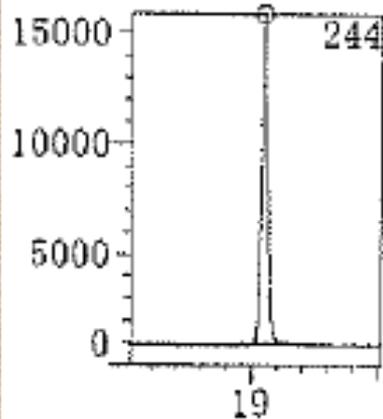
# クロマトグラム等の例1 (悪い例QMS)

p,p'-DDT

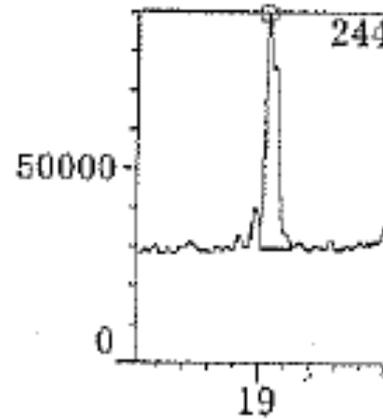
外れ値 小さい値

標準液

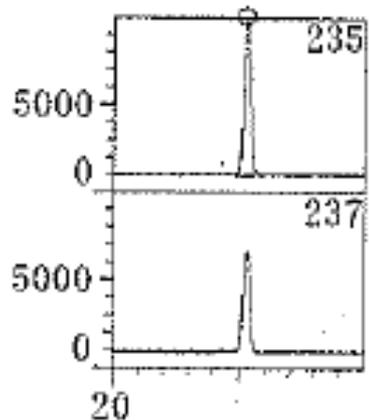
精度管理試料



ID#:2 m/z:244.20  
 タイプ:ISTD  
 化合物名:p-ターフェニル  
 保持時間:19.052  
 面積:27492  
 濃度:1.000  $\mu$ g

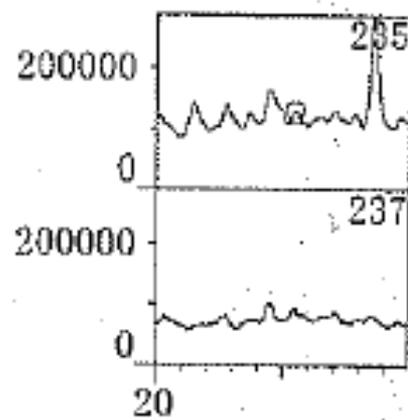


ID#:2 m/z:244.20  
 タイプ:ISTD  
 化合物名:p-ターフェニル  
 保持時間:19.041  
 面積:185208  
 濃度:1.000  $\mu$ g



ID#:4 m/z:235.00  
 タイプ:ターゲット  
 化合物名:p,p'-DDT  
 保持時間:20.533  
 面積:15832  
 濃度:0.010  $\mu$ g

#	m/z	面積/ $\epsilon$
1	237.00	



ID#:4 m/z:235.00  
 タイプ:ターゲット  
 化合物名:p,p'-DDT  
 保持時間:20.550  
 面積:35822  
 濃度:0.003  $\mu$ g

#	m/z	面積/ 17
1	237.00	

カラム: DB5 (MS) (0.32 mm  $\times$  30 m, 0.25  $\mu$ m)  
 昇温条件: 50°C(1 min)-10°C/min-280°C(5 min)  
 圧力: 50 kPa  
 注入量: 3  $\mu$ L (パルスドスプリットレス)  
 注入口温度: 250°C

• 内標準物質、測定対象物質共に  
 夾雑物と分離できていない

クリーンアップ方法

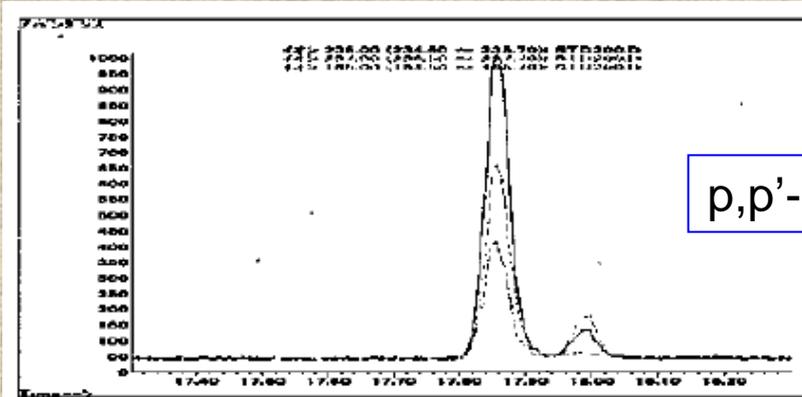
フロリジルカラムカートリッジ+還元銅

# クロマトグラム等の例2 (悪い例QMS)

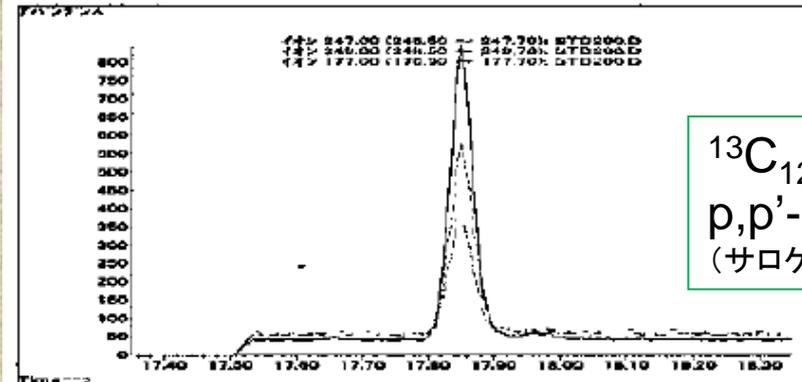
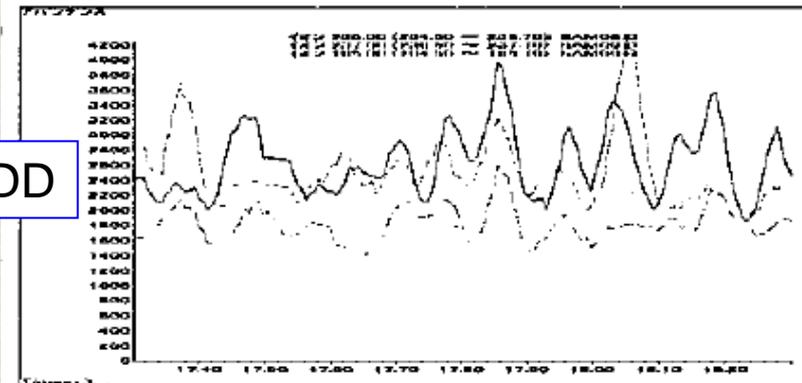
標準液

精度管理試料

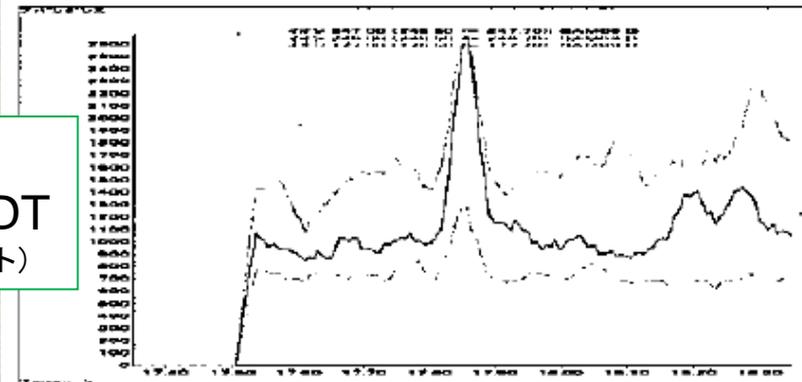
外れ値 大きい値



p,p'-DDD



$^{13}\text{C}_{12}$ -  
p,p'-DDT  
(サロゲート)



カラム: HP5 (MS) (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)  
昇温条件: 50°C(2 min)-20°C/min-200°C(1 min) -  
4°C/min-240°C(1 min)-10°C/min-280°C(5 min)  
圧力: 40 kPa  
注入量: 1 μL (スプリットレス)  
注入口温度: 250°C

• 夾雑物と分離できていない

クリーンアップ方法

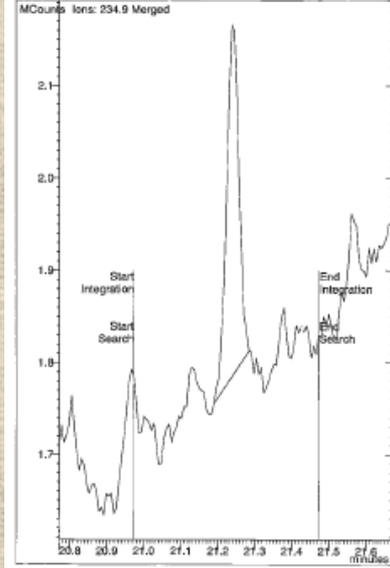
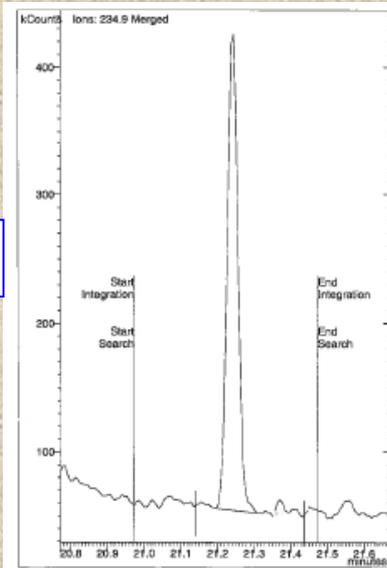
フロリジルカラムクロマトグラフィー+還元銅

# クロマトグラム等の例3 (良い例QMS)

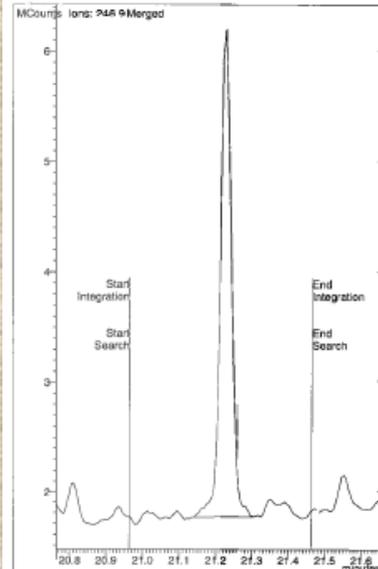
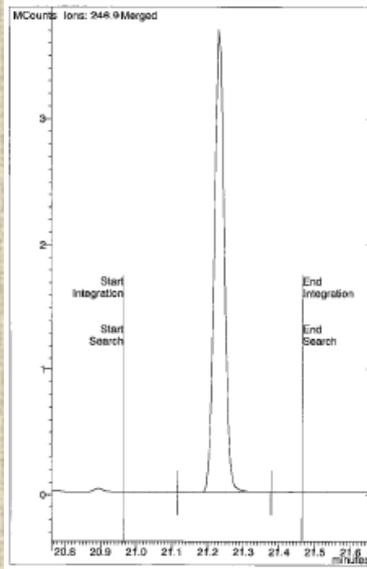
標準液

精度管理試料

p,p'-DDT



$^{13}\text{C}_{12}$ -  
p,p'-DDT  
(サロゲート)



クリーンアップ方法

硫酸処理



硫酸シリカゲルクロマトグラフィー



フロリジルカラムクロマトグラフィー



還元銅

カラム: VF5MS (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)  
昇温条件: 50°C(1 min)-10°C/min-280°C(5 min)  
流量: 1.2 mL/min  
注入量: 1 μL (スプリットレス)  
注入口温度: 250°C

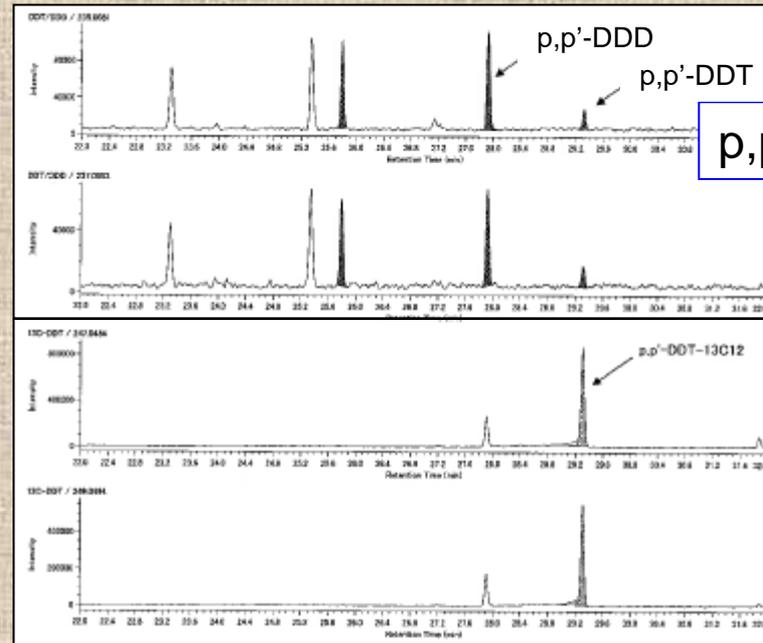
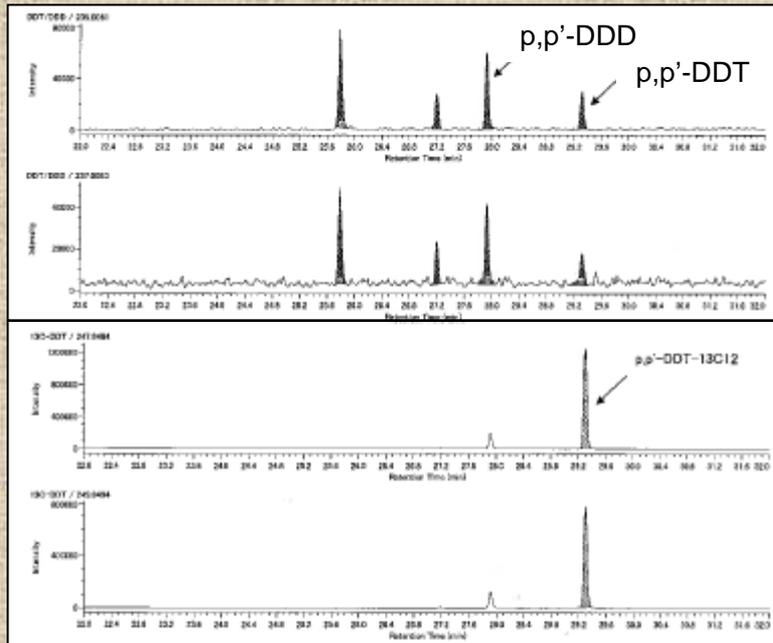
# クロマトグラム等の例4 (HRMS)

外れ値

p,p'-DDD 大きい値

標準液

精度管理試料



p,p'-DDT, DDD

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-p,p'-DDT (サロゲート)

カラム: HT8 (PCB) (0.25 mm × 60 m, 未公開)  
 昇温条件: 120°C(0 min)-20°C/min-180°C(0 min)-  
 2°C/min-210°C(0 min)-5°C/min-300°C(5 min)  
 流量: 1.0 mL/min  
 注入量: 1 μL (スプリットレス)  
 注入口温度: 280°C

- 精度管理試料において、  
 添加していない<sup>13</sup>C<sub>12</sub>- p,p'-DDDの比率が上昇?

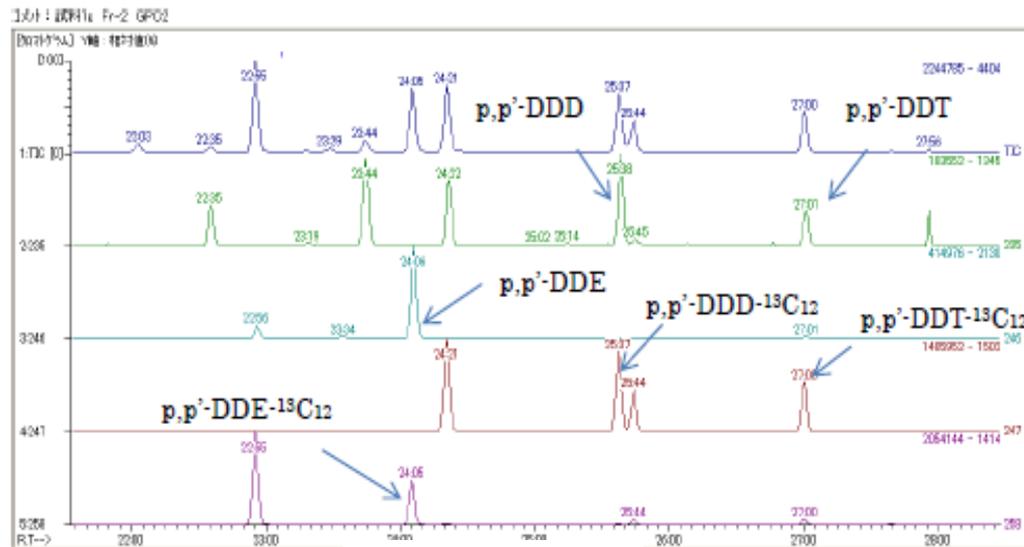
クリーンアップ方法

シリカゲルカラムクロマトグラフィーのみ

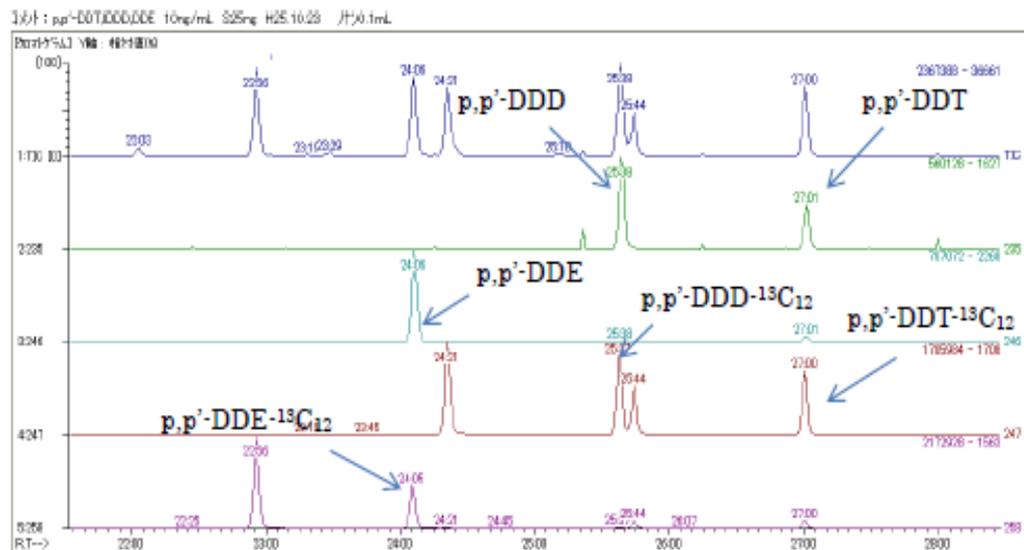
# クロマトグラム等の例5 (良い例HRMS)

## クリーンアップ方法

envicarb(1g)+ 活性フロリジル(10g)	抽出液をヘキサン約5mLで洗い込んだ後は envicarb は取り除く
Fr1(ヘキサン100mL)⇒銅分処理 Fr2(4%エーテル/ヘキサン100mL) Fr3(15%エーテル/ヘキサン150mL)	
定容	4mL定容、2mL分取
GPC (AI)	Fr1 (11.5~15.0分) Fr2 (15.0~18.5分):16mL測定用 Fr3 (18.5~22.0分)
RE濃縮	Fr2のみ約1 mL程度
N2濃縮	試験管に移す。
定容	1mL(サロゲート濃度25ng/mL)
GC/MS	



精度管理試料



標準液

カラム: DB5 (MS) (0.32 mm × 60 m, 0.25 μm)  
昇温条件: 90°C(2 min)-20°C/min-160°C(0 min)  
-7°C/min-310°C(5 min)

流量: 1.0 mL/min  
注入量: 1 μL (スプリットレス)  
注入口温度: 280°C

## 4. 過去の結果との比較

## 4. 1 H24結果との比較(追跡調査)

年度	分析項目	試料形態	回答数 (注1)	Grubbsの 検定による棄却数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	室間精度 (CV%)	目標検出下限 ( $\mu$ g/kg) (注2)
24	p, p' -DDT	海底質	16	2	26.4	46.5	5
	p, p' -DDE		24	1	31.0	27.5	5
	p, p' -DDD		19	0	19.6	39.4	5
25	p, p' -DDT	海底質	18	3	9.48	20.7	5
	p, p' -DDE		20	2	13.0	17.6	5
	p, p' -DDD		20	2	7.98	33.4	5

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2) 推奨方法の基となった「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)に記載されている目標検出下限値であり、GC/QMSを使用した方法による。

※平均値及び室間精度(CV%)は外れ値を棄却後の値である。

- ・回答数は変わっていない
- ・室間精度(CV)は25年度は17.6~33.4%であり、24年度(27.5~46.5%)よりも良くなっている

## 4.2 底質中の類似項目との比較

底質（海域）試料における有機化合物の調査結果例

年 度	分析項目	回答数 (注1)	平均値 (注2)	室間精度 CV%) (注2)	目標検出 下限値(注3)	備考
15	フタル酸ジエ	87	10.4 $\mu\text{g/g}$	40.2	0.025 $\mu\text{g/g}$	追跡調査(H16)で は、クリーンアッ プ操作が必須
16	チヘキシル	85	6.43 $\mu\text{g/g}$	32.6	0.025 $\mu\text{g/g}$	
18	ベンゾ(a)	71	1660 $\mu\text{g/kg}$	37.4	5 $\mu\text{g/kg}$	
19	ピレン	65	322 $\mu\text{g/kg}$	23.8	5 $\mu\text{g/kg}$	
24	詳細項目	16~24	19.6~31.0 $\mu\text{g/kg}$	27.5~46.5	5 $\mu\text{g/kg}$	前ページの表を 参照
25	詳細項目	18~20	7.98~13.0 $\mu\text{g/kg}$	17.6~33.4	5 $\mu\text{g/kg}$	

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2) 平均値及び室間精度(CV%)は外れ値を棄却後の値である。

(注3) 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に記載されている目標検出下限値であり、GC/QMSを使用した方法による。

有機塩素化合物(詳細項目)の25年度の室間精度は、これまでに調査した有機化合物と同程度又はそれよりもよい

## 4. 3 過去との比較

○詳細項目の室間精度(CV)は17.6~33.4%であり、24年度(27.5~46.5%)よりも良くなった

- ・クリーンアップ操作としてフロリジルカラム又はシリカゲルカラムに硫酸処理(硫酸シリカゲルを含む)を追加した回答が25年度は増える
- ・他に、試料中の有機物が強熱減量として24年度15.2%、25年度11.9%と若干少ないことの影響もあるかも知れない

○25年度の詳細項目の室間精度は、これまでに調査した有機化合物と同程度又はそれよりも良かった

○回答数の増加を目指したが、増えなかった(24年度と変わらなかった)

- ・調査項目のDDT類は、環境基準項目や要監視項目ではない
- ・調査項目は、多くの分析機関で常時測定を行っている物質ではない
  - 標準試薬(サロゲート物質を含む)、器具等を常備していないと考えられる
  - 分析のノウハウも蓄積されていないと考えられる
  - 標準試薬は非常に高価である 等

○参照項目の実態は、24年度と同様に、把握できなかった

- ・回答数はいずれの調査項目とも少ない(4~9回答)
- ・室間精度は調査項目により大きく異なる
  - 精度の実態把握は難しいと考えられる
  - 室間精度等は実態を反映していない可能性も考えられる

## 5. 参加機関からの主なコメント等

## 5. 1 参加機関からの主なコメント

H24年度と同様に、硫黄や鉍物油などの夾雑物を多く含んでおり、分析が比較的難しい試料であった。そのため、留意点等に関するコメントでは、クリーンアップに関する内容が大部分であった。

特に、H24年度と同様、GC/QMS法を使用した分析機関からのものが多かった。

### [GC/QMS]

- ・通常のカラム(フロリジルあるいはシリカゲルカラム)によるクリーンアップでは不足したため、還元銅、油分分離用固相カラム及び硫酸による処理を行った。
- ・ヘキサンでの液・液抽出後に硫酸処理をし、次の硫酸シリカゲルカラム処理のために溶媒を濃縮すると硫黄の結晶が析出した。硫酸処理の前に硫黄除去の処理をした方が良かったかもしれない。
- ・試料中のサロゲートの回収率が悪く、フロリジル(市販品2g)による精製がうまくいっていないと考えられる。
- ・硫黄処理が不十分だったように思う。NCIを用いた方が楽かもしれない。

### [GC/HRMS]

- ・クリーンアップ操作において硫酸シリカゲルカラムを併せて行った場合、一部成分で回収率低下がみられた。夾雑物が多い場合、こういった処理を行うべきかが今後の検討課題。