平成１４年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会

模擬水質試料
（揮発性有機物質の分析）

平成１５年7月１８日　福岡
平成１５年7月２３日　東京
平成１５年7月２９日　大阪

水質試料（揮発性有機物質分析）

・高等精度管理調査
原則として１回の測定

・分析対象項目と調製濃度（分析試料中）
揮発性有機物質
エチルベンゼン：0.33 μg/l（目標検出下限の10倍程度）
塩化アリル　　：1.4 μg/l（目標検出下限の10倍程度）
塩化ビニル　　：1.8 μg/l（目標検出下限の10倍程度）

・共通試料２
メタノール溶液。水で１０００倍希釈して分析用試料とする。
内分泌攪乱作用を疑われている物質も含めて調製。

分析方法（推奨方法）

- 「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）」
  （平成１１年環境庁水質保全局水質管理課）

- 昨年度に調査した項目
  昨年度の調査結果を踏まえた追跡調査
  分析方法を限定した調査

共通試料２（水質試料）に関する分析方法の概要

分析方法	揮発性有機物質
ヘッドスペース－ガスクロマトグラフ質量分析法	○
パージ・トラップ－ガスクロマトグラフ質量分析法	○

（注）○：要調査項目等調査マニュアル

分析方法の限定

追跡調査の概要

昨年度実施した項目	追跡調査の概要
揮発性有機物質 (エチルベンゼン、 塩化アリル 塩化ビニル)	・試験操作については、 ﾍｯﾄﾞｽﾍﾟｰｽ-GC／MS又はﾊﾟｰｼﾞ･ﾄﾗｯﾌﾟ-GC／MSによる。 ・各項目とも共通試料と共に配布している混合の標準液（それぞれ100mg/l）を用いて検量線を作成する。

注）昨年度においては精度が悪かったため、標準液を配布する。

分析方法（推奨方法）

<ヘッドスペース-ＧＣ／ＭＳ法>

試料の分取　バイアル

←塩化ﾅﾄﾘｳﾑ　試料量の30%

(←ｻﾛｹﾞｰﾄ溶液)

←内標準液(例えば1μl)

密　　栓

振とう・放置　一定温度、20～120分間

気相を採取

GC/MS

分析方法（推奨方法）

＜パージ・トラップ-ＧＣ／ＭＳ法＞

試料の分取　パージ瓶

(←ｻﾛｹﾞｰﾄ溶液)

←内標準液(例えば1μl)

トラップ管に接続

←パージガス

トラップ管に捕集

トラップ管の加熱（再吸着、再脱着）

GC/MS

回答数等

外れ値等により棄却した回答数（水質試料）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率
		ＮＤ等	Grubbs	計	%
揮発性物質					
ｴﾁﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	97	0	6	6	6.2(6.2)
塩化ｱﾘﾙ	76	0	4	4	5.3(5.3)
塩化ﾋﾞﾆﾙ	71	0	2	2	2.8(2.8)

注１）棄却率＝（棄却数÷回答数）×１００。
注２）（　）内は統計的外れ値（Grubbsの方法による外れ値）の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値、調製濃度

棄却限界値（水質試料）

分析項目	Grubbsの方法		（参考）外れ値棄却後の平均値	（参考）調製濃度(設定値)
	下限値	上限値		
揮発性物質				
ｴﾁﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	0.120	0.484	0.302	0.33
塩化ｱﾘﾙ	0.364	1.71	1.03	1.4
塩化ﾋﾞﾆﾙ	0.103	2.60	1.35	1.8

注）単位は「μg/l」である。

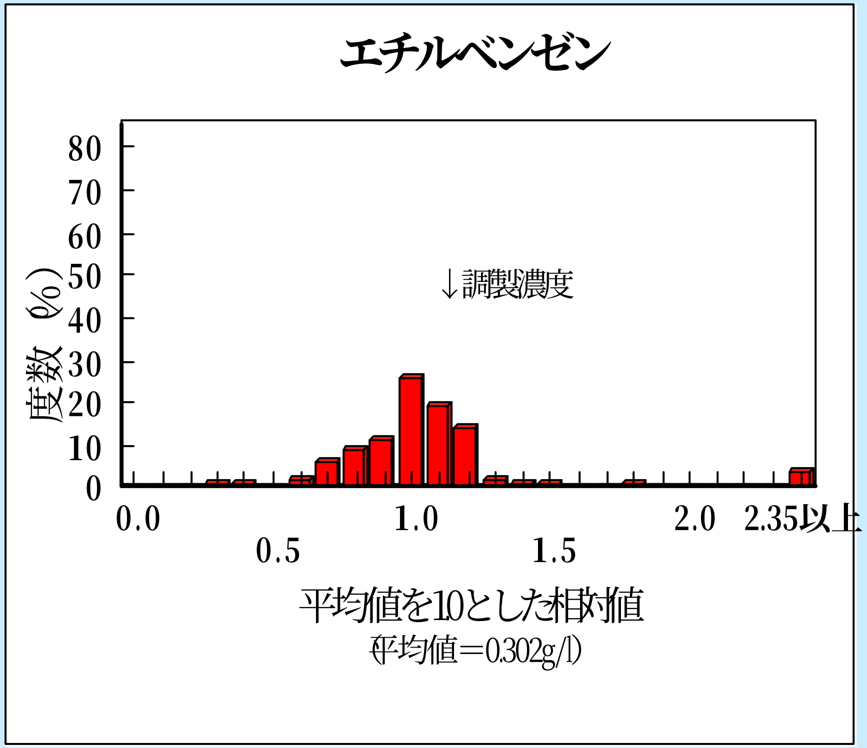
室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等（水質試料）

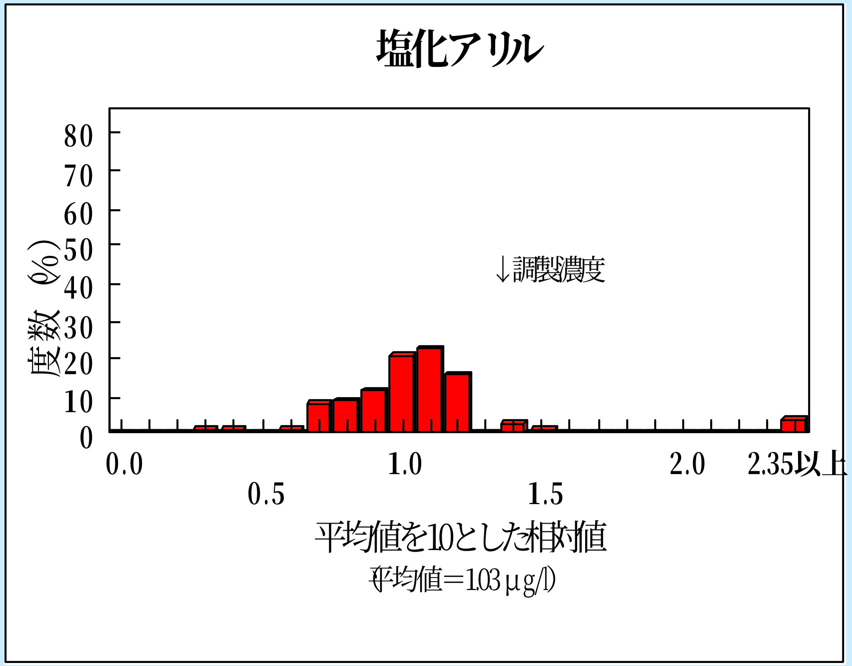
分析項目	棄却 *	回答数	平均値	室間精度 S.D. (μg/l)	室間精度 CV %	最小値 (μg/l)	最大値 (μg/l)	調製濃度(設定値) (μg/l)
ｴﾁﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	前 後	97 91	0.853 0.302	5.25 0.0542	615.4 18.0	0.0890 0.120	52.0 0.446	0.33
塩化ｱﾘﾙ	前 後	76 72	1.09 1.03	0.398 0.205	36.4 19.8	0.280 0.420	3.00 1.67	1.4
塩化ﾋﾞﾆﾙ	前 後	71 65	1.41 1.35	0.516 0.383	36.6 28.4	0.206 0.206	3.96 2.24	1.8

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。

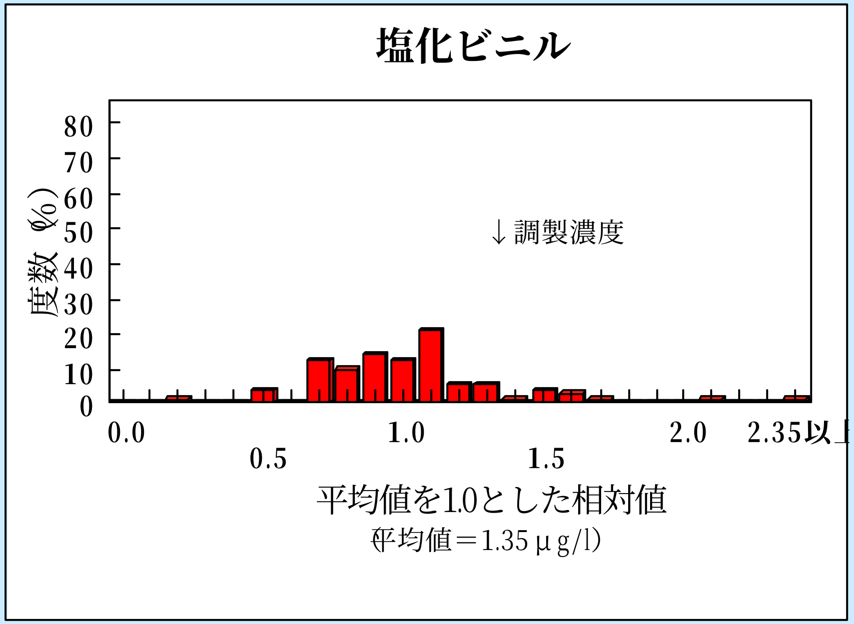
ヒストグラム（揮発性有機物質）



ヒストグラム（揮発性有機物質）



ヒストグラム（揮発性有機物質）



分析方法別回答数（揮発性有機物質）

分析方法	回答数	棄却された回答数		
		ＮＤ等	Grubbs	計
（エチルベンゼン） 1.ヘッドスペース-ＧＣ／ＭＳ 2.パージトラップ-ＧＣ／ＭＳ	 64 33	 0 0	 4 2	 4 2
合計	97	0	6	6
（塩化アリル） 1.ヘッドスペース-ＧＣ／ＭＳ 2.パージトラップ-ＧＣ／ＭＳ	 50 26	 0 0	 2 2	 2 2
合計	76	0	4	4
（塩化ビニル） 1.ヘッドスペース-ＧＣ／ＭＳ 2.パージトラップ-ＧＣ／ＭＳ	 49 22	 0 0	 2 0	 2 0
合計	71	0	2	2

外れ値（揮発性有機物質）

設定値：エチルベンゼン0.33μg/l、塩化アリル1.4μg/l、塩化ビニル1.8μg/l

機関	エチルベンゼン		塩化アリル		塩化ビニル	
	分析値（μg/l）	設定値に対する割合(%)	分析値（μg/l）	設定値に対する割合(%)	分析値（μg/l）	設定値に対する割合(%)
A	0.089	27.0				
B	0.731	221.5	2.46	175.7	3.96	220.0
C	0.819	248.2				
D	0.530	160.6			2.78	154.4
E	52.0	15758	3.00	214.3		
F			2.66	190.0		
G	1.11	336.4	0.28	20.0		

外れ値の原因（揮発性有機物質）

機関	原因
A	検量線の設定濃度が不適切（0、0.01、0.04、0.2、0.4、5、50μg/l） 低濃度範囲における検量線の求め方が不正確、直線性良くないためと推定
B	添付されている情報が不十分で、原因は不明
C	検量線の設定濃度が不適切（0、0.2、2.0、5.0μg/l）と推定
D	設定濃度付近での分析精度が不十分（ばらつきが大きい）と推定
E	検量線の設定濃度が不適切及び点数不足（0、10、1000μg/l）と推定
F	設定濃度付近での分析精度が不十分（検出下限程度での測定）と推定
G	エチルベンゼンと塩化アリルの結果を逆に記載

要因別の解析（揮発性有機物質）

外れ値等を棄却後の解析

- 分析機関区分
- 分析機関の国際的な認証の取得
- 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
- 室内測定精度（CV%）
- 室内測定回数
- 分析方法
- 試料量
- トラップ管充てん剤の種類
- 空試験と試料の指示値の比
- 分析方法別の定量方法
- サロゲートの使用
- 測定質量数
- 装置の型式
- イオン検出法
- 標準液調製時の温度
- 昨年度調査への参加

トラップ管充てん剤の種類に関する解析（揮発性有機物質）

外れ値等を棄却後の解析

（エチルベンゼン）

充てん剤	回答数	平均値 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV %
1.ﾃﾅｯｸｽ+活性炭+ｼﾘｶｹﾞﾙ	11	0.317	0.0332	10.5
2.ﾃﾅｯｸｽ	13	0.303	0.0484	16.0
3.その他	6	0.310	0.0778	25.1

注）精度に有意差：1と3

（塩化アリル）

1.ﾃﾅｯｸｽ+活性炭+ｼﾘｶｹﾞﾙ	8	1.04	0.155	14.9
2.ﾃﾅｯｸｽ	10	1.12	0.189	16.8
3.その他	4	1.08	0.0974	9.0

（塩化ビニル）

1.ﾃﾅｯｸｽ+活性炭+ｼﾘｶｹﾞﾙ	9	1.25	0.238	19.1
2.ﾃﾅｯｸｽ	6	1.47	0.376	25.5
3.その他	5	1.64	0.338	20.6

注）偏り（平均値の差）：1と3

分析方法別の定量方法に関する解析（揮発性有機物質）

外れ値等を棄却後の解析

（エチルベンゼン）

定量方法	回答数	平均値 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV %
ﾍｯﾄﾞｽﾍﾟｰｽ-ＧＣ／ＭＳ				
1.絶対検量線	8	0.281	0.0637	22.7
2.標準添加	0	-	-	-
3.内標準	52	0.302	0.0550	18.2
ﾊﾟｰｼﾞﾄﾗｯﾌﾟ-ＧＣ／ＭＳ				
1.絶対検量線	6	0.265	0.0455	17.2
2.標準添加	1	0.370	-	-
3.内標準	24	0.315	0.0474	15.0

注1）偏り（平均値の差）：ﾊﾟｰｼﾞﾄﾗｯﾌﾟ-ＧＣ／ＭＳの1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。

分析方法別の定量方法に関する解析（揮発性有機物質）

外れ値等を棄却後の解析

（塩化アリル）

定量方法	回答数	平均値 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV %
ﾍｯﾄﾞｽﾍﾟｰｽ-ＧＣ／ＭＳ				
1.絶対検量線	3	0.816	0.354	43.1
2.標準添加	0	-	-	-
3.内標準	45	1.03	0.207	20.1
ﾊﾟｰｼﾞﾄﾗｯﾌﾟ-ＧＣ／ＭＳ				
1.絶対検量線	7	1.04	0.174	16.8
2.標準添加	1	1.27	-	-
3.内標準	16	1.08	0.172	15.9

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％）。

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。

分析方法別の定量方法に関する解析（揮発性有機物質）

外れ値等を棄却後の解析

（塩化ビニル）

定量方法	回答数	平均値 (μg/l)	室間精度 S.D.	室間精度 CV %
ﾍｯﾄﾞｽﾍﾟｰｽ-ＧＣ／ＭＳ				
1.絶対検量線	5	1.15	0.667	58.0
2.標準添加	0	-	-	-
3.内標準	42	1.34	0.357	26.7
ﾊﾟｰｼﾞﾄﾗｯﾌﾟ-ＧＣ／ＭＳ				
1.絶対検量線	5	1.40	0.376	26.9
2.標準添加	1	1.23	-	-
3.内標準	16	1.43	0.372	25.9

注1）精度の違い：ﾍｯﾄﾞｽﾍﾟｰｽ-ＧＣ／ＭＳの1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。

Ｈ１３調査への参加の有無（揮発性有機物質）

外れ値等を棄却後の解析

（例示：エチルベンゼン）

Ｈ１３調査への参加・回答の有無	回答数	平均値 (μg/l)	室間精度	
			S.D.	CV %
1.参加・回答する	61	0.296	0.0577	19.5
2.参加・回答していない	30	0.314	0.0448	14.3

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

過去の結果との比較（揮発性有機物質）

年度	棄却後の平均値（μｇ／ｌ）	設定値に対する割合(%)	棄却後の室間のばらつき(%)
（エチルベンゼン）			
１３	０．３６７	９１．８	２８．４
１４	０．３０２	９１．５	１８．０
（塩化アリル）			
１３	１．３８	９２．０	３１．５
１４	１．０３	７３．６	１９．８
（塩化ビニル）			
１３	１．６３	８１．５	３８．４
１４	１．３５	７５．０	２８．４

代表的な分析実施上の留意点等（揮発性有機物質）

「試験溶液の調製について」

・揮散に注意し、作業を迅速に実施

・希釈に使用する器具、希釈水は冷却して使用

・ミネラルウォーターの使用

・試薬、雰囲気等からの汚染が起こらないよう注意

・撹拌は最小限とする

・室内の温度を一定にする

「測定操作について」

・ＧＣ／ＭＳの感度、安定性に留意

「分析全般について」

・揮散に注意し、迅速に操作

・希釈に使用する器具、希釈水は冷却して使用

・試薬、雰囲気等からの汚染が起こらないよう注意