

平成15年度環境測定分析統一精度管理調査 結果説明会

底質試料

(内分泌攪乱作用が疑われる物質の分析)

平成16年7月14日	仙台
平成16年7月20日	東京
平成16年7月26日	大阪
平成16年8月 4日	岡山
平成16年8月 9日	福岡

試料

- ・高等精度管理調査
- ・分析対象項目
内分泌攪乱作用が疑われる物質
フタル酸ジエチルヘキシル
- ・共通試料3
底質(海域)
50 において乾燥、夾雑物を除去
100メッシュのふるいを通過した部分
混合・均質化
50mlのガラス製の瓶に分注
(内側にアルミニウムを張った栓)

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)

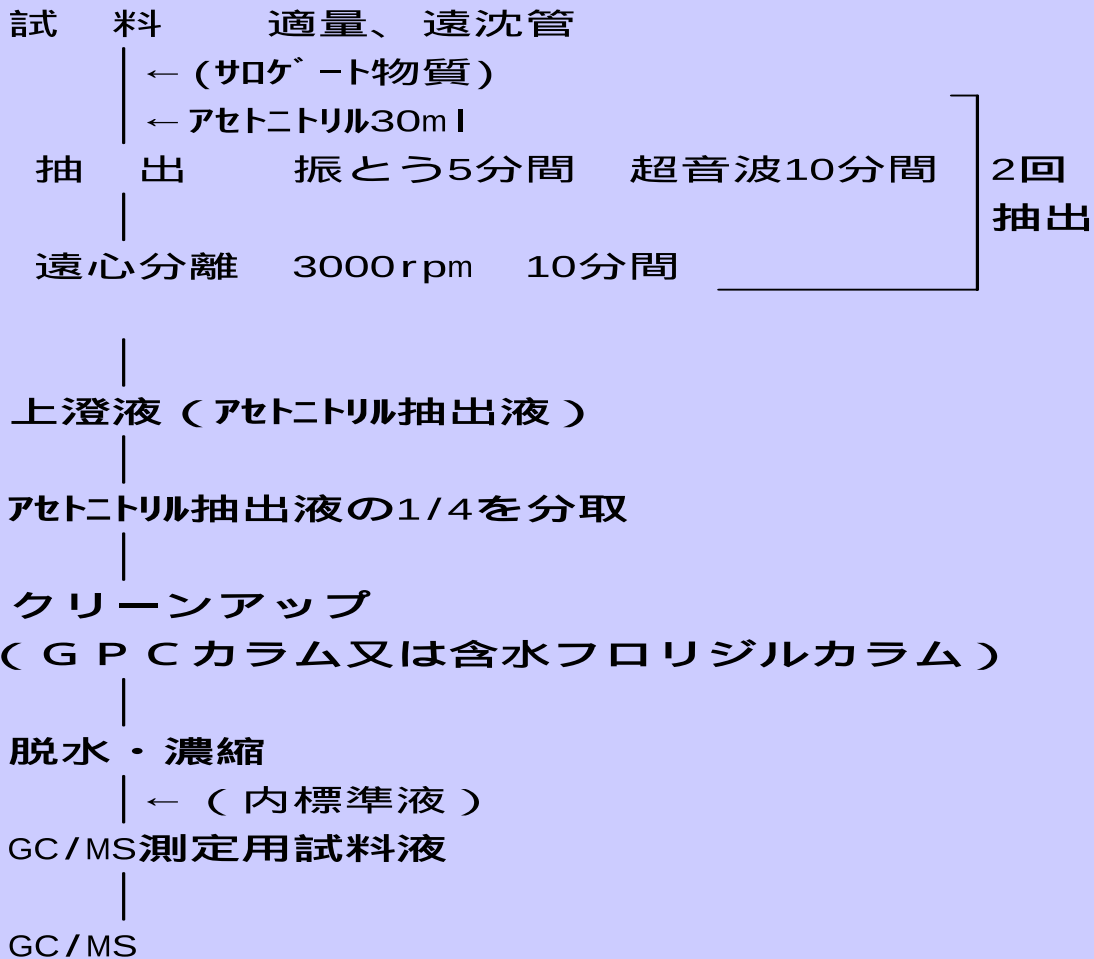
共通試料3(底質試料)に関する分析方法の概要

分析方法	フタル酸ジエチル
溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー質量分析法	○

注) ○: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル

分析方法(推奨方法)

(1) 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法



回答数等

外れ値等により棄却した回答数（底質試料）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率
		N D等	Grubbs	計	
フタル酸ジエチル	88	1	2	3	3.4(2.3)

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

棄却限界値（底質試料）

分析項目	Grubbsの方法		（参考） 外れ値棄却 後の平均値
	下限値	上限値	
フタル酸ジ・エチルヘキシル	0	24.3	10.4

注）単位は「 $\mu\text{g/g}$ 」である。

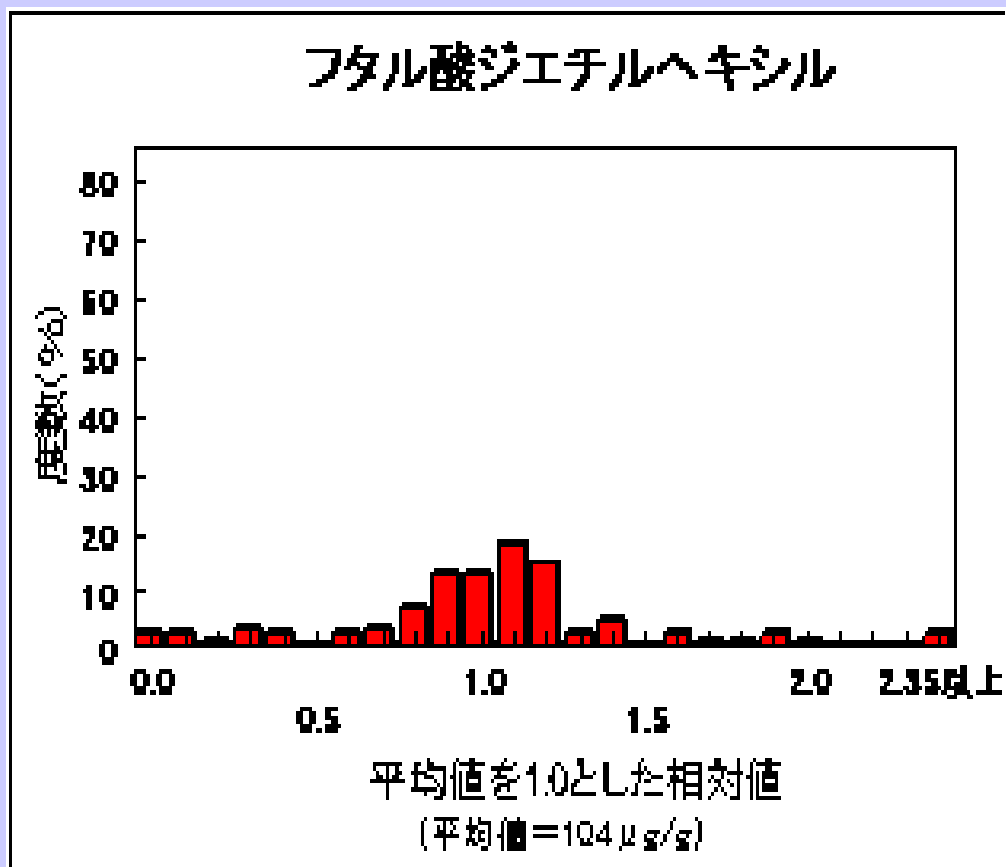
室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/g}$)	最大値 ($\mu\text{g/g}$)	中央値 ($\mu\text{g/g}$)
				S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %			
フタル酸ジイソ ヘキシル	前	87	11.2	6.92	61.9	0.0624	57.3	11.0
	後	85	10.4	4.17	40.2	0.0624	21.3	10.9

注）*：「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



分析方法別回答数

分析方法	回答数	棄却された回答数		
		N D等	Grubbs	計
1. 溶媒抽出- G C / M S	88	1	2	3
2. その他	0	0	0	0
合計	88	1	2	3

外れ値等の原因

機 関	分析値	添付資料等から推測できる誤差要因	アンケート調査での当該機関の 誤差要因に関する回答
A	N D	検出下限が高い。空試験の指示値が試料の指示値よりも高く、現状の実験環境ではフタル酸エステル類の分析は不可能である。濃縮方法としてSPMEを採用しているが、フタル酸エステルの分析に適当かどうか検討が足りないのではないかな。	標準的な分析法に依らず、SPME抽出を使用した。期限に間に合わせるよう、手早く測定を終わらせた。
B	Grubbs (大きな 値)	計算ミスではないか。サロゲートの添加量が $2\mu\text{g}$ とあるので、抽出液を4分割すれば測定溶液中の濃度は $0.5\mu\text{g/ml}$ となるはずであるが、 $1\mu\text{g/ml}$ として計算している。よって、報告値の半分の値となる。	ガラス器具の洗浄が不足して汚染が生じたと考えられる。
C	Grubbs (大きな 値)	計算ミスではないか。内標を添加してから4倍に希釈しているので、DEHPと内標の面積比と濃度比の関係は不変である。よって、計算式で希釈倍数をかける必要はない。したがって、報告値の4分の1の値となる。	回答なし

外れ値等の原因

機 関	分析値	添付資料等から推測できる誤差要因	アンケート調査での当該機関の 誤差要因に関する回答
D	(小 さ な 値)	送付資料を検討したが、計算ミスなどはなく 原因は不明である。ただ、空試験値が高く、 実験条件の設定に問題がある可能性がある。	サロゲート添加の順序が適切でなかつ た。アセトニトリルからヘキサンへの 抽出がうまくいかなかった可能性もあ る。
E	(小 さ な 値)	送付資料を検討したが、試料や空試験値の指 示値についての記述がなく、原因は不明であ る。	アセトニトリルでの抽出が不十分であ った。
F	(小 さ な 値)	送付資料を検討したが、計算ミスなどはなく 原因は不明である。ただし、空試験値が高い、 試料採取量が15gと多い、GCのクロマトグラ ムが汚い(感度不足?)など、分析条件の設定 に問題がある可能性がある。	フロリジルカラムクロマトの操作が不 適当であった。
G	(小 さ な 値)	送付資料を検討したが、計算ミスなどはなく 原因は不明である。ただし、GC条件が一般的 でない(カラム長、液相、昇温速度、注入口 温度)など、分析条件の設定に問題がある可 能性がある。	濃度が高かったため希釈したが、記録 せず計算に含めなかった。

注) 外れ値でない小さな値(4回答)

要因別の解析

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響のあった要因

- ・分析機関区分
- ・分析機関の国際的な認証等の取得
- ・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
- ・室内測定回数
- ・試料量
- ・溶媒抽出の方法：抽出方法、溶媒の種類
- ・クリーンアップの方法
- ・測定用試料液の調製方法
- ・GC / MSイオン検出法
- ・分析方法別の定量方法
- ・測定質量数
- ・サロゲート物質の使用
- ・室内測定精度(CV%)
- ・分析方法
- ・濃縮方法
- ・GC / MS装置の型式
- ・GC / MSへの注入量
- ・標準原液
- ・空試験と試料の指示値の比

室内測定精度に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

C V (%)	回答 数	平均値 (μ g/g)	室間精度	
			S.D. (μ g/g)	CV %
1. 2未満	12	11.2	1.34	12.1
2. 2以上 5未満	10	10.7	2.31	21.5
3. 5以上10未満	6	11.4	4.36	38.3
4. 10以上	2	16.5	-	-

注) 精度の違い : 1と3

室内測定回数に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

室内測定回数	回答数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. 1	26	9.27	4.86	52.4
2. 2	27	10.5	4.48	42.7
3. 3	24	11.1	3.17	28.5
4. 4	2	13.2	-	-
5. 5	1	16.2	-	-
6. 6以上	3	10.9	0.557	5.1

注) 精度の違い: 1と3、1と6、2と6、3と6

試料量及び測定用試料液 の調製方法に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

試料量 (g)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. 1g 未満	13	11.1	3.25	29.2
2. 1~2g	26	10.5	4.02	38.4
3. 2~5g	23	11.3	4.21	37.4
4. 5~10g	16	9.30	3.92	42.2
5. 10g 超える	7	8.40	6.33	75.3

注) 精度の違い: 1と5

試料液1ml中の 試料g数	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. 0.1未満	27	11.2	3.39	30.2
2. 0.1~0.5	31	10.8	3.64	33.7
3. 0.5~1	11	11.9	3.37	28.4
4. 1~5	14	6.58	4.45	67.6
5. 5を超える	1	19.9	-	-

注) 偏り (平均値の差): 1と4、2と4、3と4

クリーンアップの方法に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

クリーンアップ の方法	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. G P C	12	10.9	0.766	7.0
2. 含水フロリジル	42	9.85	4.08	41.4
3. シリカゲル	2	10.1	-	-
4. その他	1	8.87	-	-
5. 1～4の複数	3	8.97	9.69	108.1
6. 実施しない	25	11.3	4.73	41.8

注) 精度の違い: 1と2、1と5、1と6、2と5

定量方法に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

定量方法	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
溶媒抽出 - G C / M S				
1. 絶対検量線	7	13.1	6.56	50.3
2. 標準添加	1	16.2	-	-
3. 内標準	75	10.0	3.87	38.6

注) 精度の違い: 1と3

空試験と試料の指示値に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

指示値の比 (空試験 / 試料)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. 0.05未満	44	10.9	3.31	30.5
2. 0.05以上0.1未満	11	12.0	3.44	28.7
3. 0.1 以上0.2未満	10	10.4	4.46	42.8
4. 0.2 以上	11	6.12	4.32	70.6

注) 偏り (平均値の差) : 1と2、1と4、2と4

注) 精度の違い : 1と4、2と4、3と4

サロゲート物質に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

サロゲート物質	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. 使用する	62	10.4	3.22	31.1
2. 使用しない	22	10.5	6.28	60.0

注) 精度の違い: 1と2

(サロゲート物質の添加量)

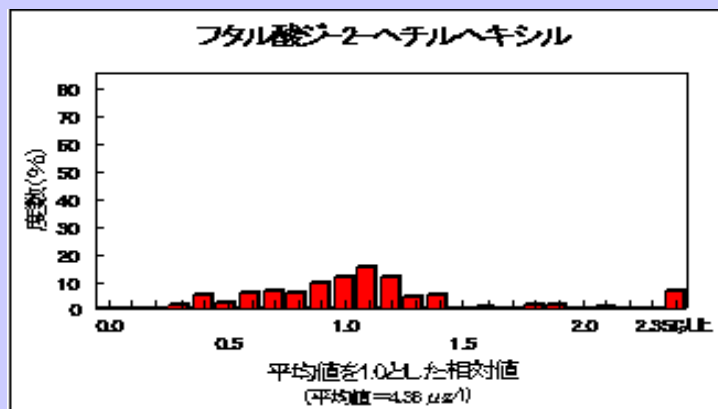
サロゲート物質の添加量 (ng)	機関数	平均値($\mu\text{g/g}$)	SD	CV %
1000 より小	20	9.22	4.35	47.2
1000 以上 2000 以下	18	10.2	2.22	21.9
2000 より大	22	11.2	2.45	21.8

過去の結果との比較

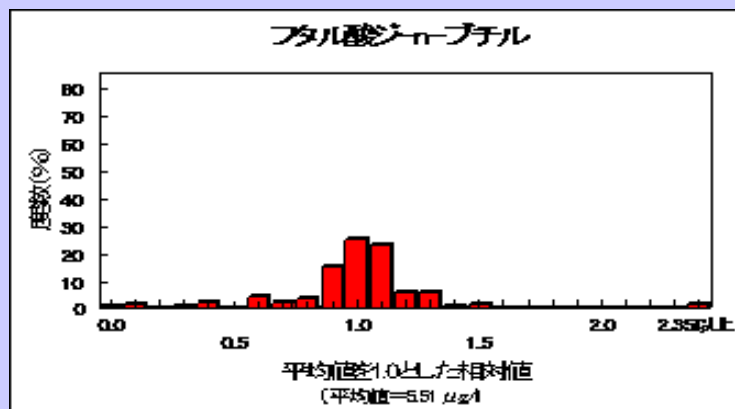
項目等	機関数	平均値	SD	CV%	% 設定値
フタル酸ジエチルヘキシル (平成11年度、模擬水質)	107	4.38 ($\mu\text{g/l}$)	1.52	34.7	87.6
フタル酸ジ-n-ブチル (平成13年度、模擬水質)	103	5.51 ($\mu\text{g/l}$)	1.18	21.5	91.8
フタル酸ジ-n-ブチル (平成14年度、模擬水質)	66	5.10 ($\mu\text{g/l}$)	0.676	13.2	92.7
フタル酸ジエチルヘキシル (平成15年度、海域底質)	85	10.4 ($\mu\text{g/g}$)	4.17	40.2	実試料の ためなし

過去の結果との比較

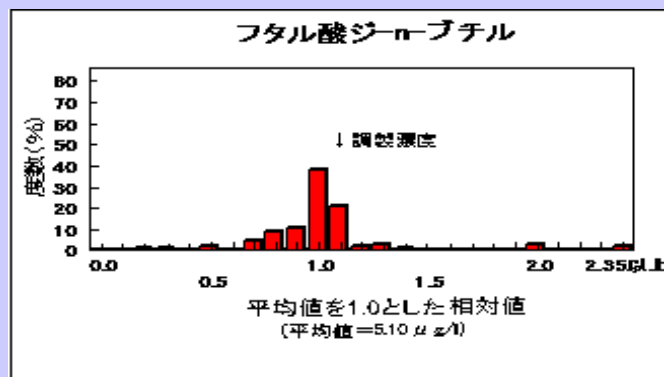
(フタル酸エステル類)



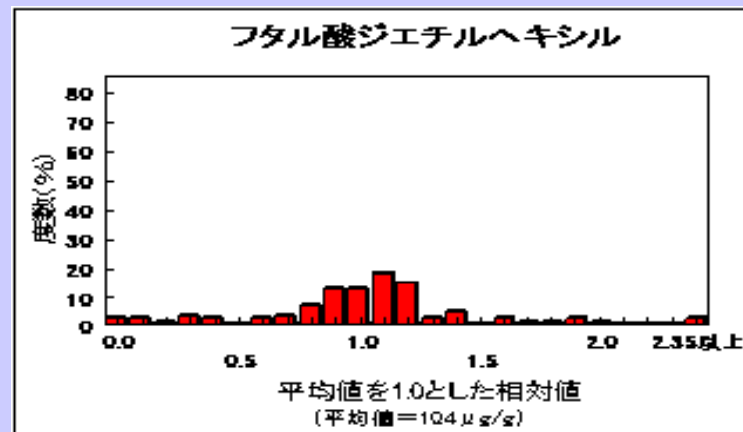
1 1 年度水質



1 3 年度 水質



1 4 年度水質



1 5 年度底質

代表的な分析実施上の留意点等

- ・汚染を防ぐために使用器具は、洗浄、加熱・乾燥(200℃で2時間以上)後に使用
 - ・汚染に注意
 - ・汚染を防ぐために試薬は洗浄
 - ・フタル酸分析用試薬の使用等、使用溶媒に注意
 - ・汚染を防ぐために試薬は開封後すぐに使用
 - ・操作が煩雑で汚染の機会が多いため、空試験値がかなり大きくなった
 - ・クリーンアップ操作における空試験の低減に注意
-
- ・試料の濃度が通常の測定範囲より高すぎ
 - ・おおよその試料の採取量を示して欲しい