

平成16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

(ワタル酸ジエチルヘキシルの分析)

平成17年 7月 5日	広島
平成17年 7月 12日	福岡
平成17年 7月 21日	仙台
平成17年 7月 26日	大阪
平成17年 8月 1日	東京

試料

- 高等精度管理調査

追跡調査 (昨年度に続いて調査)

- 分析対象項目

フタル酸ジエチルヘキシル

- 共通試料 3

底質 (海域)

50°C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	フタル酸ジエチルキシル
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	○

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)

追跡調査の内容

- 試料は乾泥であり、試料の量り取り量は4g程度以下とする (注)。
- クリーンアップ操作は必ず行う。

(注) 暫定マニュアルでは、試料の量り取り量を湿泥で20gとしており、含水率を80%と想定すると、湿泥20gは乾泥4gに相当

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の例

試料 適量 (4 g 程度遠心管)

←(サロゲート物質)

←アセトニトリル30ml

抽出 振とう5分間 超音波10分間

2回
抽出

遠心分離 3000rpm 10分間

上澄液 (アセトニトリル抽出液)

アセトニトリル抽出液の1/4を分取

クリーンアップ

(GPCカラム又は含水フロリジルカラム)

脱水・濃縮

← (内標準液)

GC/MS測定用試料液

GC/MS

回答数等

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
		ND等	Grubbs	計	
フタル酸ジエチルヘキシル	85	0	2	2	2.4(2.4)

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

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	13.4	6.43

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

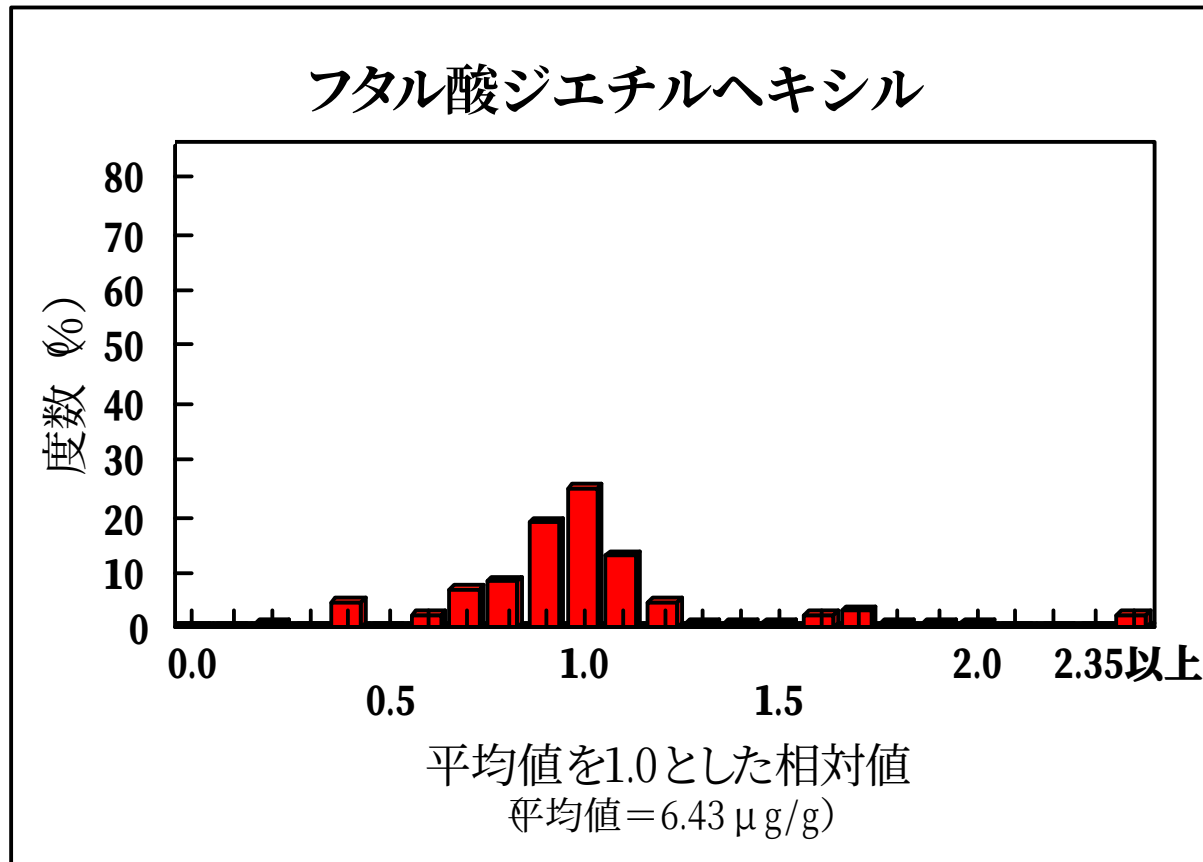
分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/g}$)	最大値 ($\mu\text{g/g}$)	中央値 ($\mu\text{g/g}$)
				S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %			
フタル酸ジエチル ヘキシル	前後	85	6.74	2.92	43.4	1.10	23.0	6.25
		83	6.43	2.10	32.6	1.10	12.6	6.25
フタル酸ジエチル ヘキシル **	前後	83	6.76	2.95	43.7	1.10	23.0	6.25
		81	6.44	2.11	32.8	1.10	12.6	6.25

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) **:以下に示す「追跡調査」とおりでないもの（2回答）を含まない。

- ・試料は乾泥であるが、試料のはかり取り量が4 g程度以下でない（5 gを超える1回答）。
- ・クリーンアップ操作を行っていない（1回答）。

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		
			小さな値	大きな値	計
1.溶媒抽出-G C／MS	85	0	0	2	2
2.その他	0	-	-	-	-
合計	85	0	0	2	2

外れ値等の原因

機 関	外れ値	アンケート調査での当該機関の誤差 要因に関する回答	添付資料等から推測できる誤差要因
A	Grubbs (大きい 値)	ガラス器具、器材等の洗浄が不十分 であった。分析操作に不慣れであっ たため、操作の段階においても、汚 染があったと予測できる。	送付資料から濃度を計算したところ 報告値と大差はなかった。GC/MS測 定以降の問題とは考えられず、試料 調製時のミスとも考えられるが、原 因は不明である。
B	Grubbs (大きい 値)	器具の洗浄不足による汚染が考えら れる。特にGC/MS測定試験液用バイ アルビンでの汚染、またオートサン プラーを使用したことにより、GC/M S測定まで時間を要し、長時間室内 に放置されたため汚染が増大したと 考えられる。	送付資料から濃度を計算したところ 報告値と大差はなかった。GC/MS測 定以降の問題とは考えられず、試料 調製時のミスとも考えられるが、原 因は不明である。

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

試料と標準液の最高濃度の指示値の比

・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

・サロゲート物質の使用

分析者の経験に関する解析 (昨年度分析の試料数)

外れ値等を棄却後の解析

試料数	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. 50未満	67	6.45	2.28	35.3
2. 50以上100未満	5	5.61	0.658	11.7
3. 100以上500未満	11	6.66	1.08	16.2
4. 500以上	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、1と3

分析に要した日数に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

日数	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. 1日	9	7.24	3.21	44.4
2. 2～5日	56	6.34	2.11	33.2
3. 6～10日	13	6.43	1.44	22.4
4. 11日以上	5	5.99	0.631	10.5

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3、1と4、2と4

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 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. 2未満	9	7.45	2.01	27.0
2. 2以上 5未満	17	6.89	1.94	28.1
3. 5以上10未満	6	6.04	0.685	11.4
4. 10以上	4	5.76	2.06	35.8

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3、2と3、3と4

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	18	5.66	2.07	36.6
2. 2	29	6.48	2.34	36.1
3. 3	24	6.79	1.98	29.1
4. 4	6	6.10	0.611	10.0
5. 5	5	7.44	2.37	31.8
6. 6以上	1	6.66	-	-

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4、2と4、3と4、4と5

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. 1以下	11	5.66	2.60	46.0
2. 1~ 2	19	6.95	1.91	27.5
3. 2~ 5	46	6.54	2.05	31.4
4. 5~10	7	5.50	1.78	32.4
5. 10超える	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 %)。

外れ値等を棄却後の解析

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以下	25	6.36	1.72	27.1
2. 0.1~0.5	29	6.85	2.79	40.7
3. 0.5~1	14	5.94	1.93	32.5
4. 1~5	13	6.15	1.01	16.5
5. 5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 (両側危険率 5 %)。

精度 : 1と2、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	10	7.27	1.79	24.6
2. 含水フロリジル	68	6.43	2.08	32.3
3. シリカゲル	3	4.06	2.57	63.3
4. 1～3の複数	1	4.38	-	-
5. 実施しない	1	6.90	-	-

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（両側危険率5%）。

平均値：1と3

濃縮方法に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

濃縮方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1.窒素吹き付け	18	6.61	1.76	26.7
2.ロータリーエバポレーター	16	6.49	1.20	18.6
3. K D	0	-	-	-
4. 上記1&2	46	6.34	2.48	39.0
5. 上記1&3	1	5.22	-	-
6. 上記2&3	0	-	-	-
7. 実施しない	2	6.83	-	-

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

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	10	7.42	3.23	43.5
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	72	6.30	1.90	30.1

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 3

サロゲート物質に関する解析

外れ値等を棄却後の解析：サロゲート物質の使用

サロゲート物質	数	回答	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
				S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1.使用する	64	6.26	1.82	29.1	
2.使用しない	18	6.90	2.87	41.6	

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

サロゲート物質の添加量

サロゲート添加量 (ng)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	SD	CV (%)
1000より小	28	5.82	1.87	32.1
1000より大	36	6.60	1.74	26.3

高度解析 (方法)

解析対象データの抽出

目的変数

説明変数

特定指標（説明変数）の設定

標準値の設定

標準的な分析手順の設定

特徴指標の絞り込み

誤差要因の特定

標準的な分析手順の設定

誤差要因の特定（分散分析等）

評価・分析方法の問題点

・分析上の留意点

等

高度解析の概念図（フタル酸ジエチルヘキシル）

高度解析 (方法)

•目的変数
分析結果

説明変数 (特定指標の絞り込み)

特定指標 (説明変数)の設定

分析操作の特徴を表現する指標 (特定指標)の設定
標準値の設定

ヒストグラム、特徴指標と分析結果の散布図等から
各特徴指標の標準値を設定し、
標準的な分析手順」を暫定的に設定

特徴指標の絞り込み

標準的な分析手順の結果」と
非標準な特定指標を含む手順の結果」の間で、
各特定指標ごとに平均値、分散の差の検定を行い、
特定指標を絞り込む

高度解析 方法)

標準的な分析手順の設定

絞り込まれた特定指標、分析方法の特徴を考慮して、
標準的な分析手順」を設定

誤差要因の特定

標準的な分析手順の結果」と 非標準な特定指標を含む手順の結果」
に分類し、
各特定指標ごとに平均値、分散の差の検定を行い、
絞り込まれた特定指標が分析結果に与える影響を調べる

高度解析 方法)

特定指標と標準値の設定

操作	項目	標準値	備考	標準以外の割合
分析条件	測定回数	1回～5回		1%
	分析日数	10日以内		7%
	分析方法	GC/MS	GC/MSのみ	0%
溶媒抽出	試料量	0.6g～5.5g		7%
	溶媒抽出：方法	振とう及び超音波	振とう及び超音波のみ	0%
	溶媒抽出：種類	アセトニトリル	ヘキサンの同時利用も含む	4%
	溶媒抽出：1回の溶媒量	15～30m l		6%
	溶媒抽出：抽出時間	振とう5分、超音波10分		17%
	溶媒抽出：抽出回数	2回		7%
クリーンアップ°	クリーンアップ° 割合	0.1～0.5		8%
	クリーンアップ°	GPCカラム、フロッジルのいずれか（併用あり）	シリカゲル標準外とした	6%
	濃縮方法	窒素吹き付け、ロータリーエバポレーター-のいずれか（併用あり）	KD使用のとき、標準外とした	4%
	定容量	1～20ml		10%

高度解析 方法)

特定指標と標準値の設定

操作	項目	標準値	備考	標準以外の割合	
GC/MS	MS 装置型式	四重極		8%	
	MS イオン検出法	SIM 法		8%	
	昇温回数	1～3 回以下		2%	
	昇温時間	10分～40分		5%	
	昇温平均速度	25℃/分未満		2%	
	キャリアガス：種類	ヘリウム	ヘリウムのみ		0%
	キャリアガス：流量	5ml/分未満		11%	
	注入：注入量	1 μl または 2 μl	すべて 1 μl または 2 μl		0%
	注入：温度	215～290℃		11%	
	注入：方式	スプリットレス		5%	
定量（検量線）	定量方法	内標準法		13%	
	標準原液：区分	購入		24%	
	質量数	149		0%	
	検出下限	0.01 μg～4 μg 以下		12%	
	検量線：点数	4以上		2%	
	検量線：最小	4ng 未満		5%	
	検量線：最大	50ng 以下		5%	
	試料指示値内分比率	0.0～1.0	空試験	指示値と最高濃度指示値の間での試料指示値の内分比率	14%
	サロゲート：使用の有無	有		23%	

高度解析 結果)

項目	偏り		ばらつき	
	平均値の差の検定		分散の違いの検定	
溶媒抽出 :種類	×	×	×	×
溶媒抽出 :1回の溶媒量	×	×	◎	◎
溶媒抽出 :抽出時間	×	×	◎	◎
溶媒抽出 :抽出回数	×	×	◎	◎
クリーンアップ方法	×	×	○	×
濃縮方法	×	×	×	×
MS装置型式	×	×	○	○
MSイオン検出法	×	×	◎	◎
注入 :方式	×	×	◎	×
定量方法	×	×	◎	×
質量数	×	×	×	—
試料指示値内分比率	×	○	◎	×
サロゲート:使用の有無	×	×	◎	◎

◎ :1%有意

○ :5%有意

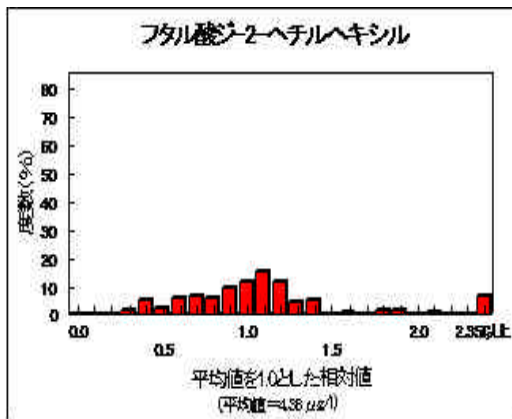
過去の結果との比較

(フタル酸エステル類)

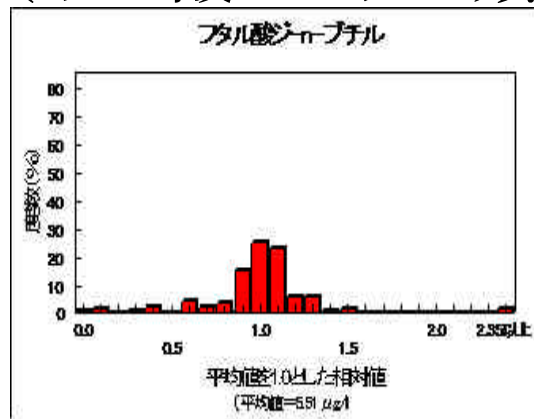
調査対象	試料形態	機関数	平均値	SD	CV%	%設定値
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (平成11年度)	模擬水質	107	4.38 ($\mu\text{g/l}$)	1.52	34.7	87.6
フタル酸ジ-n-ブチル (平成13年度)	模擬水質	103	5.51 ($\mu\text{g/l}$)	1.18	21.5	91.8
フタル酸ジ-n-ブチル (平成14年度)	模擬水質	66	5.10 ($\mu\text{g/l}$)	0.676	13.2	92.7
フタル酸ジエチルヘキシル (平成15年度)	実底質	85	10.4 ($\mu\text{g/g}$)	4.17	40.2	実試料の ためなし
フタル酸ジエチルヘキシル (平成16年度)	実底質	83	6.43 ($\mu\text{g/g}$)	2.10	32.6	実試料の ためなし

過去の結果との比較

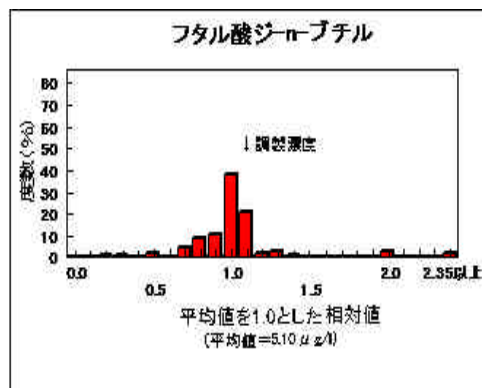
フタル酸エステル類)



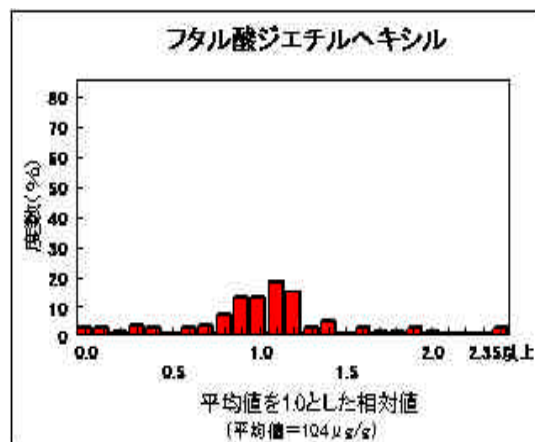
11 年度水質



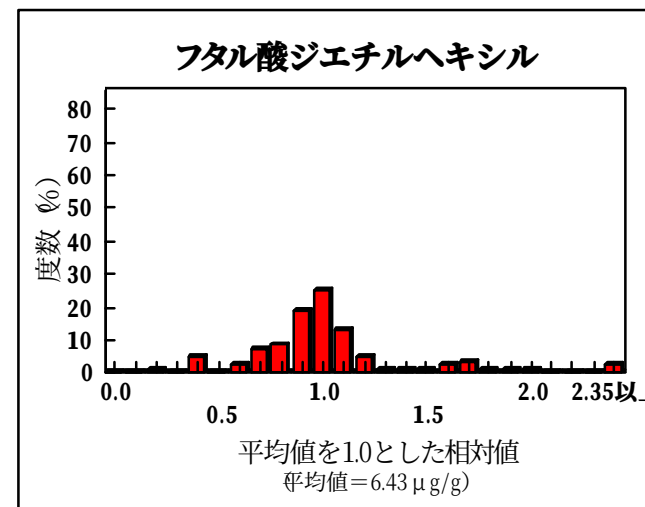
13 年度 水質



14 年度水質



15 年度底質



16年度底質

代表的な分析実施上の留意点等

参加機関の代表的なコメント

「汚染等」

- 器具、試薬等からの汚染に注意
- 空試験値の低減に留意
- 器具の洗浄、加熱・乾燥に留意
- 汚染に注意
- 試薬の洗浄、加熱に留意
- 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

「測定」

- サロゲート法で測定