

平成16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

(芳香族化合物の分析)

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

分析対象項目

芳香族化合物

(ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン)

•共通試料 5

エタノール溶液として配布

参加機関において水で1000倍に希釈後分析

調製濃度 ベンゾ(a)ピレン :0.33 μ g/l

(設定値) ベンゾフェノン :0.25 μ g/l

4-ニトロトルエン :0.46 μ g/l

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5（模擬水質試料）に関する分析方法の概要

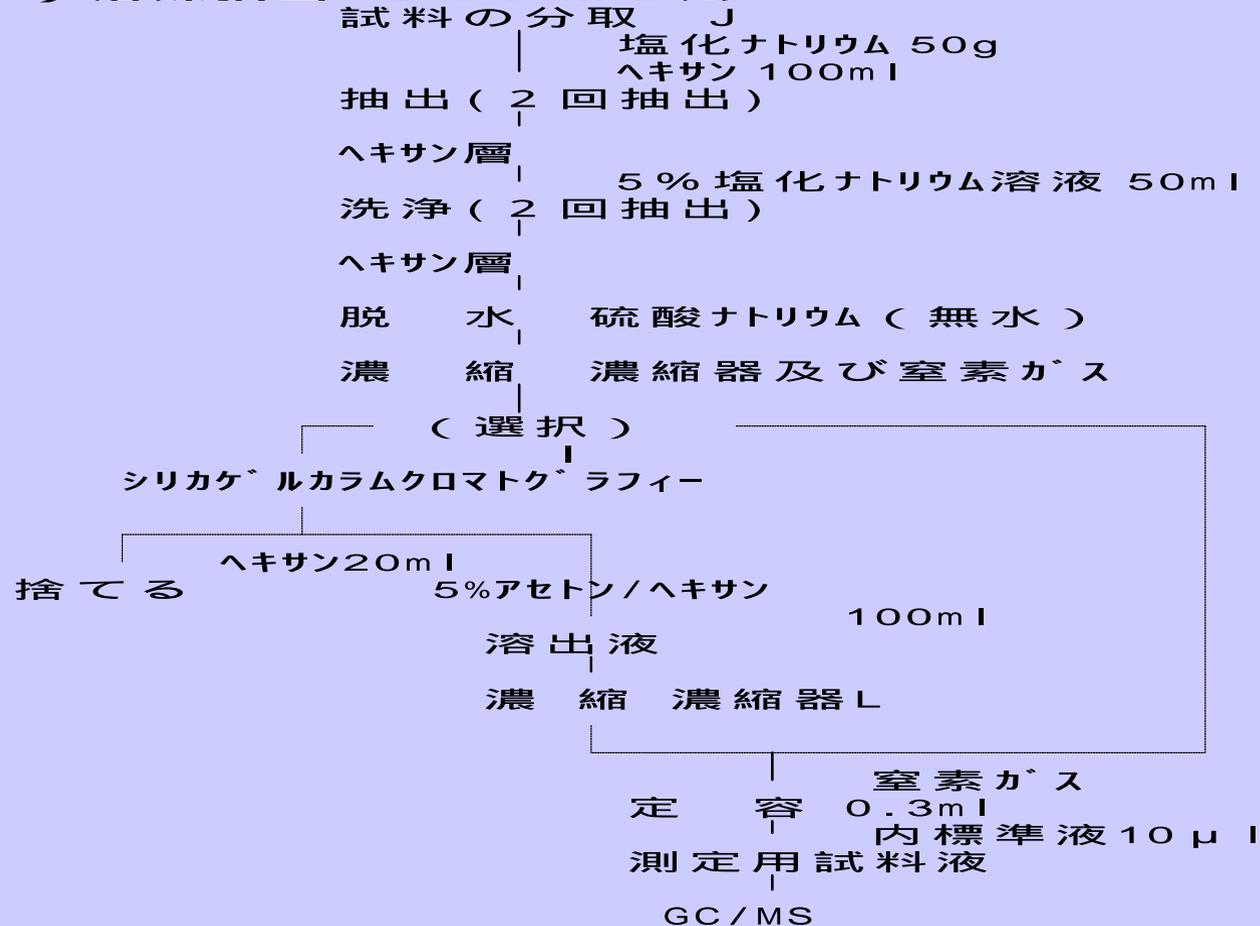
分析方法	芳香族化合物
溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー質量分析法	
高速液体クロマトグラフィー法	

- 注1) : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル
: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルには規定されていない

分析方法 (推奨方法)

水質試料中の「芳香族化合物」の分析フロー例

(1) 溶媒抽出 - GC / MS 法



(2) 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)

溶媒抽出 - HPLC 法

上記 GC / MS を参考として分析する

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 %
		N D等	Grubbs	計	
ベンゾ (a)ピレン	88	0	5	5	5.7(5.7)
ベンゾフルアン	84	0	6	6	7.1(7.1)
4-ニトロルン	77	0	2	2	2.6(2.6)

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	(参考) 調製濃度 (設定値)
	下限値	上限値		
ベンゾ(a)ピレン	0.162	0.472	0.317	0.33
ベンゾフェノン	0.125	0.337	0.231	0.25
4-ニトロルン	0	0.899	0.431	0.46

注) 単位は「 $\mu\text{g/l}$ 」である。

空間精度等

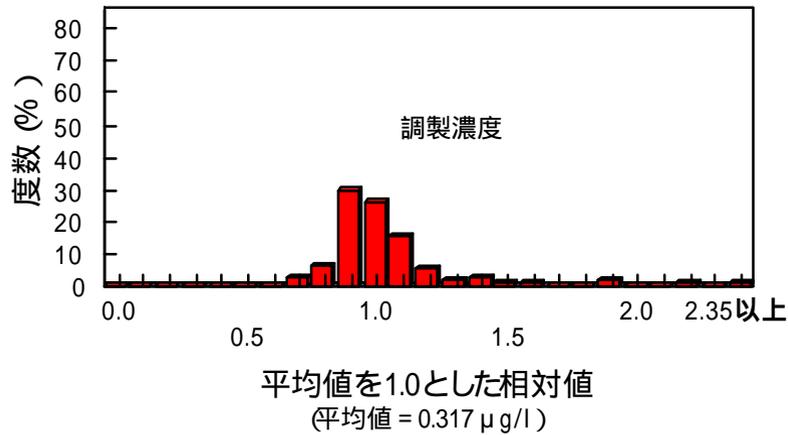
外れ値棄却前後の平均値及び精度等

分析項目	棄却 *	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	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 %				
ベンゾ (a)ピレン	前	88	5.21	45.8	878.6	0.210	430	0.308	0.33
	後	83	0.317	0.0463	14.6	0.210	0.467	0.307	
ベンゾフル ロン	前	84	3.28	27.9	851.2	0.0192	256	0.230	0.25
	後	78	0.231	0.0318	13.8	0.162	0.303	0.230	
4-ニトロ ベンゼン	前	77	4.52	35.8	792.0	0.0231	315	0.425	0.46
	後	75	0.431	0.143	33.1	0.0231	0.850	0.424	

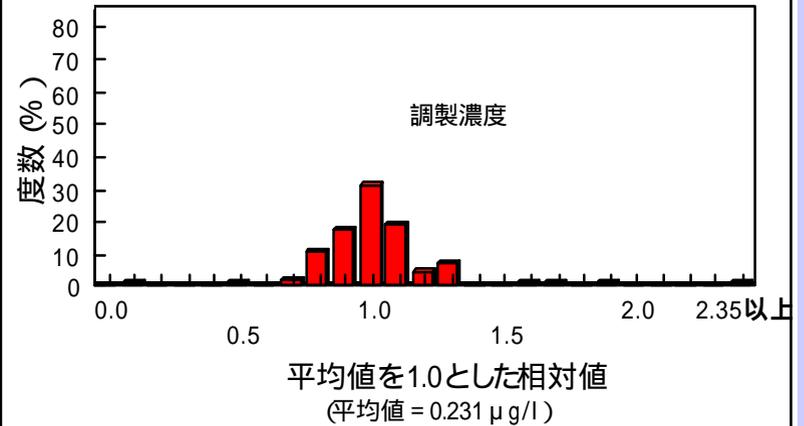
注) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

ヒストグラム

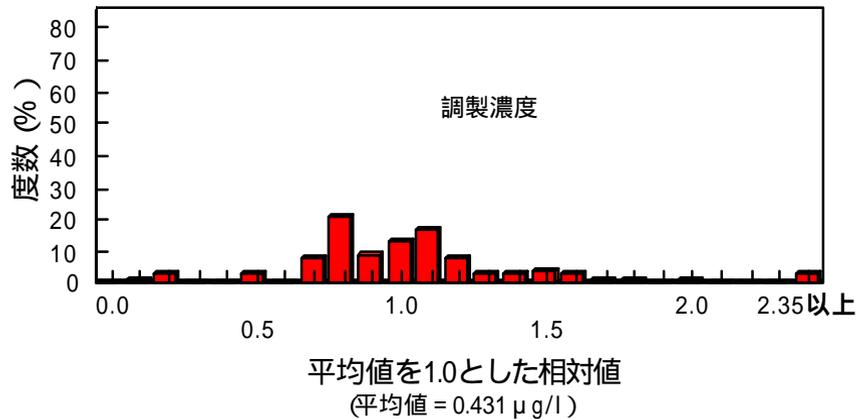
ベンゾ(a)ピレン



ベンゾフェノン



4-ニトロトルエン



分析方法別回答数 (ベンゾ(a)ピレン)

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 / M S	86	0	0	5	5
2. 溶媒抽出 - H P L C	2	0	0	0	0
3. その他	0	-	-	-	-
合計	88	0	0	5	5

外れ値等の原因 (ベンゾ(a)ピレン)

機関	外れ値要因	アンケート調査での当該機関の誤差に関する回答	添付資料等から推測できる誤差要因
A	Grubbs (大きい値)	サロゲート分析を行い、3回のうち1回がきわめて低値であったが、データとして採用して平均したために回収率が大幅にずれた。解析の未熟により面積計算が正確でなかった。	送付資料から濃度を計算したところ、ベンゾピレンでは0.375 µg/lと設定値に近い値となった。ミスである可能性が高い。
B	Grubbs (大きい値)	回答なし	送付資料から濃度を計算したところ、報告値とほぼ同じであった。いずれの化合物も分析値は設定値よりも高く、分析試料又は検量線溶液の調製ミスではないかと考えられる。
C	Grubbs (大きい値)	ベンゾ(a)ピレンと4-ニトロトルエンの結果を入れ替えて報告(記載)してした。	送付されたチャートでは、4-ニトロトルエンの濃度とベンゾ(a)ピレンの濃度が入れ替わっていた。報告書に転記する際の間違いと考えられる。
D	Grubbs (大きい値)	分析者が前処理操作の空き時間に喫煙していた。クリーンアップ等の操作を省略した。	送付試料から濃度を計算したところ、報告値とほぼ同じであった。ベンゾ(a)ピレンで高値、比較的沸点の低い4-ニトロトルエンやベンゾフェノンで低値を示したことから、全体としては分析試料の調製ミスが原因であると考えられるが、ベンゾ(a)ピレンについては実験環境からの汚染も考えられる。
E	Grubbs (大きい値)	回答なし	3物質の報告値はいずれも設定値より3桁程度高くなっている。試料調製の際の希釈倍率を間違えたか、濃度を µg/l で報告すべきところを ng/l で報告した等の理由によると考えられる。

要因別の解析 (ベンゾ(a)ピレン)

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)
- サロゲート物質の使用 (GC / MS)
- 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)

分析に要した日数に関する解析 (ベンゾ(a)ピレン)

日数	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 1日	12	0.341	0.0515	15.1
2. 2~5日	48	0.310	0.0429	13.8
3. 6~10日	13	0.329	0.0600	18.3
4. 11日以上	10	0.306	0.0235	7.7

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
(両側危険率 5%)。

平均値 : 1と2

精度 : 1と4、3と4

抽出溶媒の種類に関する解析 (ベンゾ(a)ピレン)

抽出溶媒の種類に関する解析 (ベンゾ(a)ピレン)

溶媒	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1.ヘキサン	80	0.316	0.0447	14.1
2.その他	3	0.343	0.0892	26.0

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 (両側危険率5%)。

精度: 1と2

注2) 「その他」の溶媒は、ジクロロメタンである。

クリーンアップの方法に関する解析 (ベンゾ(a)ピレン)

クリーンアップの方法に関する解析 (ベンゾ(a)ピレン)

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	12	0.312	0.0297	9.5
2. フロリジル	1	0.231	-	-
3. メガボンド	0	-	-	-
4. 実施しない	70	0.319	0.0479	15.0

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%)。

GC / MS装置の型式に関する解析 (ベンゾ(a)ピレン)

GC / MS装置の型式に関する解析 (ベンゾ(a)ピレン)

装置の型式	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 単収束	1	0.354	-	-
2. 二重収束	5	0.314	0.00706	2.2
3. 四重極	69	0.318	0.0495	15.5
4. ｲﾝﾄﾗｯﾌﾟ	6	0.309	0.0366	11.8
5. 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: 2と3、2と4

分析方法別回答数 (ベンゾフェノン)

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 - GC / MS	84	0	2	4	6
2. その他	0	-	-	-	-
合計	84	0	2	4	6

外れ値等の原因 (ベンゾフェノン)

機関	外れ値要因に関する回答	アンケート調査での当該機関の誤差添付資料等から推測できる誤差要因
A	Grubbs サロゲート分析を行い、3回のうち1回(大きい値)がきわめて低値であったが、データとして採用して平均したために回収率が大幅にずれた。解析の未熟により面積計算が正確でなかった。	資料から濃度を計算したところ、ベンゾフェノンでは0.261 µg/lと設定値に近い値となった。計算ミスである可能性が高い。
B	Grubbs 回答なし(大きい値)	送付資料から濃度を計算したところ、報告値とほぼ同じであった。いずれの化合物も分析値は設定値よりも高く、分析試料又は検量線溶液の調製ミスではないかと考えられるが、明確でない。
C	Grubbs 対象物質の回収ができていない。(小さい値) リーンアップ等の操作を省略した。	送付試料から濃度を計算したところ、報告値とほぼ同じであった。ベンゾ(a)ピレンで高値、比較的沸点の低い4-ニトロトルエンやベンゾフェノンで低値を示したことから、全体としては分析試料の調製ミスが原因であると考えられるが、ベンゾフェノンについては濃縮時の揮散も考えられるが、明確でない。
D	Grubbs クロマトグラムのピーク形状の異常(小さい値) による。	標準ベンゾフェノンのピークは割れていないが、未知試料のピークは割れており、その一部を積分して定量値を出しているため、分析値が小さくなったと考えられる。
E	Grubbs 微量分析の経験が1.5か月程度の研修中の者が、新人教育の一環として参加した。3回のばらつきが大きかった。	送付資料から濃度を計算したところ、報告値と同程度の値となった。いずれの物質も報告値は設定値よりも高く、分析試料の調製ミスとも考えられるが、明確ではない。
F	Grubbs 回答なし(大きい値)	3物質の報告値はいずれも設定値より3桁程度高くなっている。試料調製の際の希釈倍率を間違えたか、濃度を µg/l で報告すべきところを ng/l で報告した等の理由によると思われる。

要因別の解析 (ベンゾフェノン)

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)
- サロゲート物質の使用 (GC / MS)
- 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)

GC / MS装置の型式に関する解析 (ベンゾフェノン)

装置の型式	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 単収束	1	0.248	-	-
2. 二重収束	5	0.232	0.0219	9.4
3. 四重極	67	0.229	0.0315	13.7
4. イオントラップ ^o	5	0.252	0.0448	17.8
5. 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%)。

分析方法別回答数 (4-ニトロトルエン)

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 / M S	77	0	0	2	2
2. その他	0	-	-	-	-
合計	77	0	0	2	2

外れ値等の原因 (4-ニトロトルエン)

機 関	外れ値 要因に関する回答	アンケート調査での当該機関の誤差 添付資料等から推測できる誤差要因
A	Grubbs (大きい 値)	内標準法で実施し、ニトロベンゼン送付資料から濃度を計算したが、報告値と同程度の値となった。クロマトグラムからは、4-ニトロトルエンの感度が十分でないように考えられたが、明確でない。
B	Grubbs (大きい 値)	3物質の報告値はいずれも設定値より3桁程度高くなっている。試料調製の際の希釈倍率を間違えたか、濃度を $\mu\text{g/l}$ で報告すべきところを ng/l で報告した等の理由によると考えられる。
C	極端な低 値	対象物質の回収ができていない。クリーンアップ等の操作を省略した。送付試料から濃度を計算したところ、報告値とほぼ同じであった。ベンゾ(a)ピレンで高値、比較的沸点の低い4-ニトロトルエンやベンゾフェノンで低値を示したことから、全体としては分析試料の調製ミスが原因であると考えられるが、4-ニトロトルエンについては濃縮時の揮散も考えられ、明確でない。

要因別の解析 (4-ニトロトルエン)

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)
- サロゲート物質の使用 (GC / MS)
- 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)

分析に要した日数に関する解析 (4-ニトロトルエン)

日数	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 1日	13	0.456	0.184	40.3
2. 2~5日	42	0.436	0.153	35.1
3. 6~10日	11	0.409	0.0968	23.7
4. 11日以上	9	0.399	0.0525	13.2

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

GC / MS装置の型式に関する解析 (4-ニトロトルエン)

装置の型式	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 単収束	1	0.434	-	-
2. 二重収束	6	0.432	0.0282	6.5
3. 四重極	64	0.441	0.147	33.3
4. イオンラップ	4	0.275	0.117	42.6
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
(両側危険率5%)。

平均値 : 3と4

精度 : 2と3、2と4

試料と標準液の最高濃度の指示値の比 に関する解析 (4-ニトロトルエン)

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 0.25未満	18	0.409	0.203	49.5
2. 0.25以上0.50未満	23	0.438	0.112	25.6
3. 0.50以上0.75未満	16	0.454	0.101	22.3
4. 0.75以上1.0 未満	11	0.432	0.0829	19.2
5. 1.0 以上1.25未満	2	0.449	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	1	0.752	-	-
7. 1.5 以上	1	0.347	-	-

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、1と4

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(GC / MS法)

「汚染等」

・器具、試薬等からの汚染に注意

「抽出」

・抽出液の濃縮時には乾固させないように注意

「測定」

- ・ピークの形状がよくなかった
- ・ピークのテーリングがあった

「分解、回収率」

- ・ベンゾ(a)ピレンの光分解に注意
- ・サロゲート(ニトロベンゼン-d₅)の回収率が良くない
- ・サロゲート(ニトロベンゼン-d₅)は揮散しやすい

「その他」

・4-ニトロトレンは揮発しやすいので注意