

平成17年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

水質試料
(芳香族化合物の分析)

平成18年8月 8日	仙台
平成18年8月23日	東京
平成18年8月29日	大阪
平成18年9月 5日	岡山
平成18年9月13日	福岡

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2

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 : 0.032 $\mu\text{g/l}$ (昨年度0.33 $\mu\text{g/l}$)

(設定値) ベンゾフェノン : 0.024 $\mu\text{g/l}$ (0.25 $\mu\text{g/l}$)

 4-ニトロトルエン : 0.096 $\mu\text{g/l}$ (0.46 $\mu\text{g/l}$)

- ・参考 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法の目標検出限界値

0.01 $\mu\text{g/l}$ の2.4～9.6倍 (昨年度は25～46倍)

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)

分析方法	芳香族化合物
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)

項目	追跡調査の概要
芳香族化合物	・ 昨年度よりも低濃度としている。(注1) ・ 分析方法は、ガスクロマトグラフ質量分析法とする。(注2)

(注1) 昨年度の結果は、相応の精度となっていた。

特に、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノンの精度は良かった。

(注2) 昨年度では、大部分の回答がガスクロマトグラフ質量分析法であり、

その他の方法（高速液体クロマトグラフ法）による回答はほとんどなかった。

分析方法 (推奨方法)

溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

試料の分取

← 塩化ナトリウム 50g
← ヘキサン 100ml

抽出 (2回)

ヘキサン層

← 5% 塩化ナトリウム溶液 50ml

洗浄 (2回)

ヘキサン層

脱水

硫酸ナトリウム (無水)

濃縮

濃縮器及び窒素ガス

(選択)

シリカゲルカラムクロマトグラフィー

← ヘキサン 20ml

捨てる

溶出液

← 5% アセトン / ヘキサン
100ml

濃縮

濃縮器

← 窒素ガス
容 0.3ml

← 内標準液 10μl

測定用試料液

GC/MS

回答数等

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	84	0	4	4	4.8(4.8)
ベンゾフルアン	87	1	5	6	6.9(5.7)
4-ニトロトルエン	84	0	2	2	2.4(2.4)

注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

() 内は統計的外れ値 (Grubbsの検定による外れ値) の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
ベンゾ(a)ピレン	0.00727	0.0538	0.0305
ベンゾフェノン	0.00153	0.0474	0.0245
4-ニトロルエン	0	0.176	0.0877

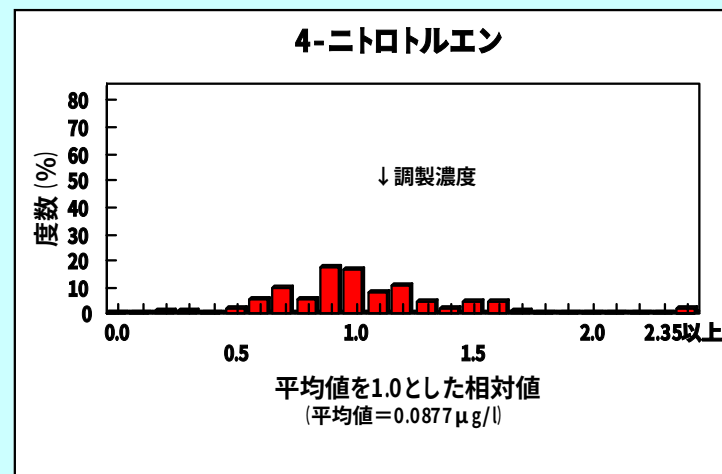
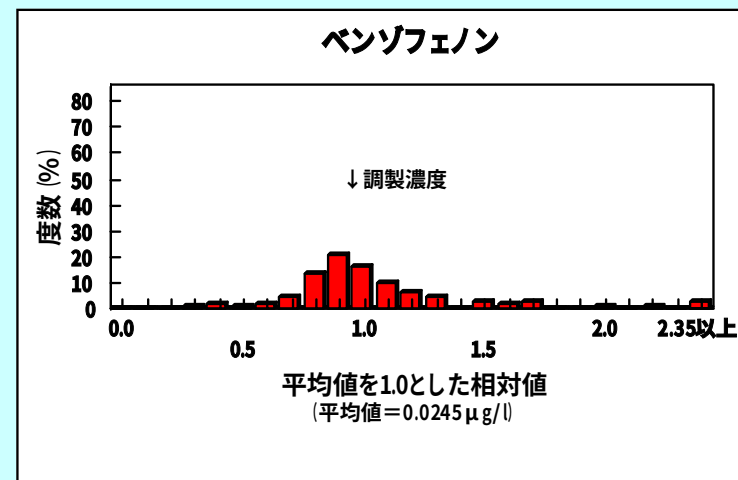
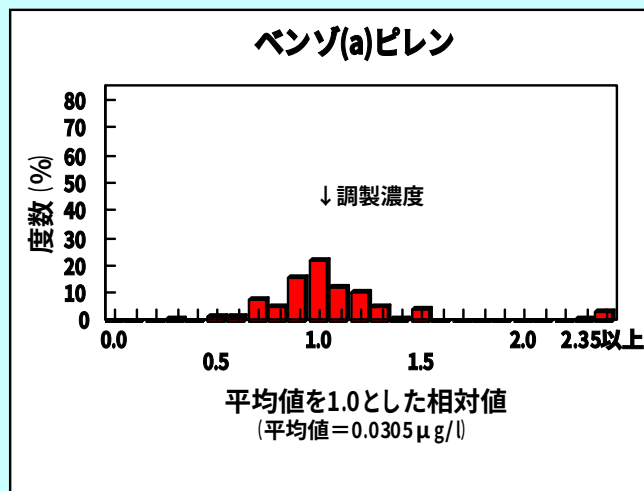
注) 単位は「 $\mu\text{g/l}$ 」である。

室間精度等

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	84	0.0337	0.0169	50.0	0.0103	0.134	0.0311	
	後	80	0.0305	0.00701	23.0	0.0103	0.0473	0.0306	0.032
ベンゾフル ロン	前	86	10.2	94.2	925	0.00847	874	0.0235	
	後	81	0.0245	0.00692	28.3	0.00847	0.0428	0.0233	0.024
4-ニトロ フェニ ール	前	84	14.9	135	911	0.0153	1240	0.0868	
	後	82	0.0877	0.0267	30.4	0.0153	0.147	0.0863	0.096

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 (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		計
			小さな値	大きな値	
1.溶媒抽出-G C / M S	84	0	0	4	4
2.その他	0	0	0	0	0
合計	84	0	0	4	4

外れ値等の原因 (ベンゾ(a)ピレン)

機 関	棄却理由	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)	回答なし	ブランク試料のクロマトグラムにピークが認められるが、それを積分して差し引く操作をしていない。そのため過大な値になったものと思われる。
B	Grubbs (大きい 値)	回答なし	m/z=250(確認用)のピークが二つに割れるなどピーク形状が悪い。劣化したカラムを使用したのではないかとと思われる。
C	Grubbs (大きい 値)	重水素化物内標準物質(注)を用いて定量を行わなかった。カラムの選択がよくなかった。	ピーク幅が広く、ピーク形状が悪い。カラム内径や液相の種類などカラムの選択がよくないのではないかとと思われる。
D	Grubbs (大きい 値)	使用したキャピラリーカラムがあっっていなかったため、ピークがブロードになり、高さが出なかった。(感度が悪い)	送付資料から濃度を計算したところ0.162 µg/lとなり、報告値よりも高い値となった。クロマトグラム等が添付されておらず、誤差要因の推定はできなかった。

要因別の解析 (ベンゾ(a)ピレン)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響がみられた要因

- ・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
- ・室内測定精度 (CV%)
- ・室内測定回数
- ・分析方法
- ・試料量
- ・抽出溶媒の種類
- ・クリーンアップの方法
- ・濃縮方法
- ・測定用試料液の調製方法
- ・装置の型式 (GC/MS)
- ・イオン検出法 (GC/MS)
- ・測定用試料液のGCへの注入量 (GC/MS)
- ・分析方法別の定量方法
- ・標準原液
- ・測定質量数 (GC/MS)
- ・空試験と試料の指示値の比 (GC/MS)
- ・試料と標準液の最高濃度の指示値の比 (GC/MS)
- ・重水素化物内標準物質 (注) の使用 (GC/MS)

(注) 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では「サロゲート物質」と表記されているが、ここでは「重水素化物内標準物質」とする。

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	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	10	0.0289	0.00939	32.4
2.フロリジル	1	0.0315	-	-
3.メガボンド	0	-	-	-
4.実施しない	68	0.0308	0.00669	21.7

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%)。

測定用試料液の調製方法に関する解析 (ベンゾ(a)ピレン)

試料液1ml中の 試料ml数	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 1000未満	13	0.0285	0.00982	34.4
2. 1000	27	0.0308	0.00503	16.4
3. 1000～2000	40	0.0310	0.00718	23.2
4. 2000を超える	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

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		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出 - G C / M S	87	1	0	5	6
2. その他	0	0	0	0	0
合計	87	0	0	5	6

外れ値等の原因 (ベンゾフェノン)

機 関	棄却理由	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	ND等	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、0.0140 $\mu\text{g/l}$ となった。クロマトグラムをみる限り十分な強度があり、NDとする必要は無いと思われる。
B	Grubbs (大きい 値)	回答なし	添付書類にピーク面積がないため、誤差要因について検討できなかった。
C	Grubbs (大きい 値)	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、0.429 $\mu\text{g/l}$ となった。報告値は3桁以上大きいので、計算ミスか報告する際の単位間違いであると思われる。
D	Grubbs (大きい 値)	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、0.0551 $\mu\text{g/l}$ となった。試料のクロマトグラムの形状が悪く(ピーク割れ)、注入部に問題がある可能性がある。
E	Grubbs (大きい 値)	重水素化物内標準物質(注)を用いて定量を行わなかった。カラムの選択がよくなかった。	添付資料から濃度を計算したところ、0.0982 $\mu\text{g/l}$ となった。特に問題となる点はみつからないが、ベンゾ(a)ピレンで指摘したとおりカラムの選定に問題がある可能性がある。
F	Grubbs (大きい 値)	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、0.0418 $\mu\text{g/l}$ となった。クロマトグラムでは夾雑物が多数みつき、何らかの妨害を受けた可能性がある。

要因別の解析 (ベンゾフェノン)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響がみられた要因

- ・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)
- ・重水素化物内標準物質 (注) 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)

(注) 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では「サロゲート物質」と表記されているが、ここでは「重水素化物内標準物質」とする。

クリーンアップの方法に関する解析 (ベンゾフェノン)

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	9	0.0264	0.0104	39.5
2.フロリジル	0	-	-	-
3.メガボンド	0	-	-	-
4.実施しない	71	0.0242	0.00646	26.6

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4

測定用試料液の調製方法に関する解析 (ベンゾフェノン)

試料液1ml中の 試料ml数	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 1000未満	12	0.0239	0.00344	14.4
2. 1000	28	0.0228	0.00585	25.7
3. 1000～2000	41	0.0258	0.00810	31.4
4. 2000を超える	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3

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		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-G C / M S	84	0	0	2	2
2. その他	0	0	0	0	0
合計	84	0	0	2	2

外れ値等の原因 (4-ニトロトルエン)

機 関	棄却理由	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)	回答なし	添付書類にピーク面積がないため、誤差要因について検討できなかった。
B	Grubbs (大きい 値)	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、1.12 $\mu\text{g/l}$ となった。報告値は3桁以上大きいので、計算ミスか報告する際の単位間違いであると思われる。

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

分析結果に影響がみられた要因

- ・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)
- ・重水素化物内標準物質 (注) 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)

(注) 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では「サロゲート物質」と表記されているが、ここでは「重水素化物内標準物質」とする。

クリーンアップの方法に関する解析 (4-ニトロトルエン)

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	9	0.0726	0.0362	49.9
2.フロリジル	0	-	-	-
3.メガボンド	0	-	-	-
4.実施しない	72	0.0901	0.0246	27.3

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
(両側危険率 5%)。

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	37	0.0780	0.0307	39.3
2. 0.25以上0.50未満	24	0.0941	0.0224	23.8
3. 0.50以上0.75未満	11	0.0959	0.0166	17.3
4. 0.75以上1.0 未満	7	0.0916	0.0147	16.1
5. 1.0 以上1.25未満	0	-	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	1	0.105	-	-

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、1と3

精度：1と3

重水素化物内標準物質の使用 に関する解析 (4-ニトロトルエン)

重水素化物内標準物質	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1.使用する	47	0.0919	0.0280	30.5
2.使用しない	32	0.0801	0.0226	28.2

注1) 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2

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

「抽出」

- ・抽出液の濃縮時には乾固させないように注意

「分解、回収率」

- ・可能な限り遮光
(特に前処理時、脱水時)

「その他」

- ・4-ニトロトルエンの重水素化物内標準物質としてニトロベンゼンの取り扱い

過去との比較 (追跡調査)

項目	年度	棄却後 回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	C V (%)	設定値 ($\mu\text{g/l}$)	回収率 (%)	設定値 濃度比	目標検出下 限との比
ベンゾ(a)ピレン	16	83	0.317	14.6	0.33	96.1	1.0	33
	17	80	0.0305	23.0	0.032	95.3	0.0970	3.2
ベンゾフェノン	16	78	0.231	13.8	0.25	92.4	1.0	25
	17	81	0.0245	28.3	0.024	102.1	0.0960	2.4
4-ニトロトルエン	16	75	0.431	33.1	0.46	93.7	1.0	46
	17	82	0.0877	30.4	0.096	91.4	0.209	9.6

過去との比較 (追跡調査)

項目 (沸点)	年度	C V (%)	設定値と目 標検出下限 との比	コメント
ベンゾ(a)ピレン (475℃)	16	14.6	33	目標検出下限の10倍以上であり、精度の良い結果であった
		13.8	25	
ベンゾフェノン (305℃)	17	23.0	3.2	目標検出限界の3倍程度と低濃度であり、16年度よりも精度悪くなるが、相応の結果といえる。
		28.3	2.4	
4-ニトロトルエン (238℃)	16	33.1	46	他の2物質よりも沸点が低い。サロゲートとしては、ニトロトルエンのd体でなく、ニトロベンゼンのd体を用いる。等から他の2物質よりも精度良くない。(目標検出下限の10倍以上の濃度であっても良くない。)
	17	30.4	9.6	