

平成18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 (芳香族化合物の分析)

平成19年7月10日	広島
平成19年7月18日	大阪
平成19年7月24日	東京
平成19年8月1日	仙台
平成19年8月7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)
- ・共通試料3
海域において底質を採取
50 において乾燥後、夾雑物を除去
100メッシュのふるいを通過した部分を集める
混合・均質化
100mlのガラス製の瓶に約50g分注

分析方法 (推奨方法)

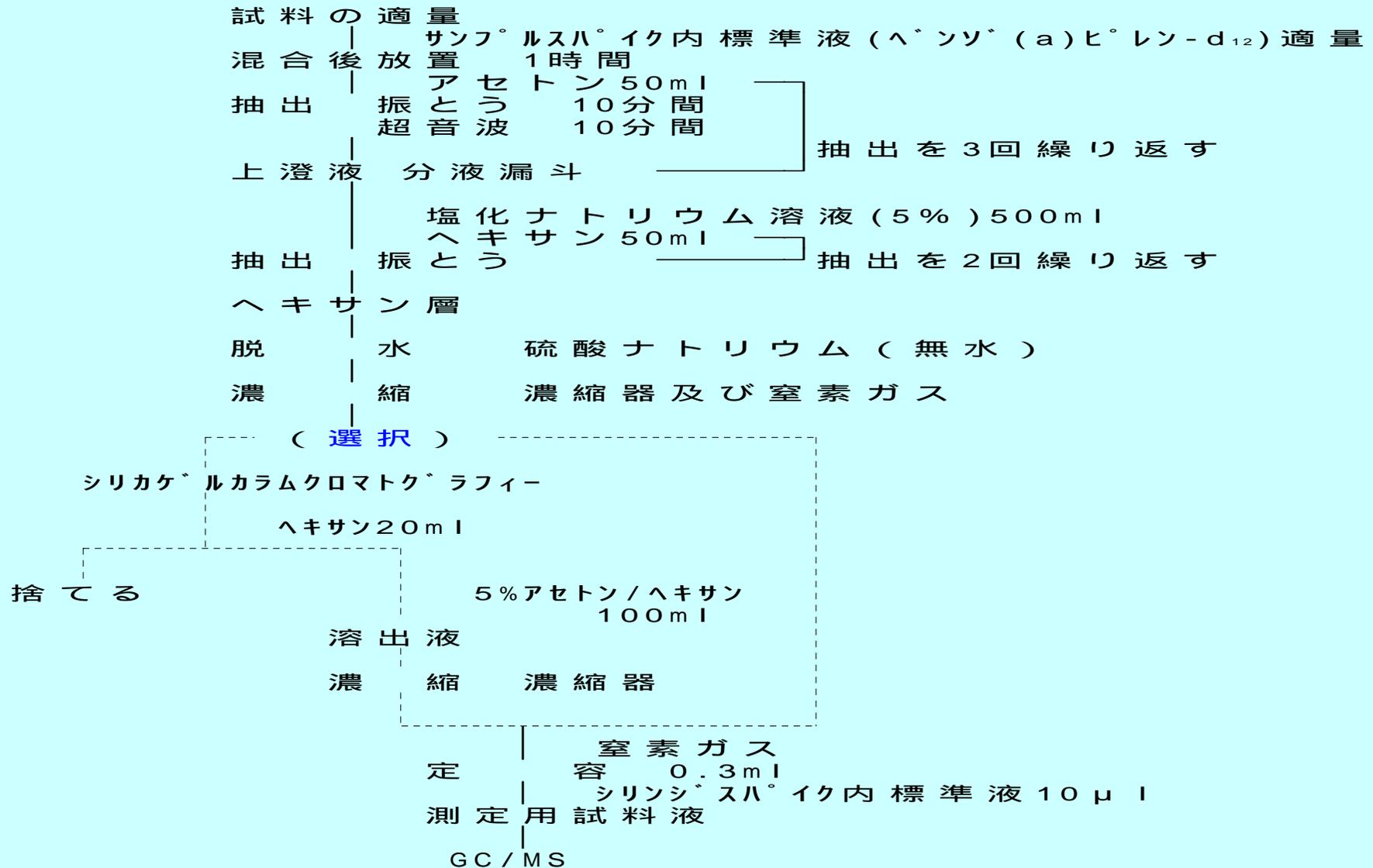
- ・「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル
(水質、底質、水生生物)」
(平成10年環境庁水質保全局水質管理課)

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)

溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法



回答数等

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
アンズ (a)ヒ°レソ	71	0	0	0	0.0(0.0)

(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	3700	1660

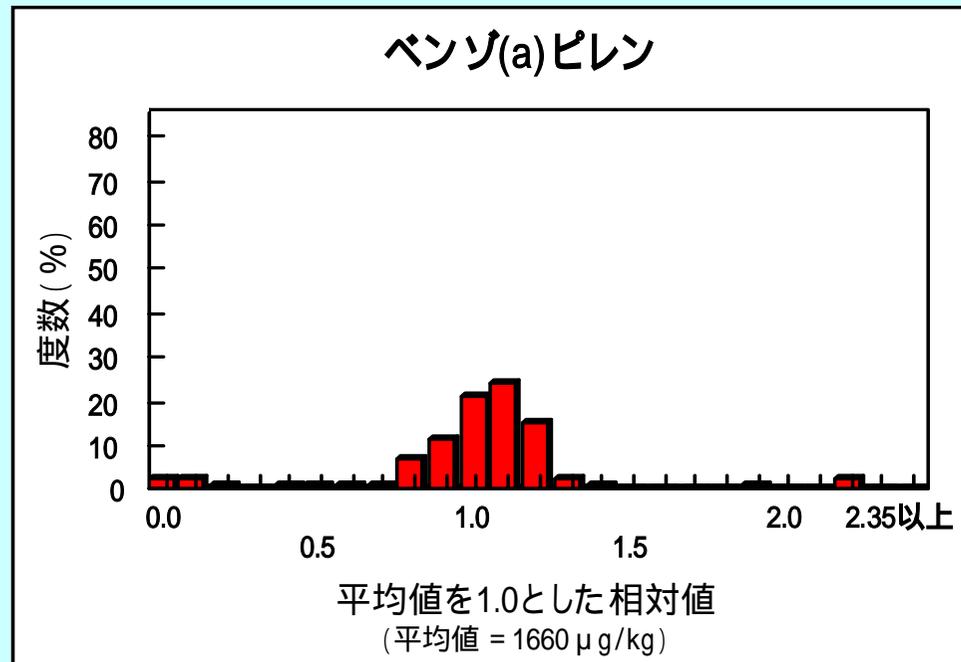
(注) 単位は「 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 」である。

室間精度等

分析項目	棄却*	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/kg}$)	最大値 ($\mu\text{g/kg}$)	中央値 ($\mu\text{g/kg}$)
				S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %			
へソ	前	71	1660	623	37.4	49.5	3670	1740
(a)レ	後	71	1660	623	37.4	49.5	3670	1740

(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
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-G C / M S	71	0	0	0	0
2. その他	0	0	0	0	0
合計	71	0	0	0	0

外れ値等の原因

NDの回答 なし

Grubbsの検定によって外れ値とされた回答 なし

平均値の0.1132倍よりも低値の回答 3

機関	外れ値等	アンケート調査での当該機関の棄却原因に関する回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	平均値の0.1132倍より小さい値	クリーンアップ時の損失	チャート等が添付されておらず、棄却原因を推定できなかった。
B	平均値の0.1132倍より小さい値	不明	最高濃度の検量線溶液の指示値に対する試料溶液の指示値の比が0.033と小さい。検量線の原点に近い範囲で定量したために、誤差が大きくなったのではないか。
C	平均値の0.1132倍より小さい値	不明	クロマトグラムを確認したところ、内標準物質(フェナントレン- d_{10})と夾雑物のピークをまとめて積分している可能性が高い。内標準物質のピーク面積を過大評価したために分析値が小さくなったと考えられる。

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)*
- ・サンプルスパイク内標準物質(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「サンプルスパイク内標準物質」とする。

試料量に関する解析

試料量 (g)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1. 0.5未満	15	1840	440	24.0
2. 0.5 ~ 1.0	4	1460	179	12.2
3. 1.0 ~ 2.5	36	1670	502	34.9
4. 2.5 ~ 5.0	4	1830	1430	78.2
5. 5.0 ~ 10	9	1490	579	39.0
6. 10以上	3	1320	1070	81.2

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、1と6、3と4、2と4、2と6、3と4、4と5

測定用試料液の調製方法に関する解析

試料液1ml中の 試料g数	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1. 0.10未満	4	2060	1066	51.6
2. 0.10 ~ 0.25	13	1930	426	22.1
3. 0.25 ~ 0.50	10	1660	232	14.0
4. 0.50 ~ 1.0	10	1830	667	36.5
5. 1.0 ~ 2.5	28	1570	529	33.7
6. 2.5 ~ 5.0	1	2280	-	-
7. 5.0以上	5	765	874	114

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 : 2と5、2と7、3と7、4と7、5と7

精度 : 1と2 1と3、1と5、2と7、3と4、3と5、3と7、

試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1. 0.25未満	21	1580	901	56.8
2. 0.25以上0.50未満	20	1740	573	32.9
3. 0.50以上0.75未満	13	1730	305	17.7
4. 0.75以上1.0 未満	12	1620	504	31.0
5. 1.0 以上1.25未満	1	1920	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	3	1690	239	14.2

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3、2と3

分析条件に関する解析例

溶媒	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1.アセトン	67	1640	591	36.2
2.その他 水酸化カリウム/エタノール	3	2310	1180	50.9
3. アセトン/ヘキサン	1	1640	-	-

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%)。

クリーンアップの方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1. シリカゲルカラム	48	1670	632	37.9
2. フロリジルカラム	9	1490	594	39.9
3. その他 (アルカリ分解等)	3	1710	355	20.8
4. 実施しない	11	1770	699	39.5

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%)。

分析条件に関する解析例

濃縮方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1. 0-列-Iハポレーター	11	1740	193	11.1
2. KD	0	-	-	-
3. 窒素吹き付け	3	1500	215	14.4
4. 上記1&2	0	-	-	-
5. 上記1&3	54	1620	648	39.9
6. 上記3&ターボハット	1	2050	-	-
7. 実施しない	2	2370	-	-

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5

分析条件に関する解析例

定量方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
溶媒抽出 - GC / MS				
1. 絶対検量線	1	1470	-	-
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	69	1670	631	37.9

指示値の比 (空試験/試料)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1. 0.1未満	67	1680	637	38.0
2. 0.1以上0.3未満	0	-	-	-
3. 0.3以上1.0未満	0	-	-	-
4. 1.0以上	0	-	-	-

分析条件に関する解析例

シリンジスパイク内 標準物質	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1.使用する	65	1650	647	39.2
2.使用しない	5	1850	226	12.2

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) 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」における
「内標準物質」と表記は異なるが、ここでは「シリンジスパイク内標準物質」とする。

分析条件に関する解析例

サンプルスパイク内 標準物質	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1.使用する	63	1640	603	36.7
2.使用しない	7	1840	850	46.1

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) 「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「サンプルスパイク内標準物質」とする。

過去との比較 (芳香族化合物:水質 & 底質)

項目 試料	年度	棄却後 回答数	平均値	C V %	設定値 ($\mu\text{g/l}$)	%設定 値	設定値 濃度比	目標検出下 限との比
ベンゼン(a)リン 模擬水質	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
ベンゼンフェノ 模擬水質	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-ニトロリン 模擬水質	16	75	0.431	33.1	0.46	93.7	1.0	46
	17	82	0.0877 ($\mu\text{g/l}$)	30.4	0.096 ($\mu\text{g/l}$)	91.4	0.209	9.6
ベンゼン(a)リン 底質	18	71	1660 ($\mu\text{g/kg}$)	37.4	実試料の ためなし	なし	なし	332

過去との比較

(フタル酸エステル類:水質 & 底質)

調査対象	試料	棄却後 回答数	平均値	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 ($\mu\text{g/l}$)	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 ($\mu\text{g/l}$)	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 ($\mu\text{g/l}$)	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 ($\mu\text{g/g}$)	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 ($\mu\text{g/g}$)	32.6	実試料の ためなし

代表的な分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

「汚染等」

- ・器具からの汚染に注意した。ガラス器具などは使用直前に溶媒で洗浄した。
- ・器具の洗浄に留意した。
- ・ブランク管理(操作ブランクと装置ブランク)に留意した。
- ・使用器具はすべて250℃で焼き出し、使用試薬は未開封のフレッシュなものを使用した。
- ・前処理場所が喫煙場所に近かったので、値に影響していないか心配である。

代表的な分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

[試料]

- ・試料の濃度が高すぎる。
- ・マトリックス効果が生じたため、試料採取量と最終定容量に留意した。
- ・試料採取量が微量であったため、採取にはバラツキがないように注意した。
- ・通常の底質試料の測定範囲に合わせて低く設定している。そのため、試料濃度が高く、分取量が0.1g単位になった。
- ・濃度が高く、試料量及び最終液量を決めるのが大変だった。
- ・これまでに分析した試料と比べて今回の試料が大変高濃度であり、1回目の分析では検量線を大幅に超えてしまい再分析を行いました。通常用いている検量線に納まるように1度分析した結果から推定して試料量を大幅に減らした。試料分取、前処理においての誤差が大きくなっている可能性がある。

代表的な分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

「抽出」

- ・乾燥試料を前処理する際、抽出溶媒添加後、試料と溶媒をよく馴染ませてから振とう抽出を行う必要があった
- ・抽出時間は短くした。
- ・分析方法がアセトン抽出法の経験がないため、1MKOH/エタノールを用いた環流(アルカリ分解)を用いたので、報告様式への記入内容が本文とは不整合となっている。

代表的な分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

[クリーンアップ]

- ・混雑物が多く、クリーンアップ条件の検討に時間を要した。
- ・クリーンアップの再現性を良くするため、ヘキサン抽出溶液を5%NaCl溶液50mlで2回洗 浄してから、脱水・濃縮の操作を行った。
- ・クリーンアップの溶出溶媒を5%アセトン100mlでは、色素が溶出するため汚染が激しい。
- ・精製方法(色素の除去方法)に留意した。
- ・試料濃度が高かったので、液-液抽出後、2/5(25ml中10ml)をクリーンアップしてGC/MSで測定を行った。
- ・クリーンアップ操作を慎重に行った。
- ・クリーンアップ操作による損失を防ぐため、操作を省略した。
- ・前処理中に硫黄が多く析出するが、それに対するクリーンアップ法が示されていないのが問題と感じた。
- ・抽出液が黄色で夾雑物の影響が考えられたため、フロリジルカラムによるクリーンアップを行った(回収率93%)。
- ・粗抽出液を1/5分取しクリーンアップ操作をした。
- ・精製時の分画分取の実試料を用いたプロファイル試験を行った。

代表的な分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

[濃縮]

- ・0.3ml濃縮はメスアップしにくい。器具の目盛精度は、メーカーにより差があるのではないか。
- ・クリーンアップ後の濃縮時に析出物が生じてしまい、損失があった。

[測定]

- ・検量範囲を超えたため、希釈を行った。
- ・GC/MS分析時のカラムの劣化及びテ - リングの防止に気をつけて分析した。
- ・始めは測定用試料液量は0.3mLであったが、検量線を超える量 (ng) が検出されたので、内標準物質で希釈して測定した。また、計算はフル桁で行っている。
- ・ベンゾ (a) ピレン-d12のピークが小さい。
- ・マトリクス効果によってGC/MSの定量結果が低く出る傾向が見られた。このため、試料と標準液を交互に測定した結果、良好なデータが得られた。

代表的な分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

「分解、回収率」

- ・対象物質の光分解に気をつけて分析した(光分解を防ぐため、可能な限り遮光して分析を行った)。(11)
- ・試料液及び標準液は保存中遮光した。
- ・光分解に注意し、標準液、試料抽出液、測定バイアル容器ともに褐色ガラス又は遮光を行った。
- ・測定対象物質は水溶液中や有機溶媒中で光分解されるため、標準液及び試料液はできる限り遮光した。
- ・標準品を保存する際、褐色の試験管を用いるかアルミホイル等で覆い、光を遮断して分解を防いだ。
- ・ベンゾ(a)ピレンが分解されやすいということで、試験操作中の遮光や試料調整後の分析は迅速に行うように心掛けた。
- ・目的物質が光で分解しないよう、常にアルミホイルなどで光を遮るようにした。
- ・光分解を起こす可能性があるため、短時間で、できる限り遮光を行い分析した。
- ・分解が起きないように配慮した。
- ・ベンゾピレン-d12の回収率が140～170%となっている。そのままベンゾピレンの補正值として使用した。
- ・サンプルスパイク内標準物質の回収率は、良好であった(91%)。
- ・試料量による回収率の違いがあった。

代表的な分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

[内標準]

- ・標準物質、内標準物質とも添加した際に、同じ濃度でも検量線と試料では、指示値が大きく異なっていた(試料の方が大きい)ため、内標準法でなければ分析できないと考えられる。
- ・今回、サンプルスパイク内標準物質の回収率にバラツキがみられたが、原因の特定まではできなかった。
- ・一連の操作でサンプルスパイクの損失が起きないように配慮した。
- ・サンプルスパイク内標準物質は必ず使用する。
- ・試料中のベンゾ(a)ピレン濃度が非常に高いので、サンプルスパイク内標準物質とベンゾ(a)ピレンそれぞれをシリンジスパイクで定量した後、回収率補正を行って定量した。

[その他]

- ・検出下限の算定は、空試験ではピークがほとんど確認できなかったため、標準 $0.1 \mu\text{g/ml}$ を繰り返し測定し、今回の試料量である 1g 換算として求めた。
- ・事前注意に従い、試験試料量を下げて予備試験を行った。ただし、通常のものより相当高濃度で汚れがひどかったため、この試料専用内標準量及び検量線濃度等を見直しても良かったと思う。