

平成19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

(有機スズ化合物及び有機塩素化合物の分析)

平成20年7月 8日	岡山
平成20年7月15日	東京
平成20年7月22日	大阪
平成20年7月29日	札幌
平成20年8月 5日	福岡

試料

- ・高等精度管理調査
測定回数 1 ~ 5 回
- ・分析対象項目と調製濃度 (分析試料中)
 - トリブチルスズ化合物(TBT) 0.069 μ g/L(TBTOに換算)
(例えば、目標検出下限の6.9倍:FPD、69倍以上:GC/MS)
 - トリフェニルスズ化合物(TPT) 0.095 μ g/L(塩素化物に換算)
(例えば、目標検出下限の9.5倍:FPD、95倍以上:GC/MS)
 - p,p'-DDE 0.095 μ g/L (目標検出下限の3.8倍)
 - p,p'-DDD 0.12 μ g/L (目標検出下限の4.8倍)
- ・共通試料5
エタノール溶液。水で1000倍希釈して分析用試料とする。

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)
- ・「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」
(平成14年3月環境省環境管理局水環境部企画課)

分析方法	有機スズ化合物	有機塩素化合物
溶媒抽出 誘導体化 ガスクロマトグラフィー質量分析法	1	
溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフィー法(FPD法)	1	
誘導体化-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー質量分析法	2	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー質量分析法		1
固相抽出-ガスクロマトグラフィー質量分析法		1

(注) 1: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに規定する方法

2: 要調査項目等調査マニュアルに規定する方法

分析方法(有機スズ化合物)

溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析法

溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ法(FPD)

試料の適量
サンプルスパイク内標準液(トリフェニルスズクロリド - d₂₇
トリフェニルスズクロリド - d₁₅)適量

抽出 塩酸 10ml
塩化ナトリウム 20g
ヘキサン 100ml
振とう 抽出を2回繰り返す

ヘキサン層

脱濃縮 水 硫酸ナトリウム(無水)
濃縮器及び窒素ガス

約1mlとする

放置 臭化プロピルマグネシウム溶液 1ml
30分間
0.5M硫酸 10ml
メタノール 10ml
水 10ml
5%エーテル含有ヘキサン 2.5ml
抽出 振とう 抽出を2回繰り返す

抽出液 水 10ml
洗浄 2回繰り返す

脱濃縮 水 硫酸ナトリウム(無水)

フロリジルカラムに負荷

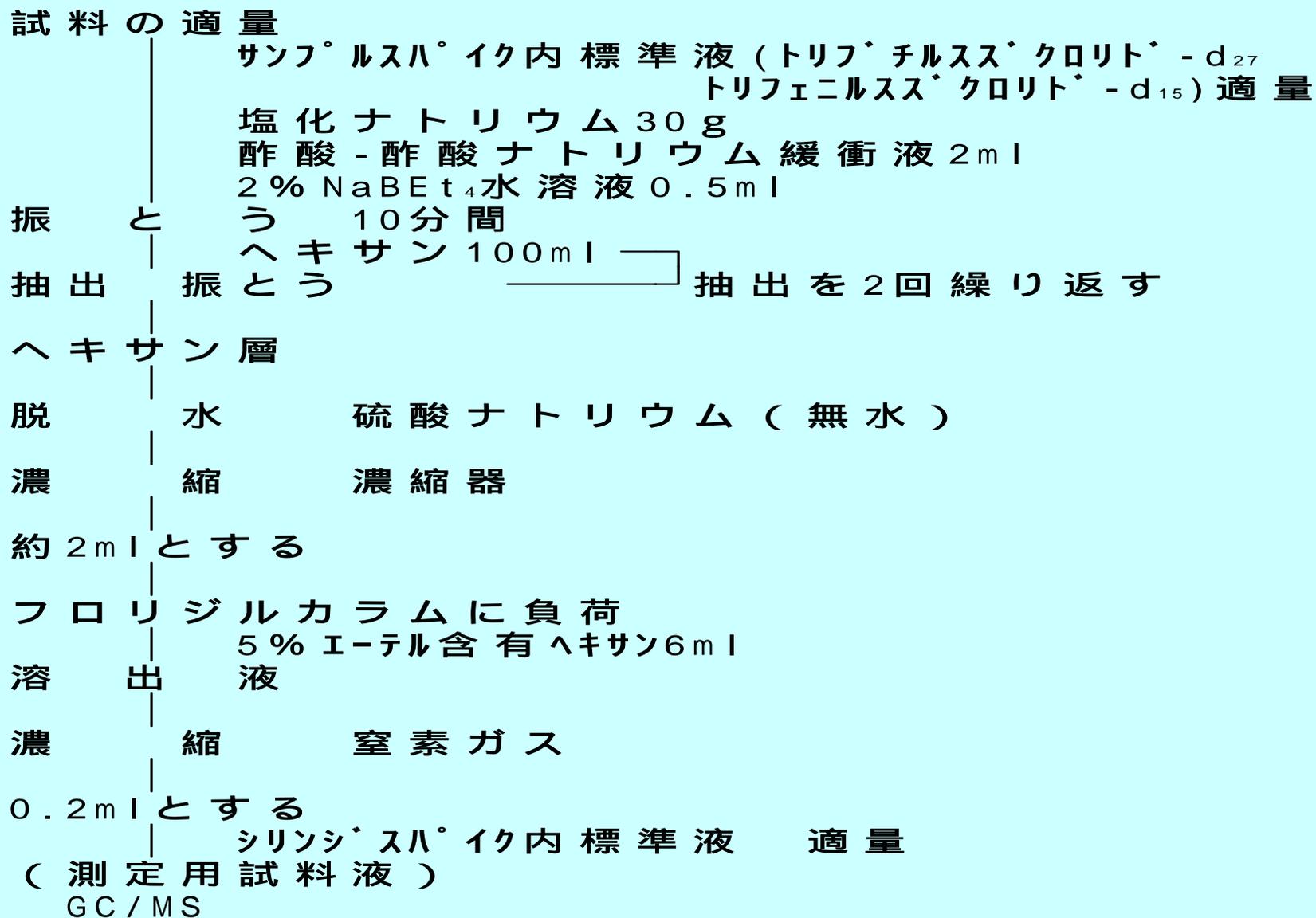
溶出液 5%エーテル含有ヘキサン 10ml
シリンスパイク内標準液 適量

濃縮 窒素ガス

0.2mlとする
(測定用試料液)
GC/MS又はGC/FPD

分析方法(有機スズ化合物)

誘導体化-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法



回答数等(有機スズ化合物)

外れ値等により棄却した回答数(模擬水質試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
トリブチルスズ化合物	57	0	8	8	14.3(14.3)
トリフェニルスズ化合物	58	0	8	8	13.8(13.8)

(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 (有機スズ化合物)

棄却限界値 (模擬水質試料)

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
トリブチルスズ化合物	0.0222	0.117	0.0696
トリフェニルスズ化合物	0.0310	0.159	0.0949

(注) 単位は「 $\mu\text{g/L}$ 」である。

トリブチルスズ化合物はTBT0、トリフェニルスズ化合物は塩化物に換算した値である。

空間精度等 (有機スズ化合物)

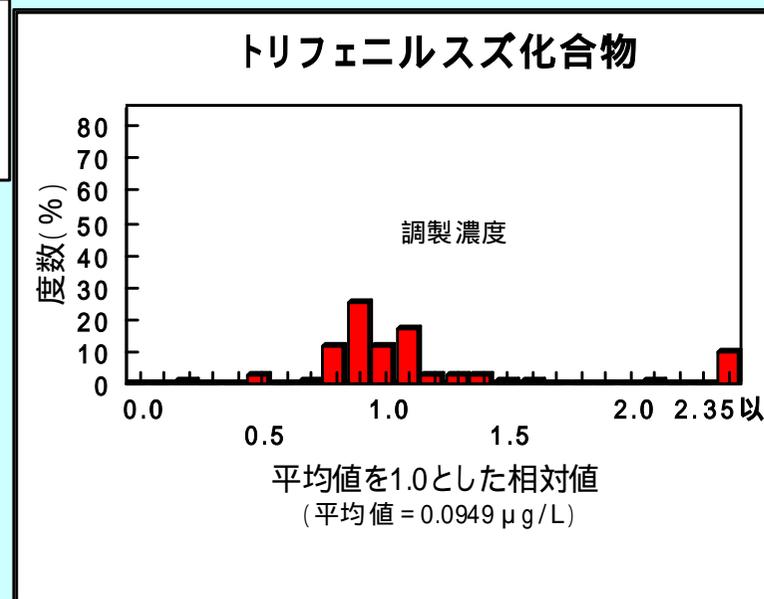
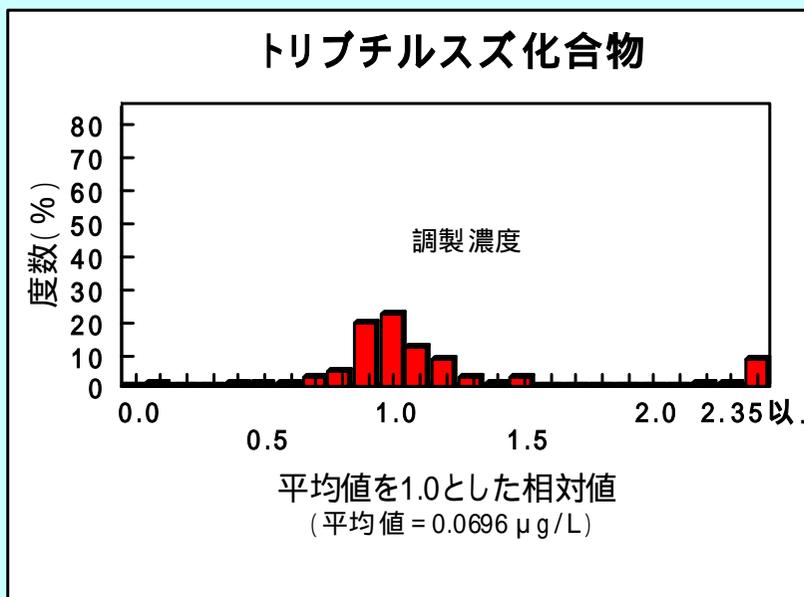
外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬水質試料)

分析項目	棄却*	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	空間精度		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 %				
トリブチルスズ化合物	前	57	6.08	34.1	560	0.00950	238	0.0694	0.069
	後	49	0.0696	0.0152	21.8	0.0273	0.108	0.0678	
トリフェニルスズ化合物	前	58	8.38	50.1	597	0.0164	366	0.0938	0.095
	後	50	0.0949	0.0204	21.5	0.0471	0.151	0.0909	

(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) トリブチルスズ化合物はTBT0、トリフェニルスズ化合物は塩化物に換算した値である。

ヒストグラム(有機スズ化合物)



分析方法別回答数(有機スズ化合物)

トリブチルスズ化合物

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-フ°吡°ル化-GC/MS	34	0	0	7	7
2. 溶媒抽出-フ°吡°ル化-GC/FPD	2	0	0	0	0
3. イル化-溶媒抽出-GC/MS	18	0	1	0	1
4. その他の誘導体化-GC/MS	3	0	0	0	0
合計	57	0	1	7	8

トリフェニルスズ化合物

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-フ°吡°ル化-GC/MS	36	0	1	6	7
2. 溶媒抽出-フ°吡°ル化-GC/FPD	1	0	0	0	0
3. イル化-溶媒抽出-GC/MS	18	0	0	0	0
4. その他の誘導体化-GC/MS	3	0	0	1	1
合計	58	0	1	7	8

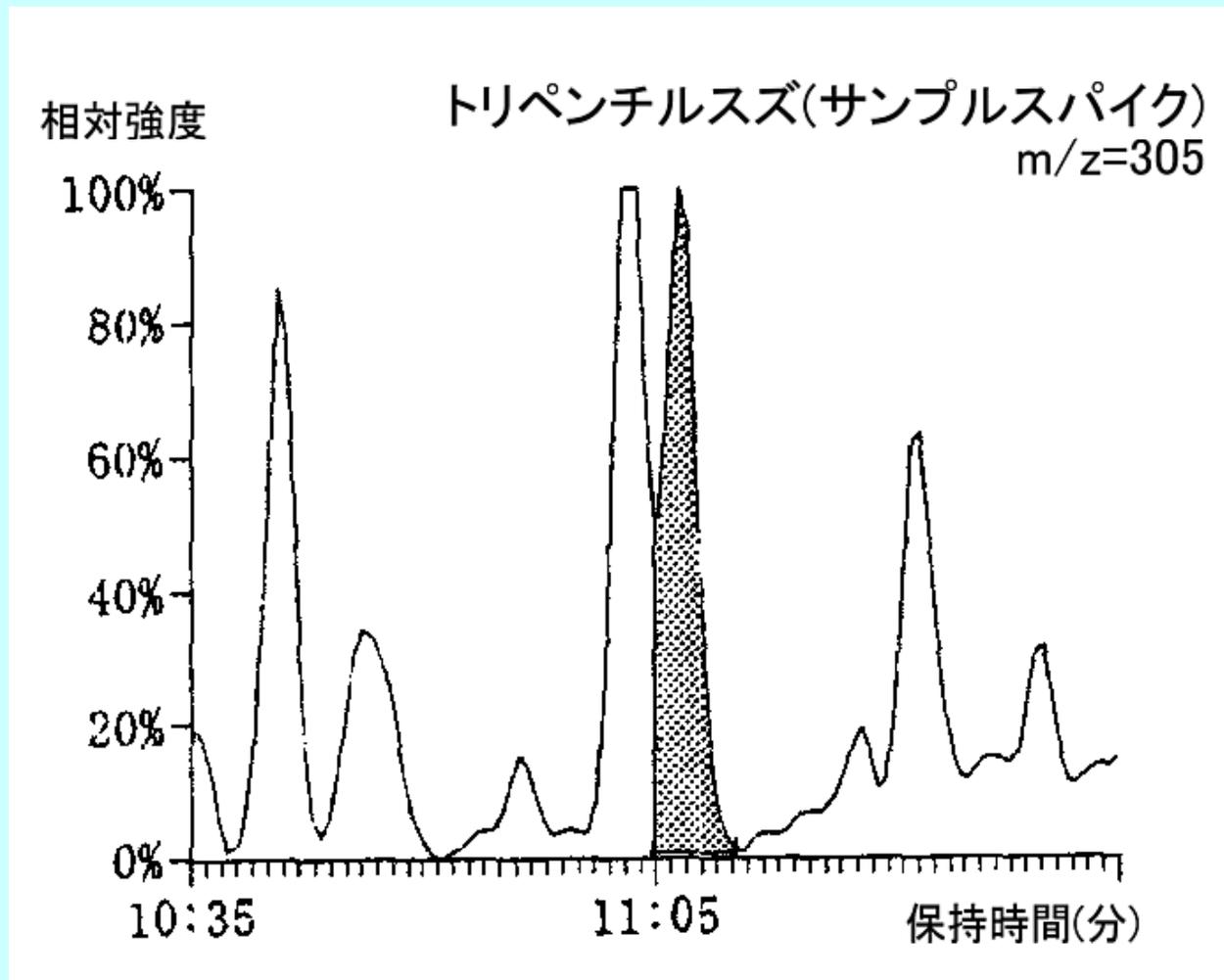
外れ値等の原因(有機スズ化合物)

機 関	棄却理由		添付資料から推定した原因		アンケートでの原 因	推定され る原 因等
	TBT	TPT	TBT	TPT		
A	Grubbs(小 さい値)		添付資料からTBT0濃 度を計算したとこ ろ、約0.007 µg/Lと 報告値に近い値とな った。		TBT-d27の誘導体化 率が不十分である。	計算間違 い
B	Grubbs(大 きい値)	Grubbs(大 きい値)	添付資料から濃度を 計算したところ、約 0.07 µg/Lと設定値 に近い値となった。	添付資料からトリ フェニルスズ(TPT) 濃度を計算したと ころ、約0.09 µg/L と設定値に近い値 となった。	理解不足により、S OPの計算式が間違 っていた。	計算間違 い
C	Grubbs(大 きい値)	Grubbs(大 きい値)	添付資料から濃度を 計算したところ、約 0.07 µg/Lと設定値 に近い値となった。	添付資料から濃度 を計算したところ、 約0.09 µg/Lと設定 値に近い値となっ た。	答えに対して1000 倍していた。	計算間違 い

外れ値等の原因(有機スズ化合物)

機関	棄却理由		添付資料から推定した原因		アンケートでの原因	推定される原因等
	TBT	TPT	TBT	TPT		
D		Grubbs(大きい値)		添付資料から濃度を計算したところ、約0.2 µg/Lと報告値に近い値となった。クロマトグラムを確認したところ、バックグラウンドが高く、装置の調整が不十分である可能性がある。	分析者が分析前にフローシートを作成して分析を行ったが、標準液作成時に標準分取量を当初の予定の半分にしたが、それが検量線作成時の濃度に反映されていなかった。	バックグラウンド高い
E	Grubbs(大きい値)		添付資料から濃度を計算したところ、約0.08 µg/Lと設定値に近い値となった。		検量線作成用標準液と模擬試料液に添加したサロゲート物質の添加量に差があったのではないかと思われる。	計算間違い
F		Grubbs(大きい値)		添付資料から濃度を計算したところ、約4.6 µg/Lと報告値、設定値とも一致しなかった。クロマトグラムを確認したところ、サンプルスパイクが夾雑物の影響を受けている可能性がある。		サンプルスパイクの汚染

外れ値等の原因(有機スズ化合物)



機関Fのサンプルスパイク(トリペンチルスズ)のSIMクロマトグラム
夾雑物質からの妨害によって外れ値となった可能性がある

外れ値等の原因(有機スズ化合物)

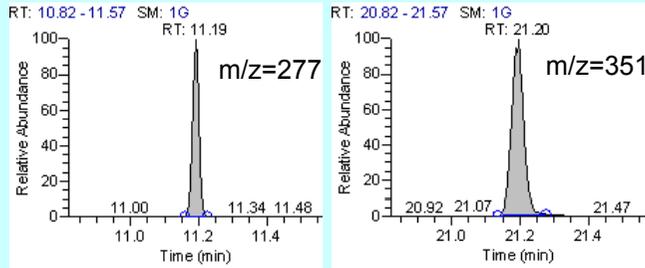
機関	棄却理由		添付資料から推定した原因		アンケートでの原因	推定される原因等
	TBT	TPT	TBT	TPT		
G	Grubbs(大きい値)	Grubbs(大きい値)	添付資料から濃度を計算したところ、約0.7 µg/Lと報告値に近い値となった。クロマトグラムには問題はなく、試料調製時の希釈の間違いか検量線作成時の濃度間違いとみられる。TPTの機関Fと同一機関であり、報告値の傾向も同様であった。	添付資料から濃度を計算したところ、約0.7 µg/Lと報告値に近い値となった。クロマトグラムには問題はなく、試料調製時の希釈の間違いか検量線調製時の濃度間違いとみられる。	検量線の標準をヘキササン1mLで調製し、誘導体化後ヘキササンで抽出して10mLとする。この操作により標準列の濃度が10分の1となっているが、計算時に割り戻しを実施し忘れた。	標準液の濃度間違い
H		Grubbs(小さい値)		添付資料から濃度を計算したところ、約0.017 µg/Lと報告値に近い値となった。クロマトグラムには問題はなく、試料調製時の希釈の間違いか検量線調製時の濃度間違いとみられる。	機器分析途中で感度変動が発生し、目的物質のサロゲート物質の強度比が変動したため、変動する前の検量線を用いて定量した結果、低値を示したと考えられる。	標準液の濃度間違い
I	Grubbs(大きい値)	Grubbs(大きい値)	添付資料から濃度を計算したところ、約0.06 µg/Lと設定値に近い値となった。クロマトグラムには問題はなく、試料調製時の希釈の間違いか検量線作成時の濃度間違いとみられる。	添付資料から濃度を計算したところ、約0.08 µg/Lと設定値に近い値となった。クロマトグラムには問題はなく、濃度を求める際の計算ミスとみられる。	試料量1000mL、定容量(測定用試料液量)0.2mLなので5000倍濃縮となっているのに、濃度計算において1000倍濃縮として計算してしまった。担当者及び確認者のチェック不足である。	計算間違い

外れ値等の原因(有機スズ化合物)

機関	棄却理由		添付資料から推定した原因		アンケートでの原因	推定される原因等
	TBT	TPT	TBT	TPT		
J	Grubbs(大きい値)	Grubbs(大きい値)	試料及び標準溶液の応答値から濃度を計算したところ、約0.5 $\mu\text{g/L}$ となった。	報告された試料及び標準溶液の応答値から濃度を計算したところ、約0.03 $\mu\text{g/L}$ となった。単位間違いか計算ミスの可能性が高いが、添付資料がなく、これ以上の原因推定はできなかった。		計算間違い
K	Grubbs(大きい値)		試料及び標準溶液の応答値から濃度を計算したところ、約0.009 $\mu\text{g/L}$ となった。			計算間違い

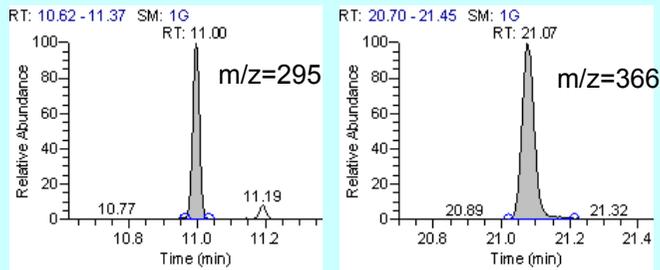
以上のように、外れ値の原因としては「計算間違い」が多くみられる

各分析法によるクロマトグラム の例 (有機スズ化合物)



TBT

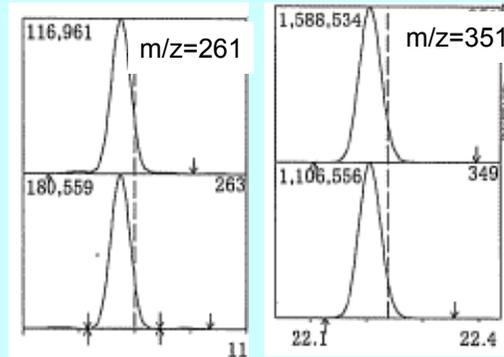
TPT



TBT-d₂₇
(サンプルスパイク)

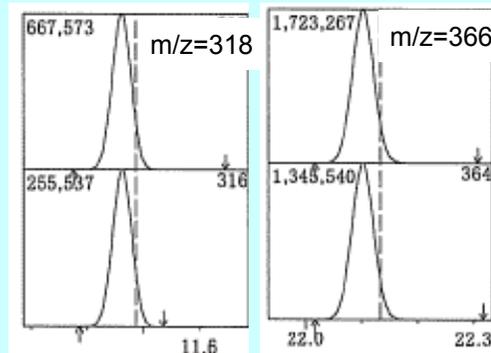
TPT-d₁₅
(サンプルスパイク)

試料溶液



TBT

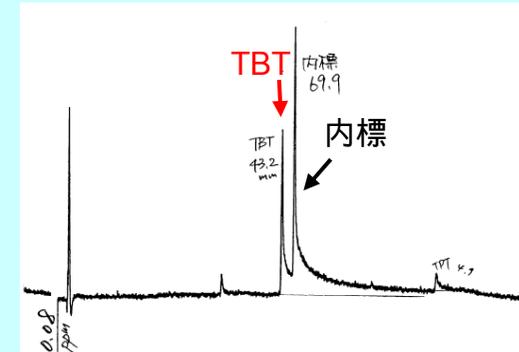
TPT



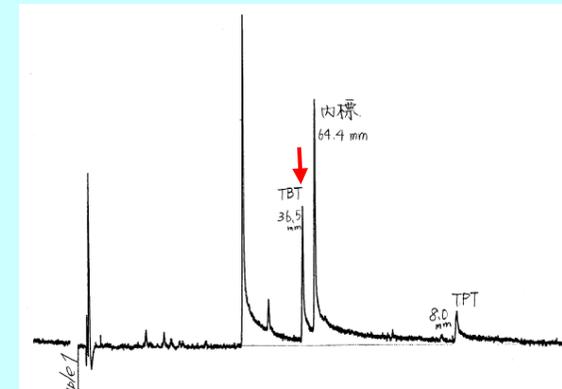
TBT-d₂₇

TPT-d₁₅

試料溶液



標準溶液
(TBT 0.424ng)



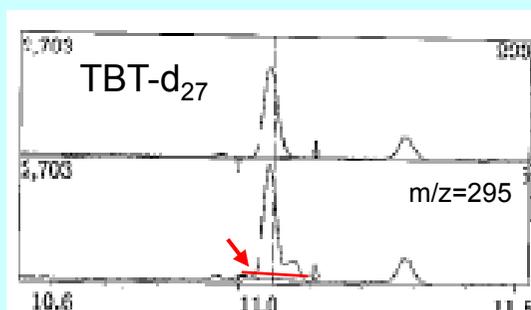
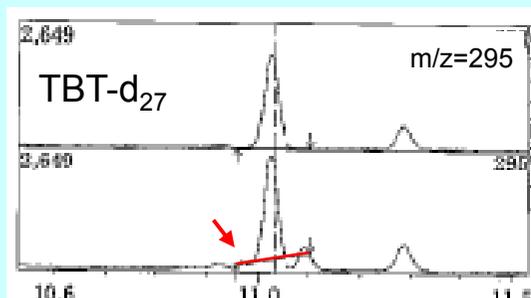
試料溶液

プロピル化GC/MS

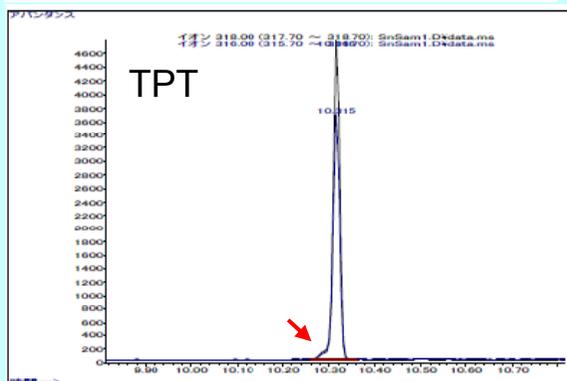
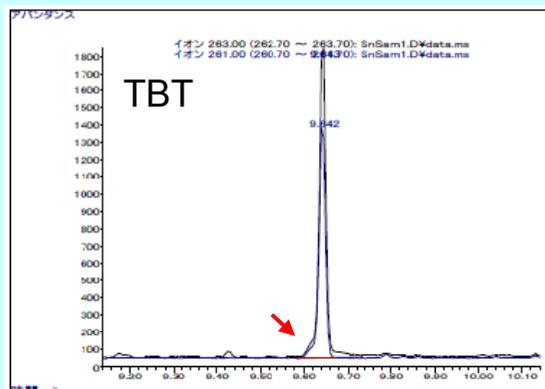
エチル化GC/MS

プロピル化GC-FPD

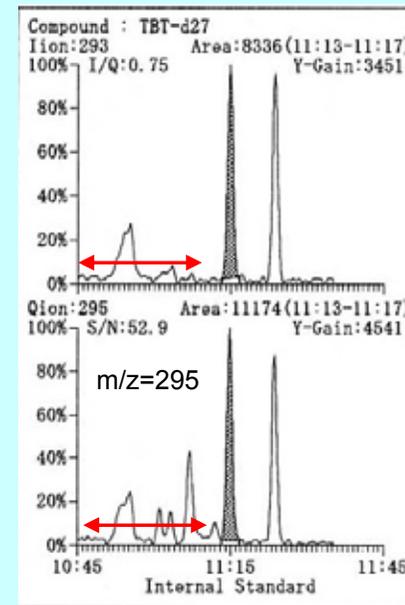
良好でないクロマトグラムの例 (有機スズ化合物)



いずれも試料溶液



試料溶液



試料溶液

- 積分のベースラインが不適切(左)→自動処理に任せず、自分で確認することが必要
- 試料溶液中でピークのリーディングが見られる(中)→GC測定条件を見直すか、注入口のメンテナンスが必要
- TBT-d₂₇(TBTのサンプルスパイク)に妨害がある(右)→適切なクリーンアップが必要

要因別の解析(有機スズ化合物)

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

: TBT、TPT共通で明確な傾向を示す要因はなかった

解析結果を例示(TBTの例)

- ・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)
- ・シリンジスパイク内標準物質使用
- ・サンプルスパイク内標準物質(注): 使用、回収率
- ・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)

(参考) 分析用試料の調製方法 : 使用した容器、使用した水、時間

(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。

分析方法に関する解析(有機スズ化合物)

分析方法に関する解析(トリブチルスズ化合物)

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 溶媒抽出-フッ化-GC/MS	27	0.0693	0.0125	18.0
2. 溶媒抽出-フッ化-GC/FPD	2	0.0526	-	-
3. 珪化-溶媒抽出-GC/MS	17	0.0715	0.0159	22.2
4. その他の誘導体化-GC/MS	3	0.0720	0.0336	46.7

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

分析方法に関する解析(有機スズ化合物)

クリーンアップの方法に関する解析(トリブチルスズ化合物)

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. シリカゲルカラム	0	-	-	-
2. フロリジルカラム	12	0.0700	0.0117	16.7
3. その他	0	-	-	-
4. 実施しない	37	0.0694	0.0163	23.5

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%)。

過去との比較(水質:有機スズ化合物)

誘導体化反応を含む模擬水質試料での調査結果一覧

年度	調査対象物質	機関数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	CV(%)	設定値比 (%)	目標検出下限 ($\mu\text{g/L}$) *
S 63	トリブチルスズ化合物	87	403	36.9	100.8	
H 1	トリブチルスズ化合物	95	259	43.3	81.9	0.003
11	ビスフェノールA	99	0.103	29.5	86.0	0.01
12	17 -エストラジオール	27	0.0276	48.1	92.0	0.0001
12	17 -エストラジオール	28	0.0223	40.8	89.2	0.0001
12	エチニルエストラジオール	24	0.0372	42.3	93.0	0.0001
19	トリブチルスズ化合物	49	0.0696	21.8	100.9	0.001 * 0.01 * 0.0003 *
19	トリフェニルスズ化合物	50	0.0949	21.5	99.9	0.001 * 0.01 * 0.0002 *

(注)* : 目標検出下限値の上・中段は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」(溶媒抽出-プロピル化-GC/MS、溶媒抽出-プロピル化-GC/FPD)、下段は「要調査項目等調査マニュアル」(エチル化-溶媒抽出-GC/MS)に規定する方法の値を示す。

代表的な分析実施上の留意点等 (有機スズ化合物)

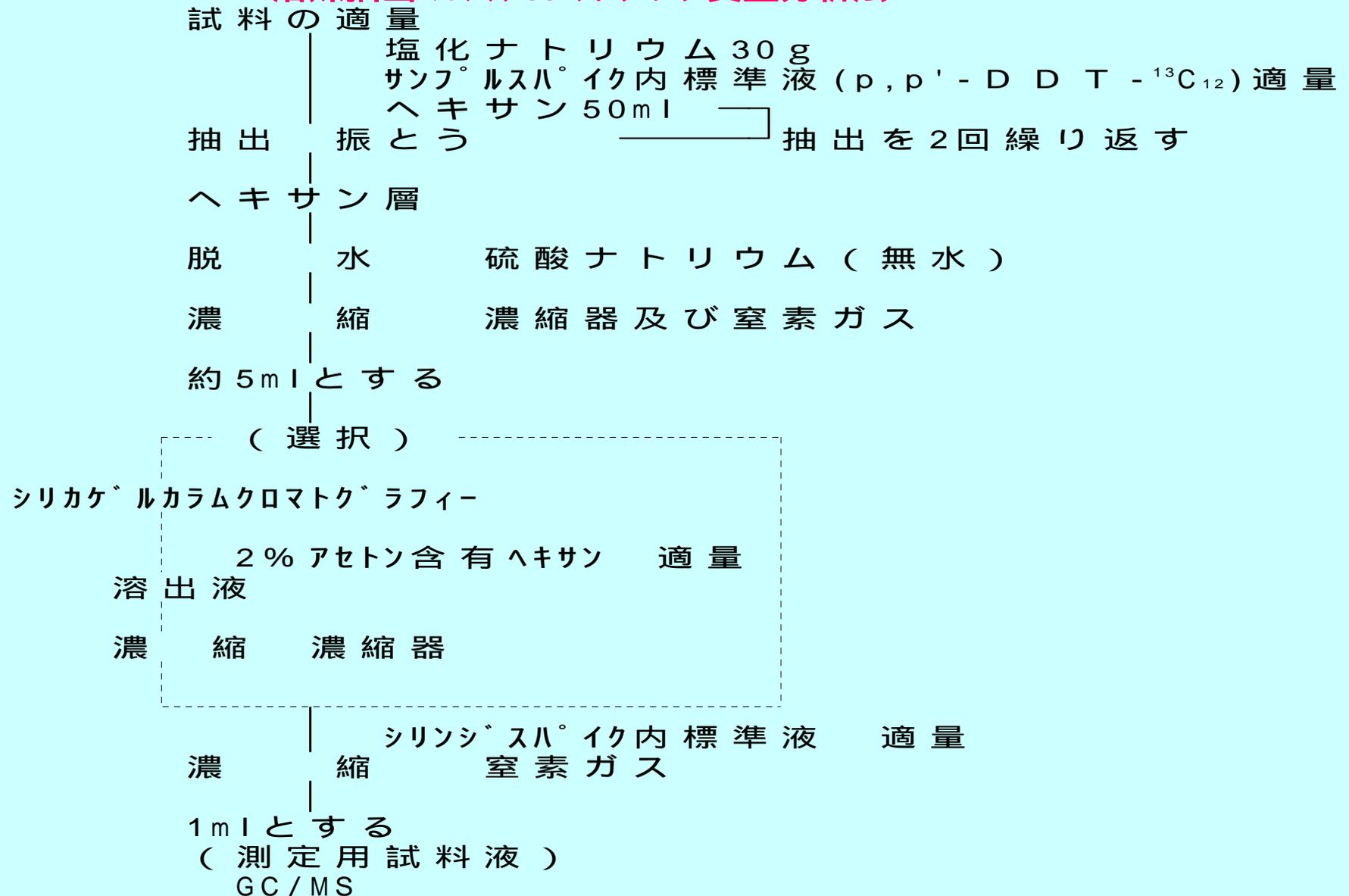
参加機関のコメント

参加機関数も少なく、共通したコメントは少ない。

しいてあげれば、汚染に注意している点である。

分析方法(有機塩素化合物)

溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法



分析方法(有機塩素化合物)

固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

- ・ODSやポリマー等を充填した固相抽出カートリッジや固相抽出ディスクを使用して抽出する
- ・シリカゲルカラムカートリッジ(又はフロリジルカラムカートリッジ)に試料液を負荷するとき、固相抽出の溶離液としてアセトン等の極性を持つ溶媒を用いた場合にはヘキサンに転溶した試料液とする
- ・その他の概略は、溶媒抽出法を参照する

回答数等 (有機塩素化合物)

外れ値等により棄却した回答数 (模擬水質試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D等	Grubbs	計	
p,p'-DDE	41	0	0	0	0.0(0.0)
p,p'-DDD	41	0	1	1	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 (有機塩素化合物)

棄却限界値 (模擬水質試料)

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
p,p'-DDE	0.0810	0.265	0.173
p,p'-DDD	0.0542	0.181	0.118

(注) 単位は「 $\mu\text{g/L}$ 」である。

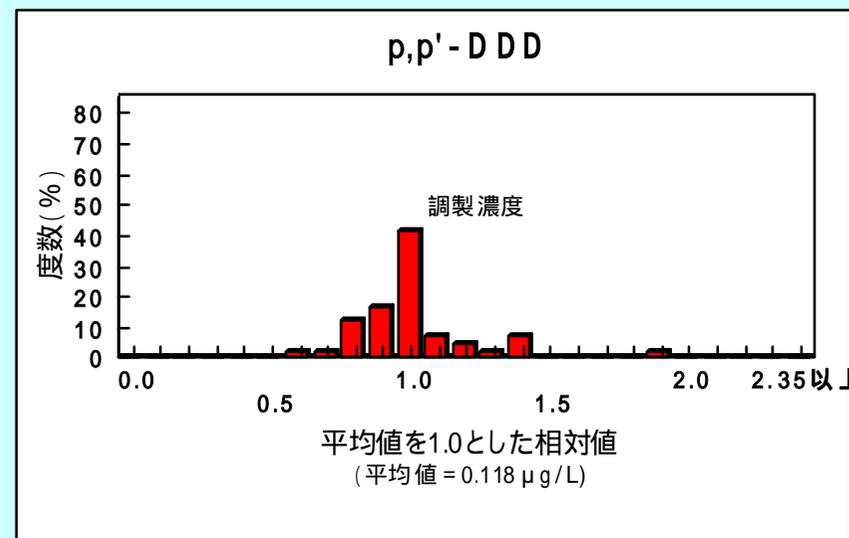
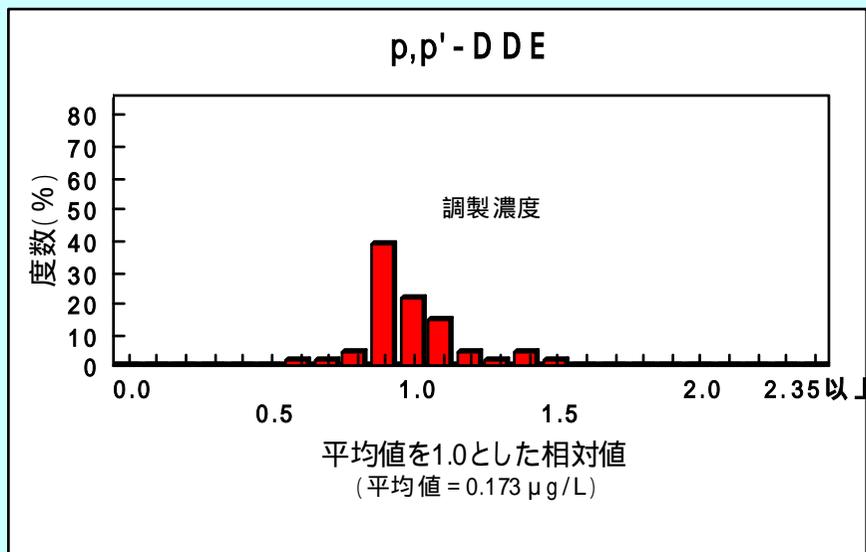
室間精度等 (有機塩素化合物)

外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬水質試料)

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 %				
p,p' -DDE	前	41	0.173	0.0302	17.5	0.108	0.252	0.165	0.18
	後	41	0.173	0.0302	17.5	0.108	0.252	0.165	
p,p' -DDD	前	41	0.120	0.0268	22.3	0.0698	0.227	0.117	0.12
	後	40	0.118	0.0208	17.7	0.0698	0.166	0.117	

(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。

ヒストグラム(有機塩素化合物)



分析方法別回答数(有機塩素化合物)

p,p'-DDE

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-GC/MS	39	0	0	0	0
2. 固相抽出-GC/MS	2	0	0	0	0
3. その他	0	0	0	0	0
合計	41	0	0	0	0

p,p'-DDD

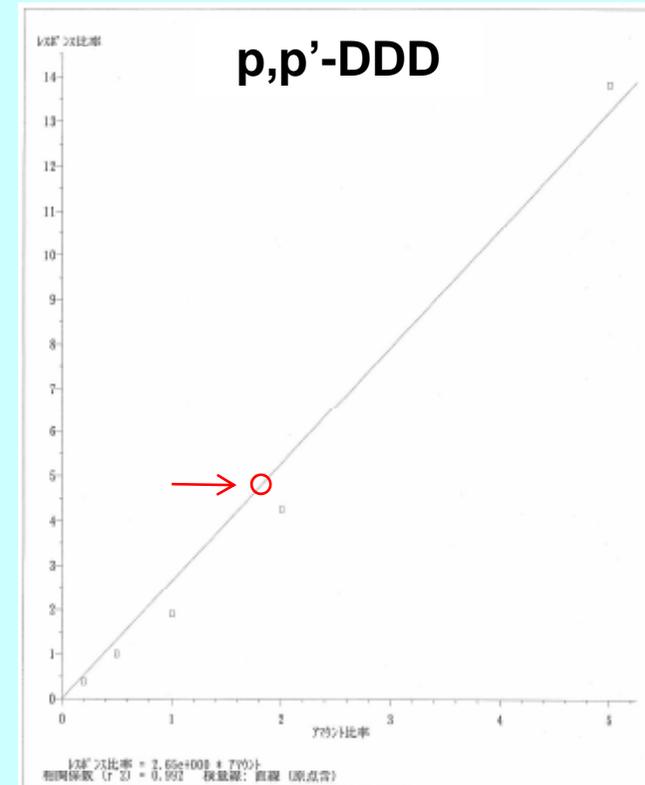
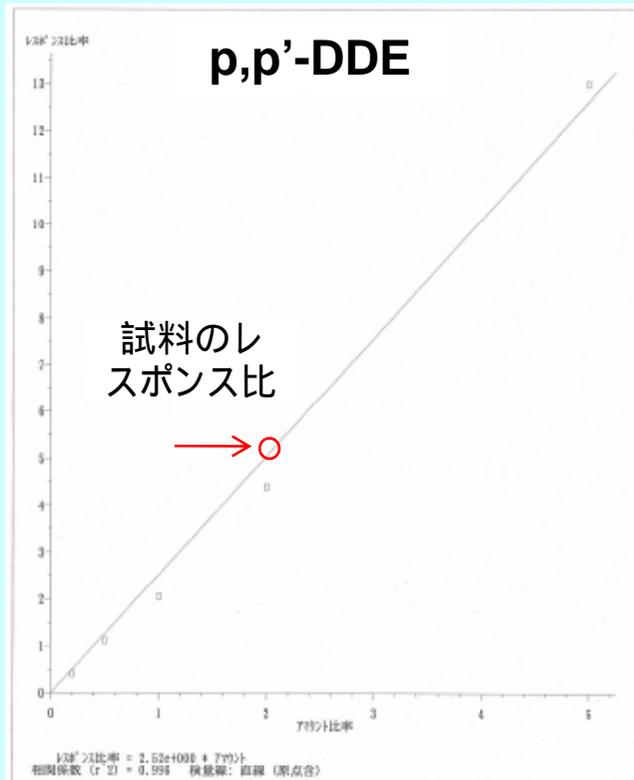
分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-GC/MS	39	0	0	1	1
2. 固相抽出-GC/MS	2	0	0	0	0
3. その他	0	0	0	0	0
合計	41	0	0	1	1

外れ値等の原因(有機塩素化合物)

p,p'-DDD

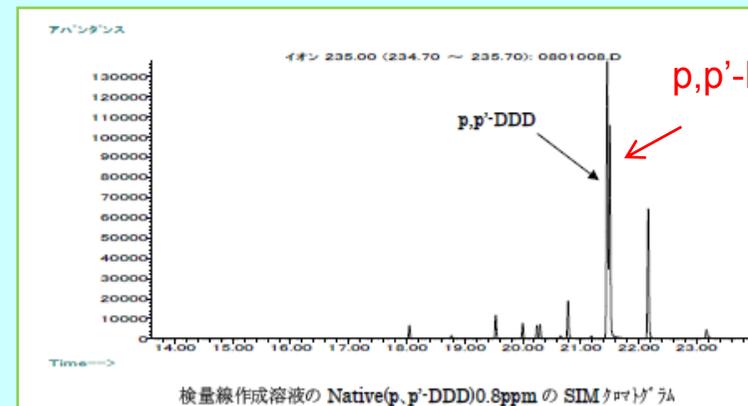
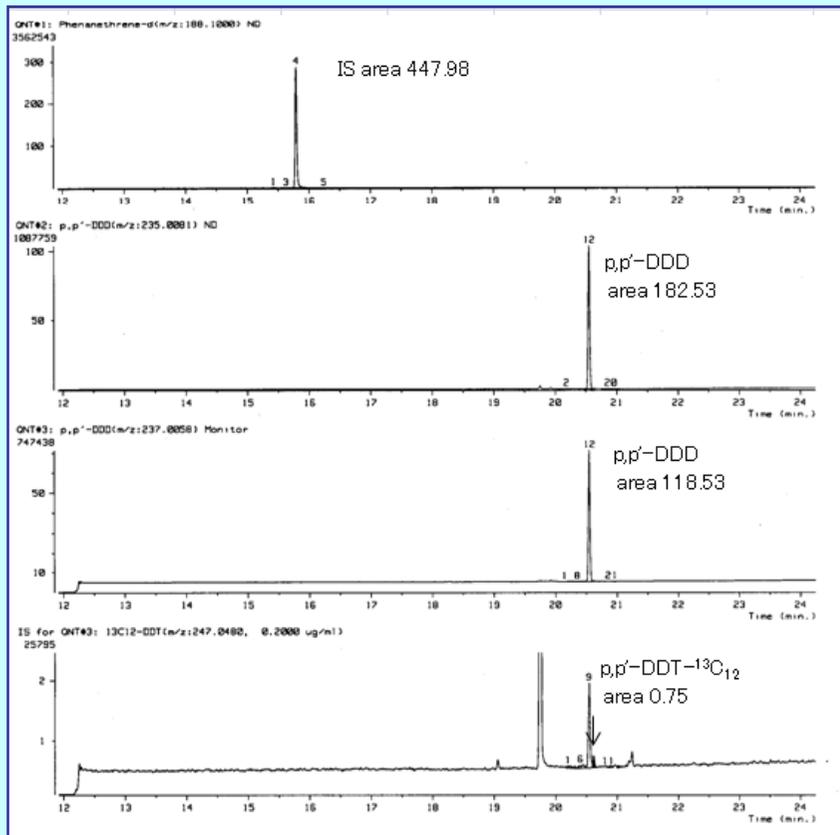
機関	外れ値	アンケート調査での当該機関の棄却原因に関する回答	是正措置の回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	Grubbs (大きい値)	検量線の範囲が適切であった。エクセル計算で、別の検量線を誤使用した。	データ入力前の再確認を必ず行う。	誤った検量線を用いたことによると考えられる。しかし、サンプルスパイクの回収率が低い、提出されたクロマトグラムは2点分しかない、検量線の濃度範囲が必ずしも適切でない、シリンジスパイクのアバンダンスが検量線作成時と試料測定時と異なっている、検量線作成時のシリンジスパイクの変動が大きい、などの分析上検討すべき課題が提出された報告書類から示唆される。

良好でない検量線例 (有機塩素化合物)

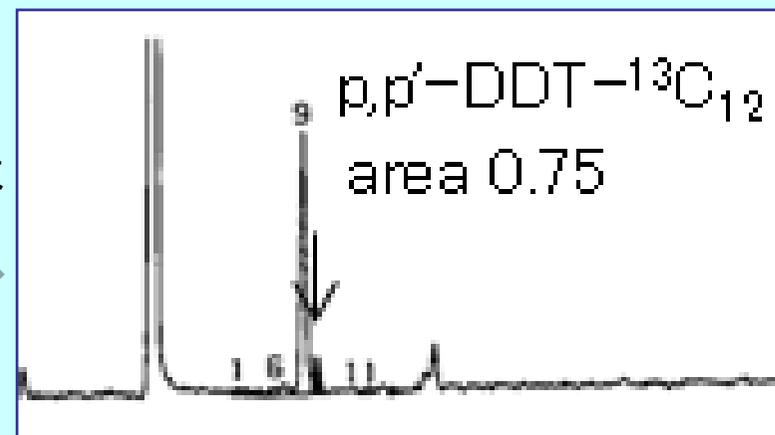


- 検量線が良好でない → 濃度範囲が広いと曲線になりやすいため、試料のレスポンスに近い濃度領域で検量線を作成する

良好でないクロマトグラム例 (有機塩素化合物)



拡大



•カラムの昇温条件が不適切

- 、 : p,p'-DDDとp,p'-DDTのピークを分離できない
- 、 : p,p'-DDT-¹³C₁₂のピークが直前の妨害ピークと分離できていない

要因別の解析(有機塩素化合物)

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

:p,p'-DDE、p,p'-DDD共通で明確な傾向を示す要因はなかった

解析結果を例示(p,p'-DDEの例)

- ・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)
 - ・シリンジスパイク内標準物質使用
 - ・サンプルスパイク内標準物質(注):使用、回収率
- ・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)

(参考)分析用試料の調製方法 :使用した容器、使用した水、時間

(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。

分析方法に関する解析 (有機塩素化合物)

分析方法に関する解析 (p,p'-DDE)

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 溶媒抽出-GC/MS	39	0.172	0.0308	17.9
2. 固相抽出-GC/MS	2	0.189	-	-
3. その他	0	-	-	-

分析方法に関する解析(有機塩素化合物)

クリーンアップの方法に関する解析 (p,p'-DDE)

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. シリカゲルカラム	3	0.200	0.0459	22.9
2. フロリジルカラム	0	-	-	-
3. その他	0	-	-	-
4. 実施しない	37	0.169	0.0264	15.6

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%)。

代表的な分析実施上の留意点等 (有機塩素化合物)

参加機関のコメント

参加機関数も少なく、共通したコメントは少ない。

しいてあげれば、以下のとおり。

[汚染等]

汚染に注意

[濃縮]

濃縮時、乾固しないように注意