

平成22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
(農薬等の分析)

平成23年7月12日 東京

平成23年7月21日 大阪

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)
農薬 (要監視項目)

ジクロルボス 3.50μg/L

フェノブカルブ 4.20μg/L

その他の物質 (要調査項目等)

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 5.74ng/L

ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) 8.98ng/L

(注) PFOS、PFOAはアニオンとしての濃度を示す。

試料

- ・農薬 (要監視項目)
指針値より低濃度とする。
(指針値の1/10～1/2)
- ・その他の物質 (要調査項目等)
十分に測定可能な濃度とする。
(検出下限の100倍程度)

項目	調製濃度 (設定値) A	指針値 B	A / B
ジクロルボス	3.5 µg/L	8 µg/L	0.44
フェノブカルブ	4.2 µg/L	30 µg/L	0.14

項目	調製濃度 (設定値) A	検出下限値 B	A / B
PFOS	5.74ng/L	0.04ng/L	154
PFOA	8.98ng/L	0.07ng/L	128

試料

・模擬水質試料 (農薬等分析用)

・・・共通試料3

共通試料3－1

農薬 (ジクロルボス、フェノブカルブ) 分析用

共通試料3－2

その他の物質 (PFOS、PFOA) 分析用

分析試料は、参加機関において共通試料を1000倍となるように水で希釈して混合・調製する。

分析方法 (推奨方法)

- ・農薬 (ジクロロボス、フェノブカルブ)
「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」
(平成5年4月、環水規第121号、環境庁水質保全局水質規制課)
- ・その他の物質 (PFOS、PFOA)
「要調査項目等調査マニュアル (水質、底質、水生生物)」
(平成20年3月、環境省水・大気環境局水環境課)

分析方法 (推奨方法)

分析方法	農薬		その他
	ジクロボス	フェブカズ	PFOS、PFOA
溶媒抽出法又は固相抽出法 ガスクロマトグラフ質量分析法 ガスクロマトグラフ法(FTD) ガスクロマトグラフ法(FPD) ガスクロマトグラフ法(ECD)	○ ○ ○ ○	○ ○	
固相抽出法 液体クロマトグラフ質量分析法(LC/MS) 液体クロマトグラフ質量分析法(LC/MS/MS)			○1 ○1

(注) ○ : 要監視項目の測定方法に規定する方法

○1 : 要調査項目等調査マニュアルに規定する方法

農薬（要監視項目） の結果

- ・ジクロルボス
- ・フェノブカルブ

分析方法 (推奨方法)

農薬 (溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法又はガスクロマトグラフ法)

試料 分液漏斗

↓ ← 塩化ナトリウム 50g

↓ ← ジクロロメタン 100mL

振とう 約 10 分間

(2 回 抽出)

↓

ジクロロメタン層

↓

脱水 硫酸ナトリウム

↓

約 7mL まで 濃縮

↓ ← ヘキサン 約 50mL

濃縮

↓ ← ヘキサン

5mL とする (定容)

(妨害物質がない時は省略)

クリーンアップ

**フロリジルカラムクロマトグラフ法
又は**

シリカゲルカラムクロマトグラフ法

GC/MS

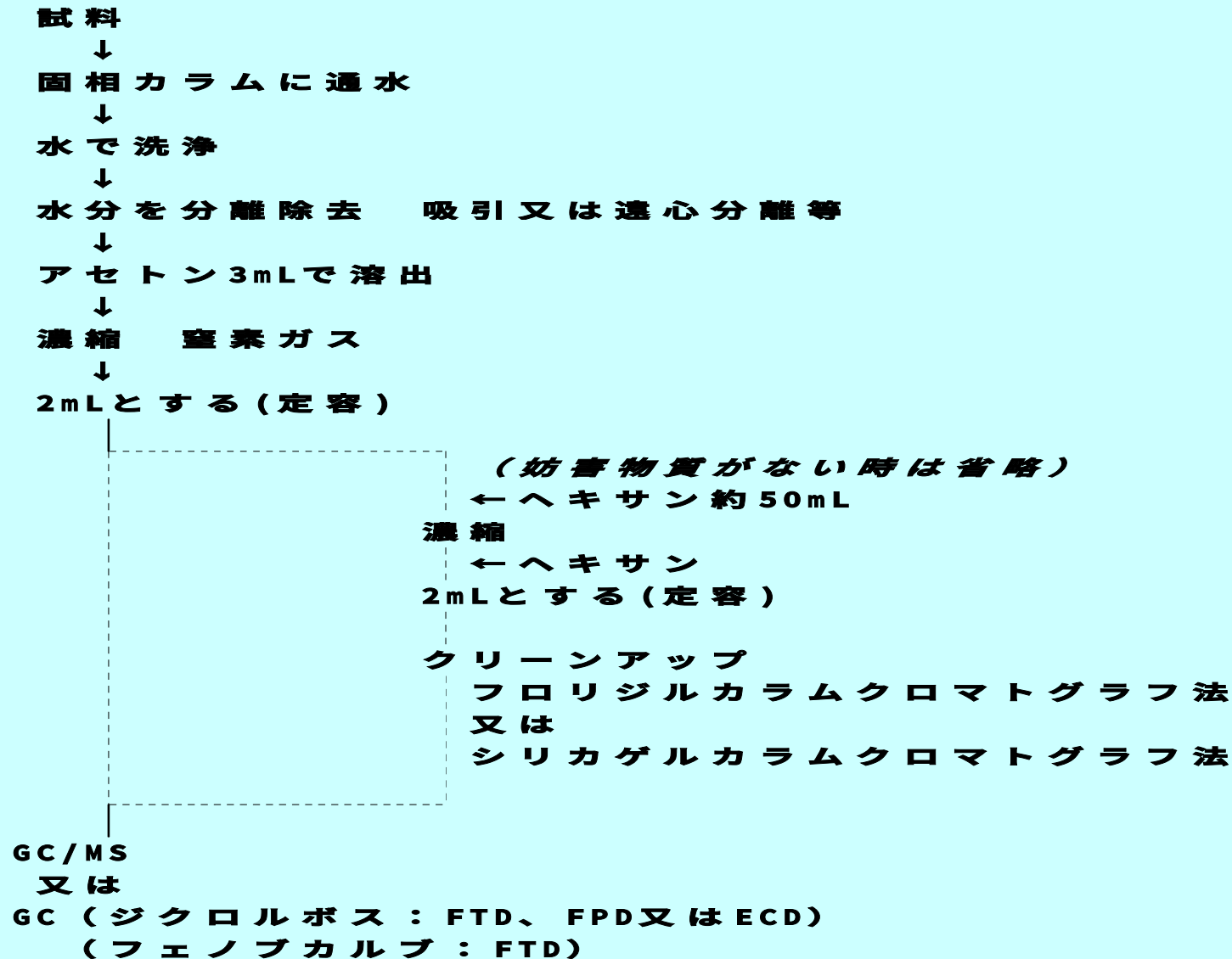
又は

GC (ジクロロボス : FTD、FPD 又は ECD)

(フェノブカルブ : FTD)

分析方法 (推奨方法)

農薬 (固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法又はガスクロマトグラフ法)



回答数等 (農薬)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
ジクロルボス	182	0	4	4	2.2(2.2)
フェノブカルブ	184	0	7	7	3.8(3.8)

(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 (農薬)

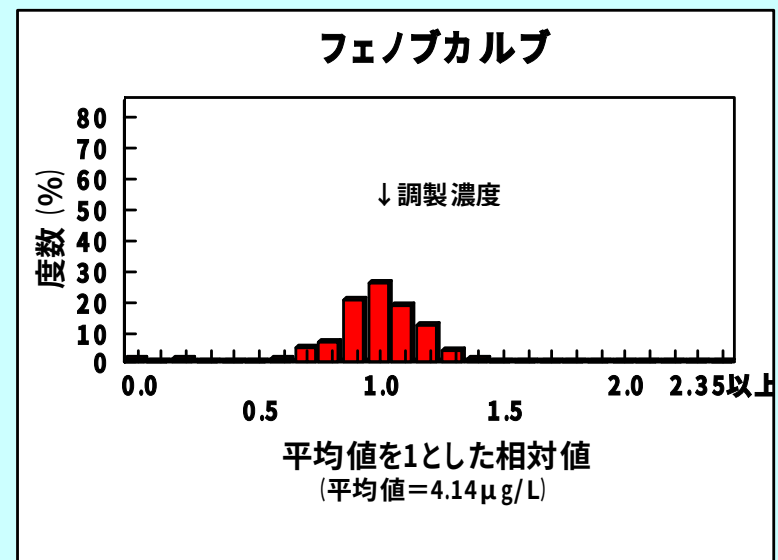
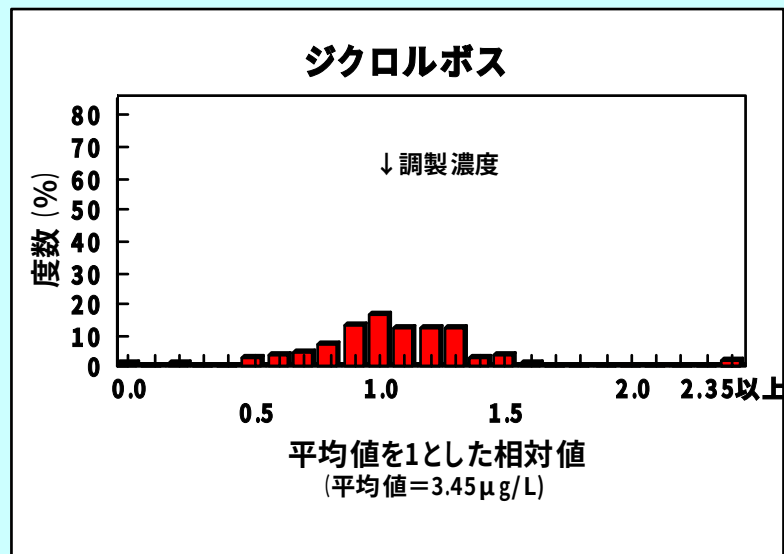
分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値等棄却後の平均値
	μg/L	μg/L	μg/L
ジクロルボス	0	7.07	3.45
フェノブカルブ	1.79	6.49	4.14

室間精度等 (農薬)

分析項目	棄却	回答数	平均値 μg/L	室間精度		最小値 μg/L	最大値 μg/L	中央値 μg/L	調製濃度 (設定値) μg/L
				S.D. μg/L	CV %				
ジクロルボス	前	182	21.7	243	1120	0.00279	3290	3.49	
	後	178	3.45	1.02	29.5	0.00279	6.57	3.46	3.50
フェノカルブ	前	184	28.9	337	1170	0.00324	4570	4.12	
	後	177	4.14	0.660	16.0	2.24	5.98	4.12	4.20

(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 (農薬)



分析方法別回答数(農薬)

(ジクロルボス)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. 溶媒抽出-GC/MS	23	0	0	1	1
2. GC/FTD	0	-	-	-	-
3. GC/FPD	0	-	-	-	-
4. GC/ECD	0	-	-	-	-
5. 固相抽出-GC/MS	156	0	0	3	3
6. GC/FTD	0	-	-	-	-
7. GC/FPD	0	-	-	-	-
8. GC/ECD	0	-	-	-	-
9. その他					
固相抽出-GC/MS/MS	3	0	0	0	0
合計	182	0	0	4	4

分析方法別回答数(農薬)

(フェノブカルブ)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. 溶媒抽出-GC/MS	21	0	1	2	3
2. GC/FTD	1	0	0	0	0
3. 固相抽出-GC/MS	159	0	4	0	4
4. GC/FTD	0	-	-	-	-
5. その他 固相抽出-GC/MS/MS	3	0	0	0	0
合計	184	0	5	2	7

外れ値等の原因(農薬)

ジクロルボス

- ・外れ値等6回答

- 外れ値 (大きい値) 4回答

- 平均値の0.113以下の値 2回答

- ・単位間違いや計算ミス 3回答

- 例 GC/MS測定で得られた定量値($\mu\text{g/L}$)に定容量(5mL)は乗じたが、試料量(1000mL)で除さなかったため、1000倍高い値となる。

- ・その他 (原因不明) 3回答

- 標準液の作成ミス、標準液が分解をしていた可能性
(ジクロルボスは比較的分解しやすい)

外れ値等の原因(農薬)

フェノブカルブ

- ・外れ値等7回答

- 外れ値 (大きい値) 2回答

- 外れ値 (小さい値) 5回答

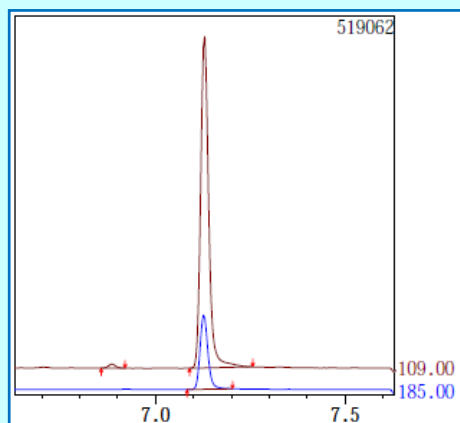
- ・単位間違いや計算ミス 4回答

- 例 GC/MS測定で得られた定量値($\mu\text{g/L}$)に定容量(5mL)は乗じたが、試料量(1000mL)で除さなかったため、1000倍高い値となる。

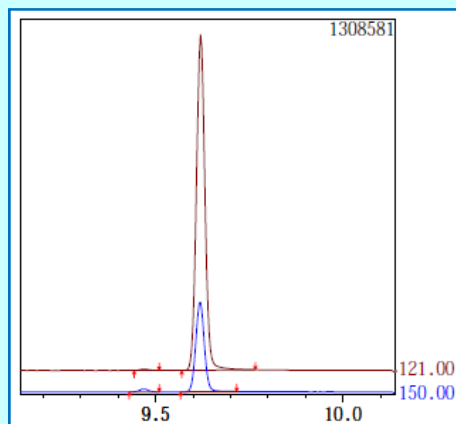
- ・その他 (原因不明) 3回答

クロマトグラム等の例1(農薬)

良い例

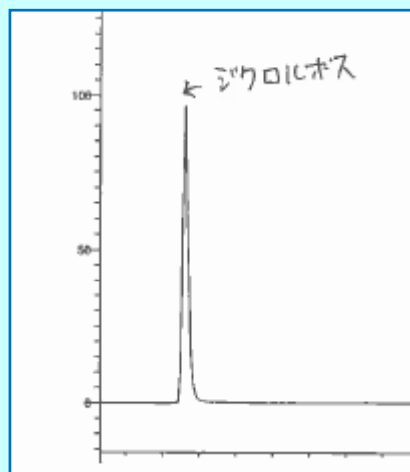


ジクロルボス

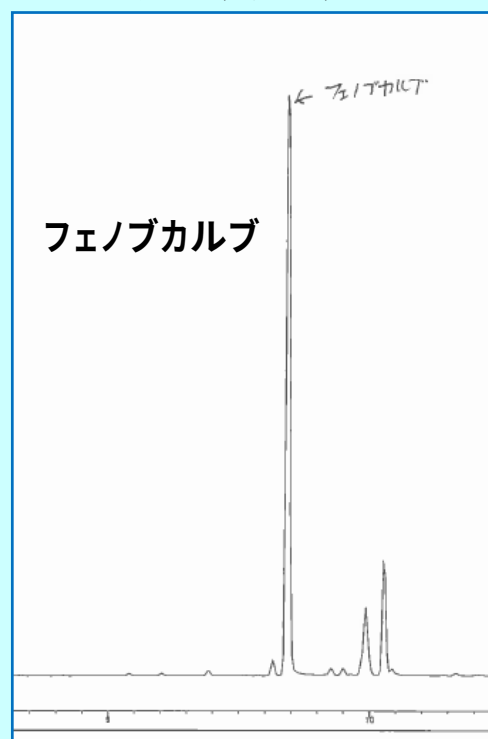


フェノブカルブ

カラム: DB-5(MS)
(0.32mm×60m, 0.25μm)
昇温条件: 50°C(1min)-
30°C/min- 200°C(0min))-
5°C/min- 230°C(0min))-
20°C/min- 270°C(8min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250°C



ジクロルボス



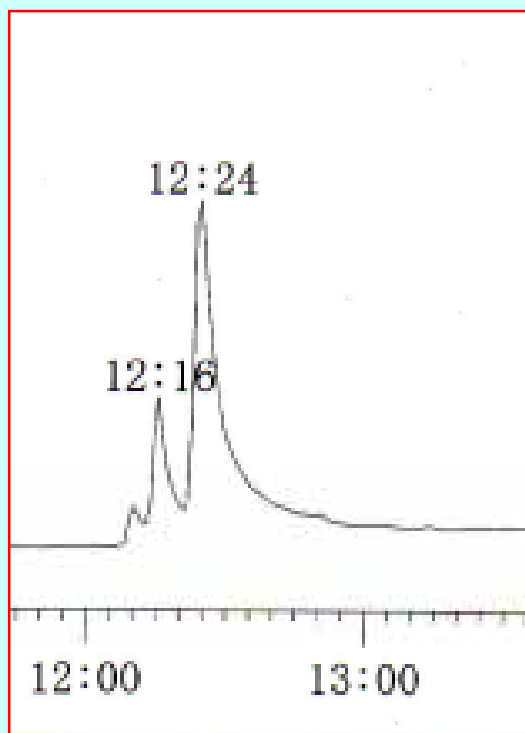
フェノブカルブ

カラム: VF-5ms
(0.25mm×30m, 0.25μm)
昇温条件: 50°C(2min)-
20°C/min- 260°C(5min)
注入量: 2 μL
注入口温度: 250°C

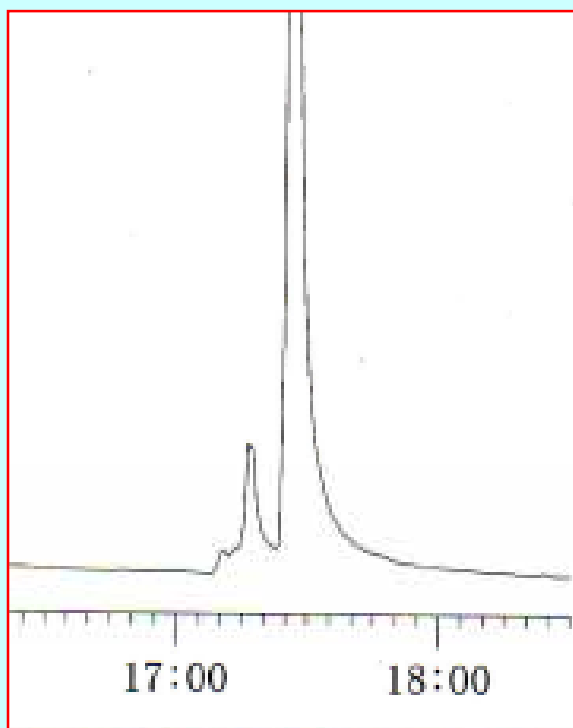
精度管理試料

クロマトグラム等の例2(農薬)

ジクロルボス



フェノブカルブ



外れ値

フェノブカルブ: G 小

テーリング

ピークが割れている

精度管理試料

カラム: ZB-5MS (0.25mm × 30m, 0.25μm)

昇温条件: 40°C(2min)-10°C/min-280°C(0min)

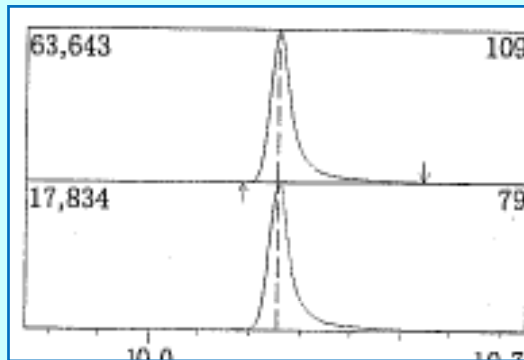
注入量: 1 μL

注入口温度: 250°C

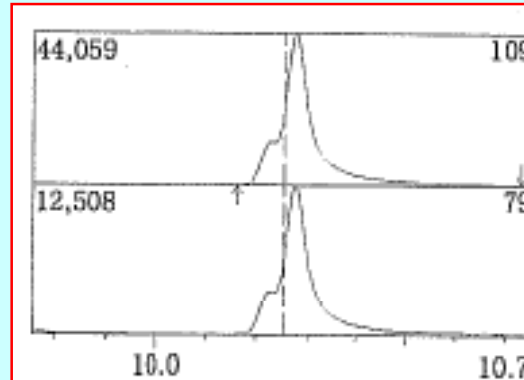
アセトン溶出 脱水なし

クロマトグラム等の例3 (農薬)

精度管理試料のみピーク割れ



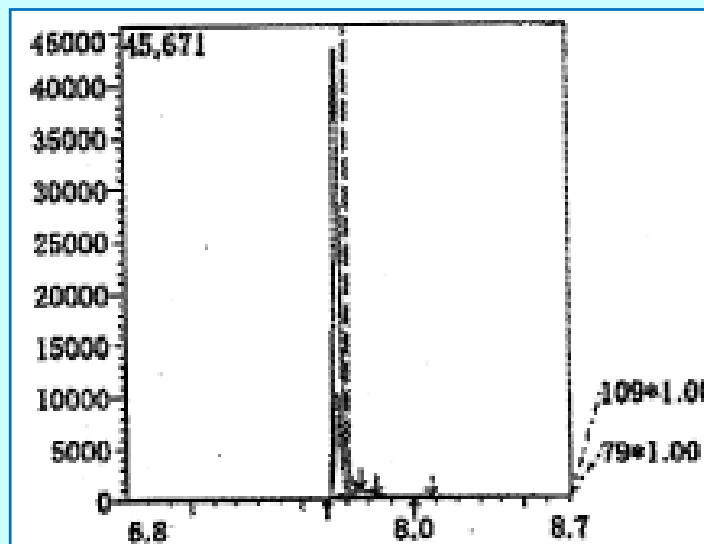
STD 0.3ppm



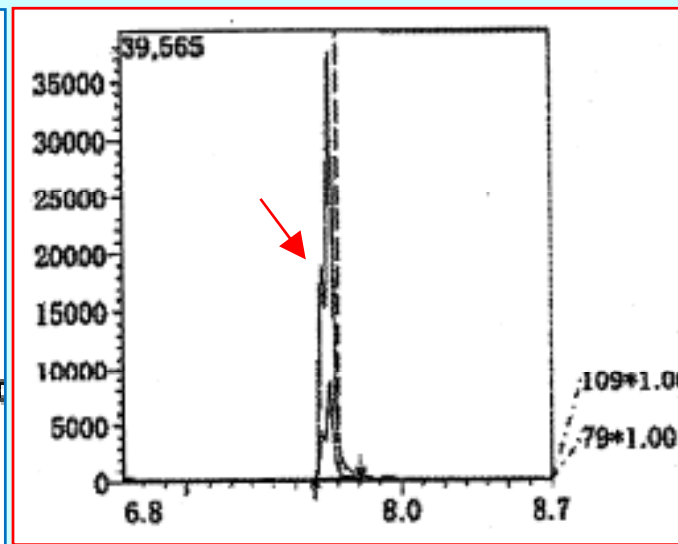
精度管理試料

カラム: Rtx-1 (0.25mm×30m, 1 μm)
 昇温条件: 50°C(2min)-
 20°C/min-180°C(0min)-
 2°C/min-210°C(0min)-
 10°C/min-280°C(4.5min)-
 注入量: 1 μL
 注入口温度: 200°C

N₂ガスによる乾燥
 アセトン溶出 脱水なし



STD



精度管理試料

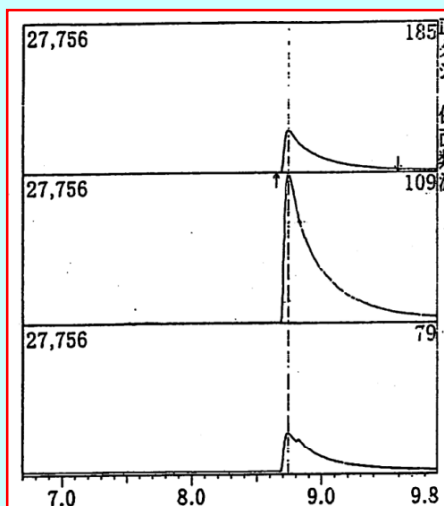
カラム: Rtx-5 MS
 (0.25mm×30m, 0.25μm)
 昇温条件: 50°C(1min)-
 20°C/min- 120°C(0min)-
 5°C/min- 280°C(3min)
 注入量: 1 μL
 注入口温度: 250°C

N₂ガスによる乾燥
 アセトン溶出 脱水なし

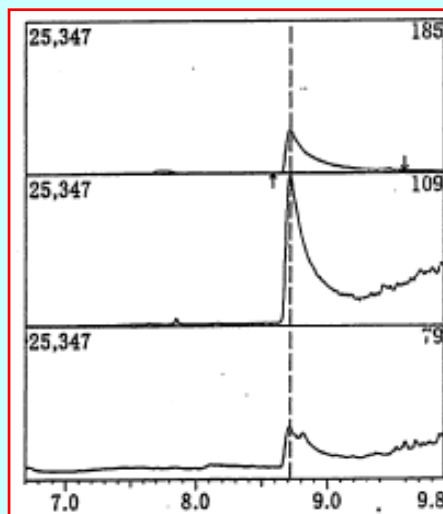
ジクロルボス

クロマトグラム等の例4(農薬)

標準試料、精度管理試料共にテーリング



STD

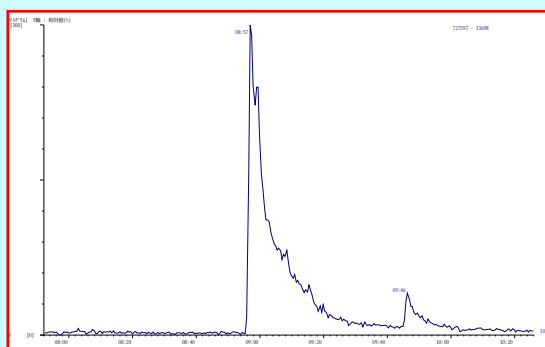


精度管理試料

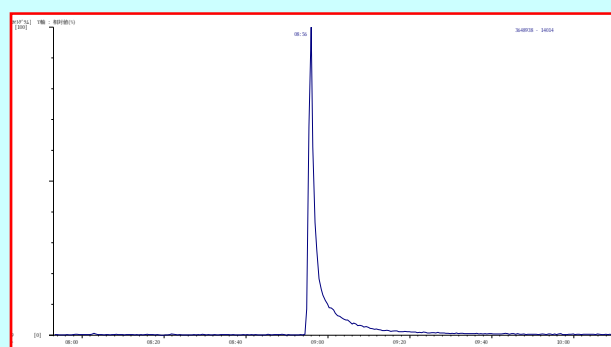
カラム: Rtx-5MS
(0.25mm×30m, 0.25μm)
昇温条件: 50°C(1min)-
20°C/min-300°C(10min)-
注入量: 1 μL
注入口温度: 250°C

フェノブカルブも同様にテーリング

N₂ガスによる乾燥
アセトン溶出 脱水なし



STD



精度管理試料

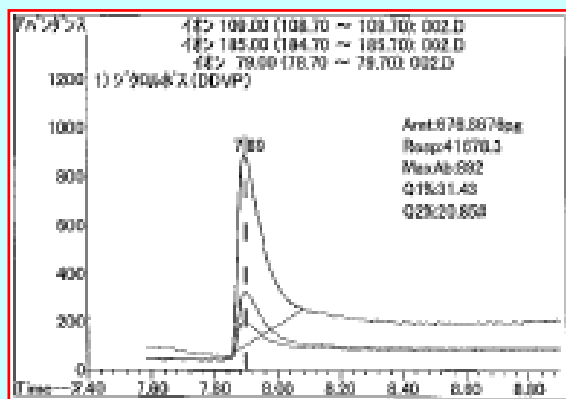
ジクロルボス

カラム: HP-5(MS) (0.25mm×30m,
0.25μm)
昇温条件: 60°C(4min)-20°C/min-
160°C(0min) 7°C/min-
310°C(8min)
注入量: 2 μL
注入口温度: 270°C

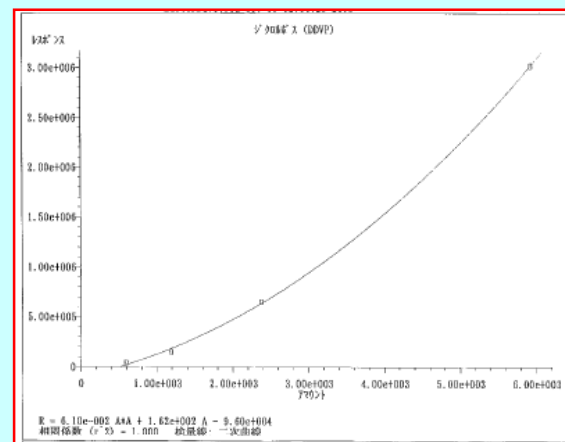
アセトン溶出 ヘキサン転溶
ボウショウ脱水

クロマトグラム等の例5(農薬)

テーリングが検量線に与える影響

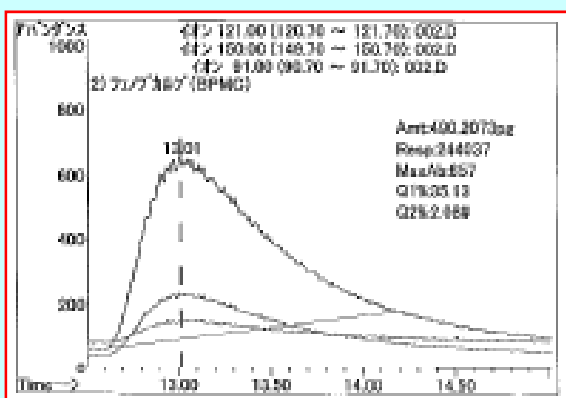


ジクロロボス

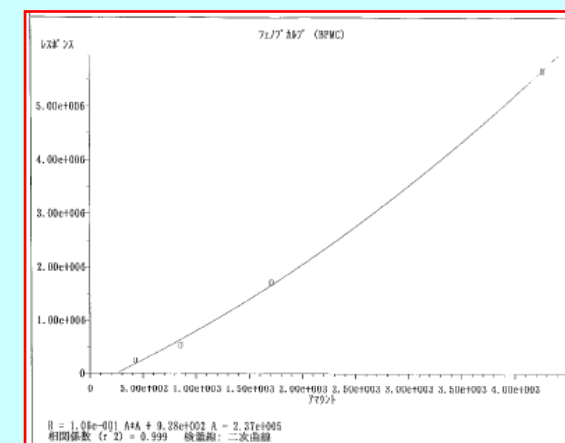


下に凸の二次曲線

Y切片の値が大きな負の値



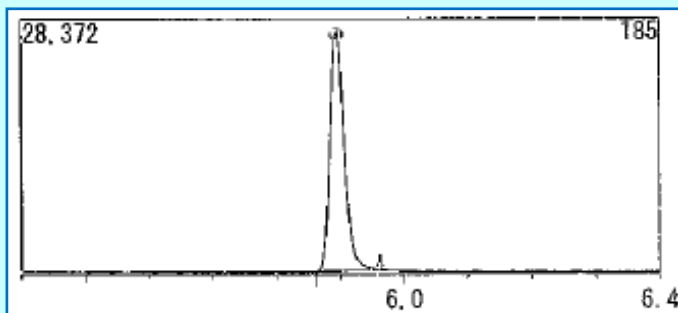
フェノブカルブ



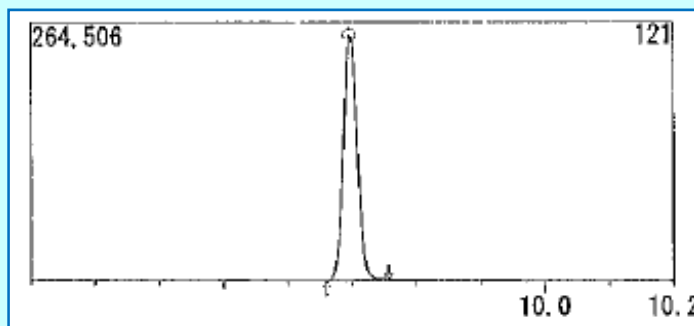
カラム: HP-5 (MS) (0.32mm×30m, 0.25μm)
昇温条件: 60°C(1min)-10°C/min- 280°C
注入量: 1 μL
注入口温度: 250°C

クロマトグラム等の例6(農薬)

良い例

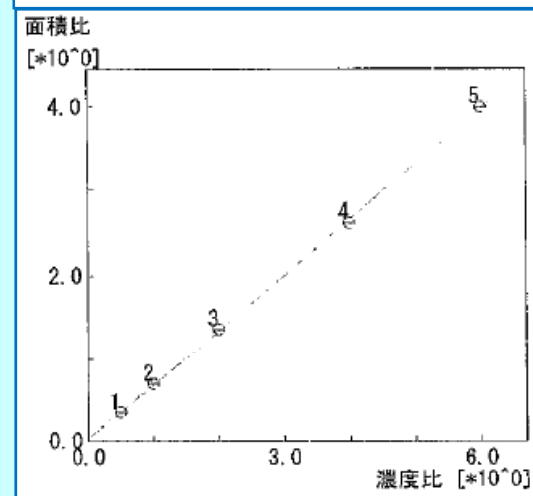
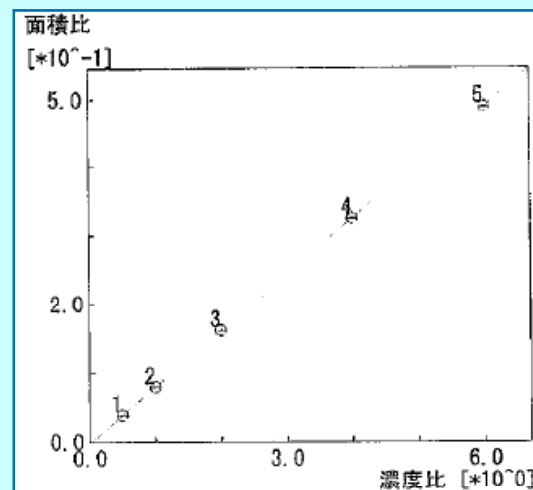


ジクロルボス



フェノブカルブ

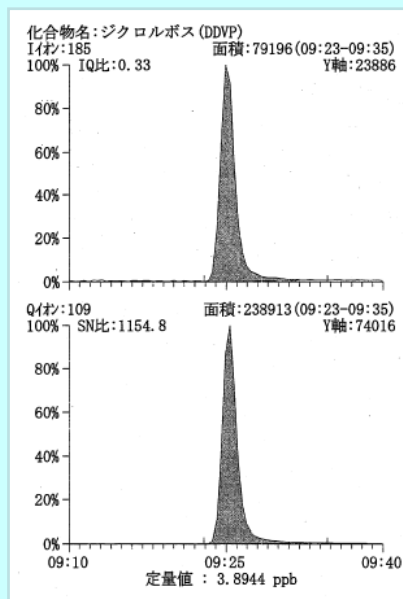
カラム: Rtx-5 MS (0.25mm×30m, 0.25μm)
昇温条件: 80°C(2min)-20°C/min- 140°C(0min)-
10°C/min- 240°C(0min)- 20°C/min- 280°C(5min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250°C



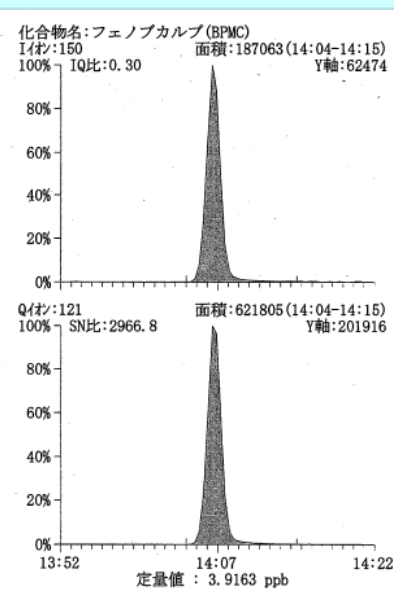
クロマトグラム等の例7(農薬)

精度管理試料のみリーディング(フロンティング)

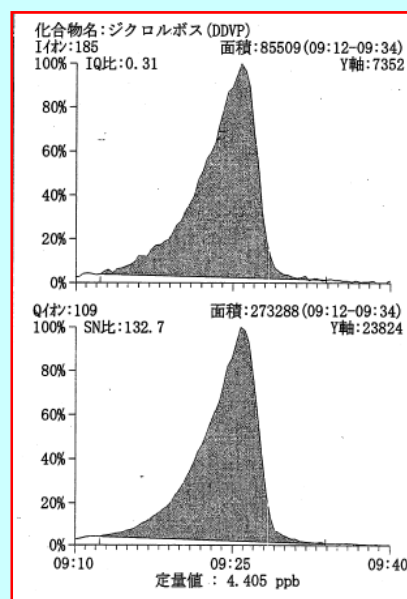
ジクロロボス



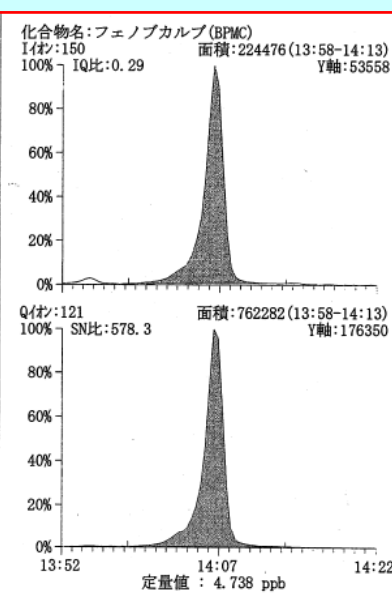
フェノブカルブ



ジクロロボス



フェノブカルブ



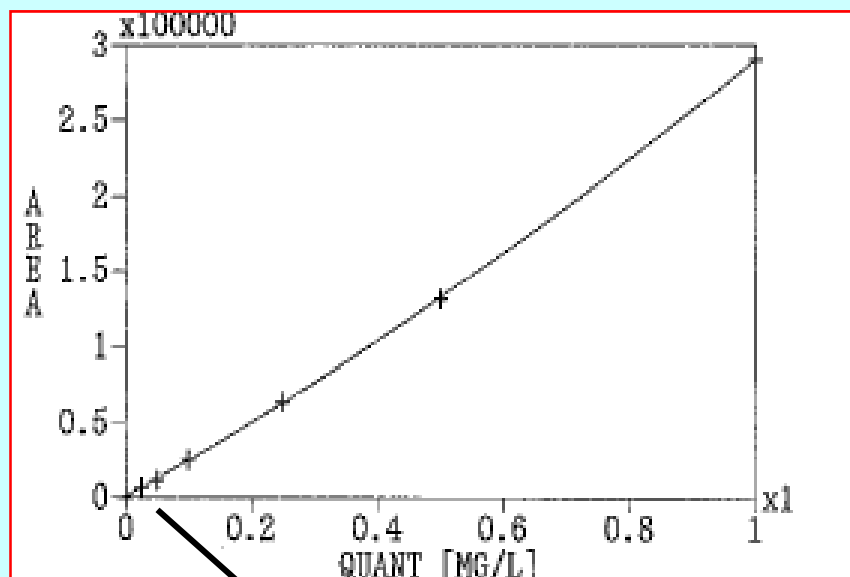
STD

精度管理試料

カラム: DB-5(MS) (0.25mm×30m, 0.25μm)
昇温条件: 50°C(2min)-10°C/min- 200°C(0min)-
10°C/min- 270°C(5min)
注入量: 2 μL
注入口温度: 210°C

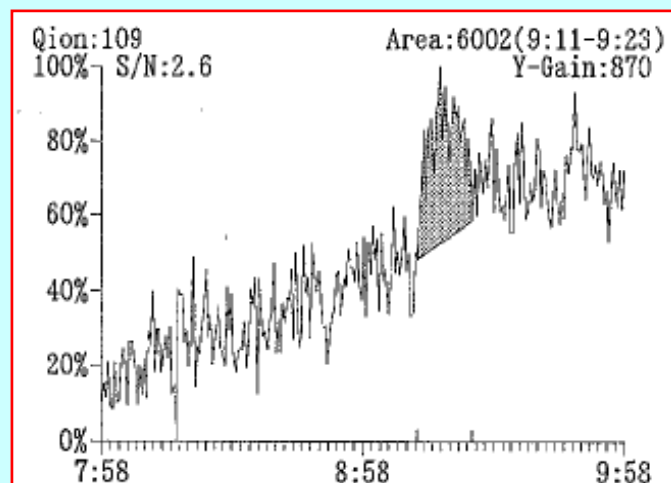
アセトン溶出 脱水なし

クロマトグラム等の例8(農薬)



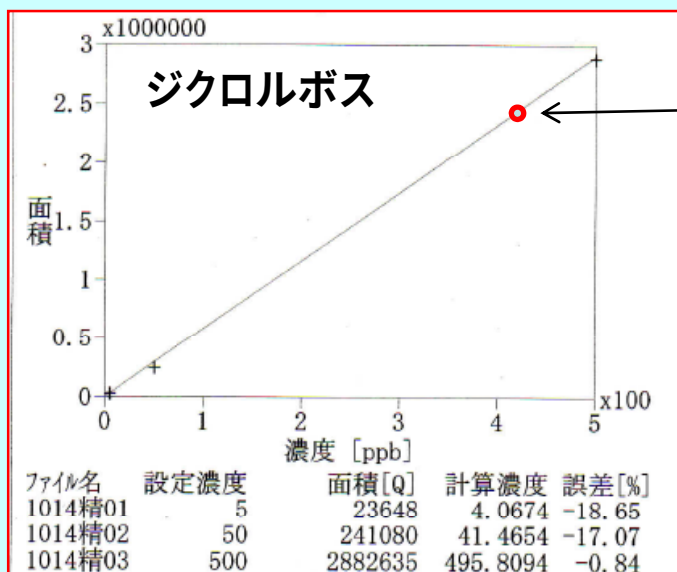
カラム: DB-XLB (0.25mm $\times$ 30m, 0.1 μ m)
昇温条件: 50°C(2min)-12°C/min-
194°C(0min) 30°C/min- 254°C(0min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 250°C

ジクロルボス



このピークの濃度を検量線範囲として採用していいのか？

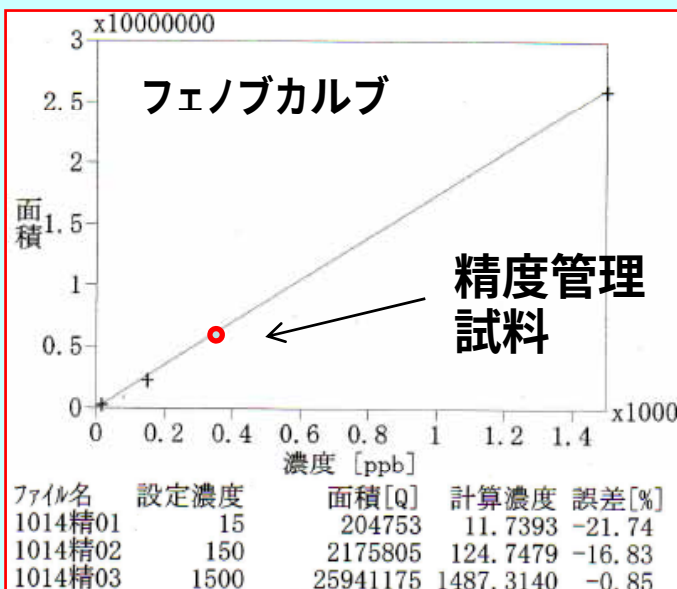
クロマトグラム等の例9(農薬)



精度管理試料

外れ値
フェノブカルブ: G 小

- ・ 検量線の点数が少ない
- ・ 間隔が均一でない
- ・ 低濃度において検量線からの乖離が大きい



精度管理
試料

カラム: ZB-5MS (0.25mm×30m, 0.25μm)
昇温条件: 40°C(2min)-10°C/min-
280°C(0min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250°C

要因別の解析(農薬)

**外れ値等を棄却後の解析
(分析結果に影響のあった要因の例)**

- **標準原液の調製（購入メーカー）**
- **試料と標準液の最高濃度の指示値の比**

要因別の解析 (農薬)

標準原液の調製 (購入メーカー)

(ジクロルボス)

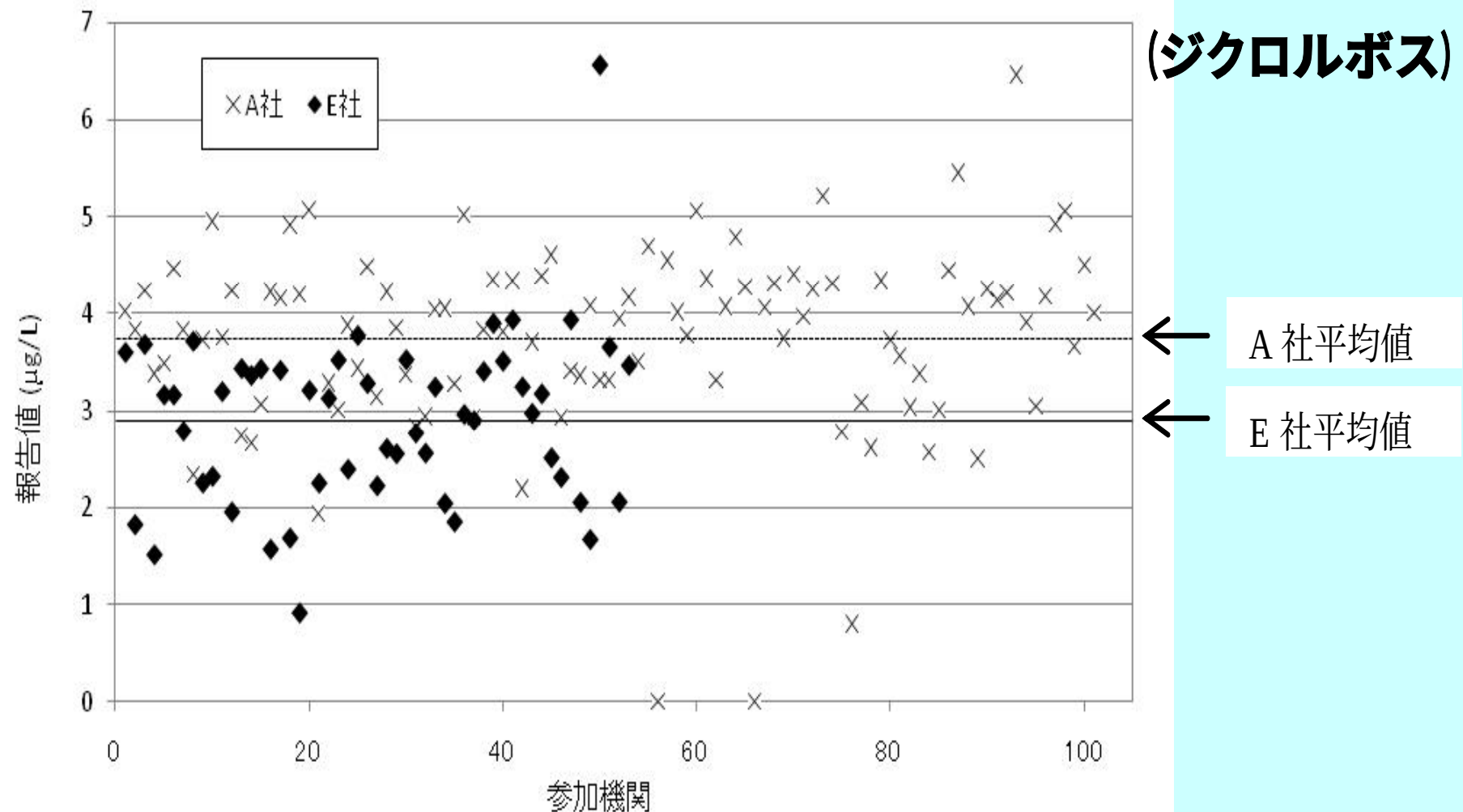
標準原液	メーカー	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
				S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 購入	1.1. A	101	3.76	0.977	26.0
	1.2. B	0	-	-	-
	1.3. C	1	0.6805	-	-
	1.4. D	0	-	-	-
	1.5. E	53	2.92	0.897	30.8
	1.6. F	1	4.376	-	-
	1. 全体	156	3.46	1.05	30.4
2. 自作	2. 全体	22	3.40	0.753	22.2

注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り (平均値の差) は水準間に認められる (両側危険率 5%)。

平均値 : 1.1と1.5

要因別の解析 (農薬)

標準原液の調製 (購入メーカー)



要因別の解析 (農薬)

標準原液の調製 (購入メーカー)

(フェノブカルブ)

標準原液 メーカー		回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
				S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 購入	1.1. A	98	4.21	0.649	15.4
	1.2. B	0	-	-	-
	1.3. C	1	4.03	-	-
	1.4. D	0	-	-	-
	1.5. E	56	3.98	0.651	16.4
	1.6. F	1	2.41	-	-
	1. 全体	156	4.11	0.667	16.2
2. 自作	2. 全体	21	4.31	0.588	13.6

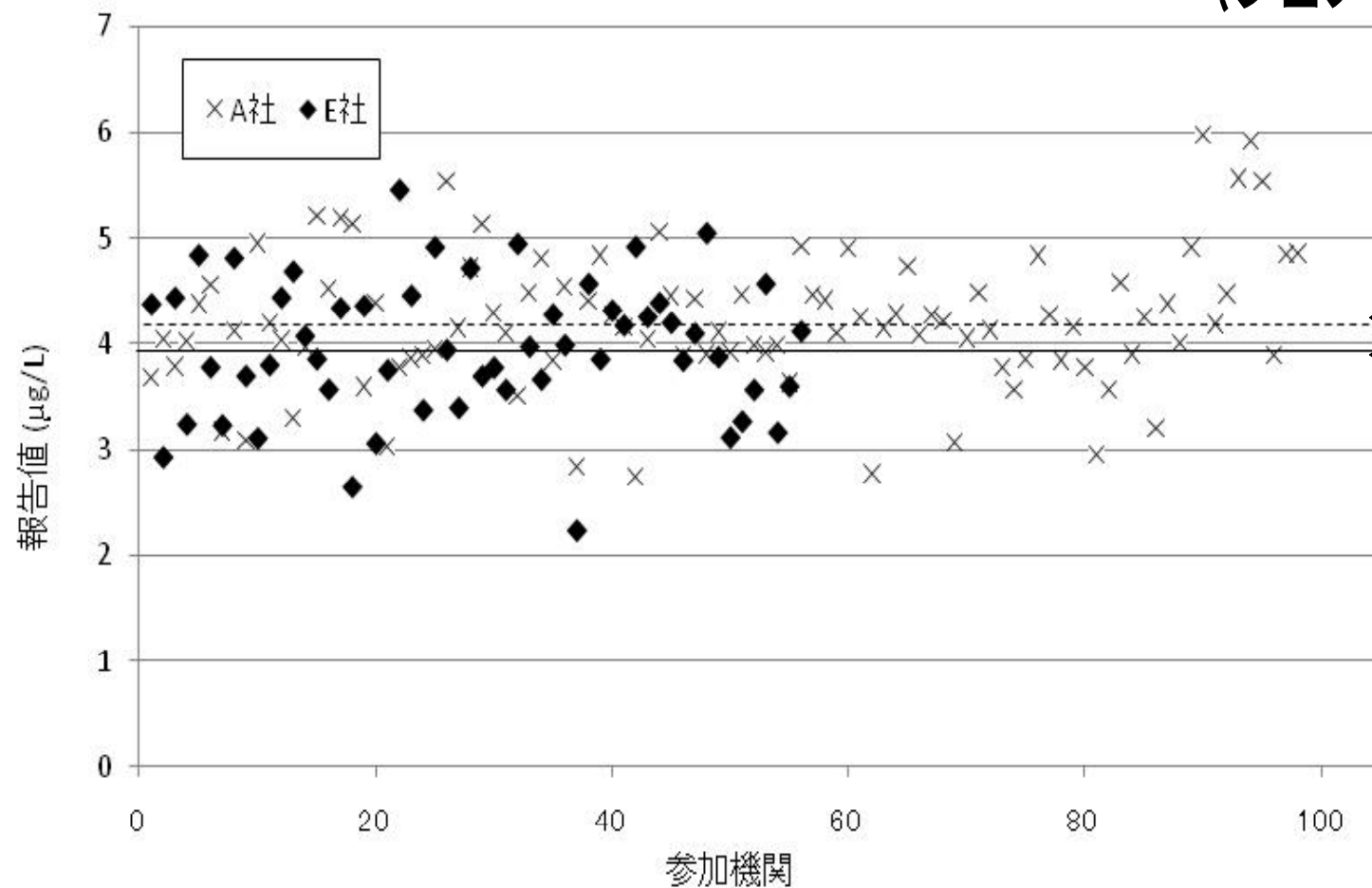
注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り (平均値の差) は水準間に認められる (両側危険率 5%)。

平均値 : 1.1と1.5、1.5と2

要因別の解析 (農薬)

標準原液の調製 (購入メーカー)

(フェノブカルブ)



A 社平均値
E 社平均値

試料と標準液の最高濃度の指示値の比 に関する解析 (農薬)

(ジクロルボス)

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	24	3.05	0.875	28.7
2. 0.25以上0.50未満	90	3.40	1.11	32.7
3. 0.50以上0.75未満	49	3.58	0.939	26.2
4. 0.75以上1.0 未満	14	4.02	0.476	11.8
5. 1.0 以上1.25未満	1	2.80	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	0	-	-	-

注) 偏り (平均値の差) は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3、1と4、2と4

精度：1と4、2と4、3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 (農薬)

(フェノブカルブ)

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	17	4.22	0.593	14.1
2. 0.25以上0.50未満	86	4.06	0.629	15.5
3. 0.50以上0.75未満	36	4.16	0.844	20.3
4. 0.75以上1.0 未満	36	4.31	0.529	12.3
5. 1.0 以上1.25未満	1	3.24	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	1	3.70	-	-

注) 偏り (平均値の差) は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4

精度 : 2と3、3と4

過去との比較 (農薬)

年 度	調査物質	回答 数	設定濃度	平均値	変動係数 (%)	備考
10	フェニトロチオン	285	0.0040mg/L	0.00331mg/L	35.6	
	イソプロチオラン	281	0.040 mg/L	0.0362 mg/L	33.9	
	イプロベンホス	226	0.011 mg/L	0.00942mg/L	32.5	
11	ピリブチカルブ	152	0.025 mg/L	0.0223 mg/L	29.5	
	ジチオピル	205	0.0085mg/L	0.00825mg/L	26.5	
	アセフェート	55	0.070 mg/L	0.0528 mg/L	45.3	
14	エンドスルファン	24	0.034 μg/L	0.0384 μg/L	33.2	
19	<i>p,p'</i> -DDE	41	0.18 μg/L	0.173 μg/L	17.5	
	<i>p,p'</i> -DDD	40	0.12 μg/L	0.118 μg/L	17.5	
20	<i>p,p'</i> -DDE	48	0.084 μg/L	0.0756 μg/L	12.0	(H19追跡調査) フミン酸0.1mg/L
	<i>p,p'</i> -DDD	49	0.066 μg/L	0.0625 μg/L	17.3	
22	ジクロルボス	178	3.5 μg/L	3.45 μg/L	29.5	
	フェノブカルブ	177	4.2 μg/L	4.14 μg/L	16.0	

分析実施上の留意点等 (農薬)

[GC/MSの性能チェック]

- ・ 標準溶液の測定で感度及びピーク形状が良好でない場合は、原因を究明して改善する
 - ・ カラムの劣化
 - ・ インサート(ライナー) などの汚れ
 - ・ カラムの接続
 - ・ 測定条件の確認

[汚染への配慮]

- ・ 汚染のないように器具をアセトンで洗ってから使用する (参加機関のコメント)

[固相抽出での注意]

- ・ 固相カートリッジのコンディショニングを確実に行う
- ・ 溶出前の乾燥を十分に行う (参加機関のコメント)
 - ・ 水分が試料液に残存しているとジクロロボスのピーク形状が悪化
 - ・ アセトン溶液での無水硫酸ナトリウム (ボウショウ) による乾燥は効果なし

分析実施上の留意点等 (農薬)

[濃縮]

- 乾固させないように注意する (参加機関のコメント)

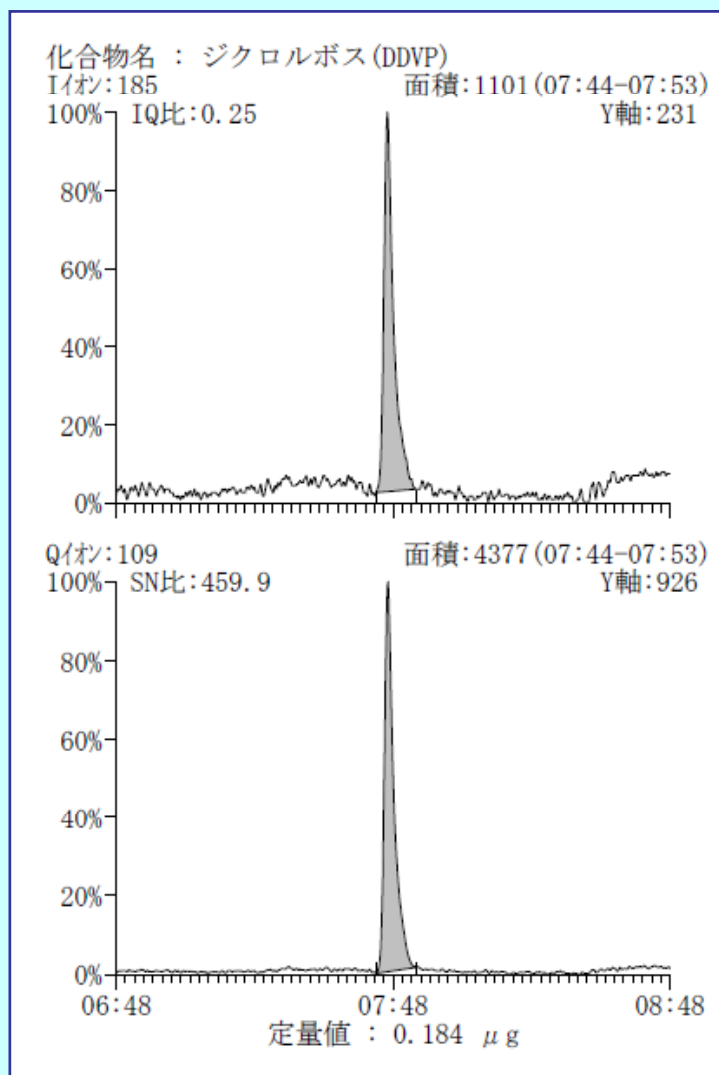
[前処理全般]

- 分解、揮散、吸着等为了避免のために、すみやかに測定を行う (参加機関のコメント)
 - 特に、ジクロルボスは分解しやすい

[GC/MS測定]

- マトリックス効果低減のため、ポリエチレングリコール添加する (参加機関のコメント)
- 適切な検量線範囲と点数を選択する
- クロスコンタミネーションを避ける
 - シリンジの洗浄回数と溶媒の最適化

分析実施上の留意点等 (農薬)



PEG (ポリエチレングリコール) を添加

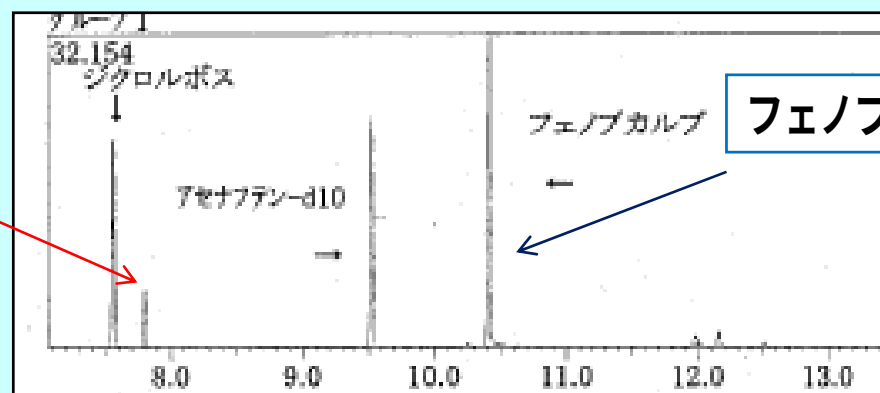
カラム: DB-1MS (0.25mm×15m, 0.25 μ m)
昇温条件: 50°C(2min)-10°C/min- 280°C(0min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 250°C

分析実施上の留意点等 (農薬)

[データ解析]

- ・ フェノブカルブはレスポンスの大きなピークを選択する

フェノブカルブ
由来のピーク



フェノブカルブ (定量用)

ただし、インサートが汚れてくると強度が逆転する傾向がある

[結果の確定]

- ・ 複数的人数でクロマトグラムも含めたチェックを実施する
 - ・ 特に、濃度計算、単位の換算など

要調査項目等 の結果

- ・PFOS

- ・PFOA

分析方法 (推奨方法)

PFOS及びPFOA (固相抽出による液体クロマトグラフ質量分析法)

試料

↓ ← サロゲート溶液 (10ng/mL) 100 μ L

↓ ← 4mol/L塩酸 500 μ L (pH約3.5とする)

試料を固相カラムに通水

↓

洗浄 水 5mL、メタノール/水 (1:4v/v) 5mL

↓

水分を分離除去 吸引又は遠心分離等

↓

メタノール 10mLで溶出

↓

濃縮 窒素ガス

↓

0.1mL 程度まで

↓ ← メタノール/水 (1:1v/v)

0.5mLとする(定容)

↓

LC/MS又はLC/MS/MS

回答数等 (PFOS & PFOA)

分析項目	回答数	棄数			棄率 %
		ND等	Grubbs	計	
PFOS	37	0	1	1	2.7(2.7)
PFOA	37	0	1	1	2.7(2.7)

(注) 棄率= (棄数:回答数) ×100。

() 内は統計的外値 (Grubbsの検定による外値) の棄率を示す。

棄却限界値と平均値 (PFOS & PFOA)

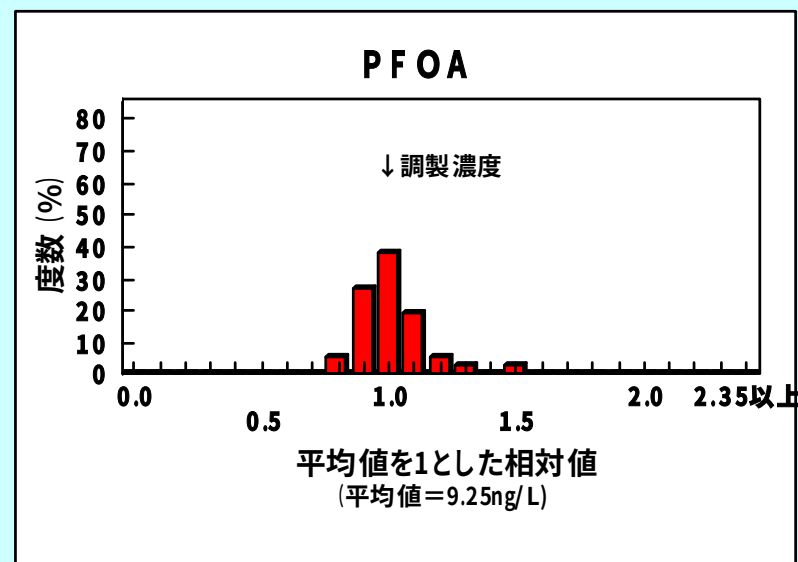
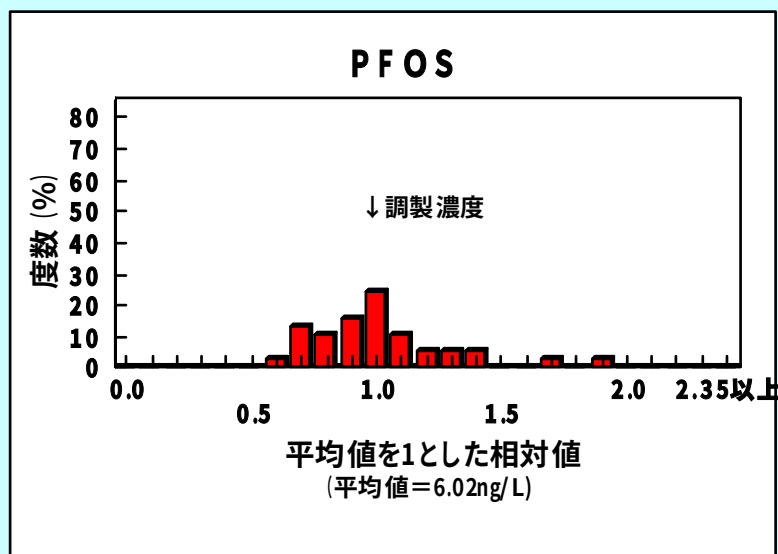
分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値等棄却後の平均値
	ng/L	ng/L	ng/L
PFOS	1.72	10.3	6.02
PFOA	6.15	12.3	9.25

室間精度等 (PFOS & PFOA)

分析項目	棄却	回答数	平均値 ng/L	室間精度		最小値 ng/L	最大値 ng/L	中央値 ng/L	調製濃度 (設定値) ng/L
				S.D. ng/L	CV %				
PFOS	前	37	6.16	1.66	26.9	3.44	11.3	5.95	
	後	36	6.02	1.44	23.9	3.44	10.2	5.94	5.74
PFOA	前	37	9.37	1.25	13.3	7.13	13.6	9.15	
	後	36	9.25	1.04	11.2	7.13	11.9	9.10	8.98

(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 (PFOS & PFOA)



分析方法別回答数(PFOS & PFOA)

(PFOS)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1.LC/MS	7	0	0	1	1
2.LC/MS/MS	29	0	0	0	0
3.その他 LC/TOFMS	1	0	0	0	0
合計	37	0	0	1	1

注) すべての回答とも、固相抽出法である。

(PFOA)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		N D 等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1.LC/MS	6	0	0	1	1
2.LC/MS/MS	30	0	0	0	0
3.その他 LC/TOFMS	1	0	0	0	0
合計	37	0	0	1	1

注) すべて回答とも、固相抽出法である。

外れ値等の原因(PFOS & PFOA)

機 関	項目 分析結果	分 析 方法	アンケートでの理由	添付資料などから推測した理由
A	PFOS G r u b b s (大 き い 値)	LC/MS	標準原液調製時の誤差によるもの又は装置の検出下限値の大きさによる影響と推測される。	原因は不明である。 なお、今後の具体的な対応としては、標準原液の再調製、PFOS検出下限の低減としている。
B	PFOA G r u b b s (大 き い 値)	LC/MS	前処理及び分析操作に問題がみられないことから、LC/MSの感度変動の影響が大きかったことが原因と考えられる。PFOAのサロゲートのモニタリングイオンm/z421の強度のみが、通常よりもかなり低かったが、検量線及び再現性がまずまずであったので、そのまま分析を継続した。食品試料の分析の後に同じLC/MSを使用して本分析を行ったため、機器内部の残留物質が影響して、イオン化の際の開裂パターンが変化していた可能性があり、サロゲートのマススペクトル確認を行わなかったことで、異常に気がつかなかった。	不明である。 なお、今後の具体的な対応としては、「食品などマトリクス成分の多い試料の分析後に環境試料のPFOA等を分析する際には、分析前に機器の洗浄を徹底する。分析前の機器の十分な調整、標準物質のマススペクトルの確認、及び分析中の感度変動チェックを行う。」としている。

外れ値等の原因(PFOS & PFOA)

機関AにおけるPFOSの検出下限は5ng/L (参加機関中で最大)
他の機関での検出下限値 平均値0.52ng/L (中央値0.16ng/L) 程度
ただし、LC/MSとLC/MS/MSで差はほとんどない

検出下限値

分析項目	回答数	平均値 (ng/L)	最小値 (ng/L)	最大値 (ng/L)	中央値 (ng/L)
PFOS	37	0.515	0.01	5	0.16
PFOA	38	0.453	0.02	2	0.20

要因別の解析(PFOS & PFOA)

外れ値等を棄却後の解析
(分析結果に影響のあった要因の例)

- 室内測定精度
- 標準原液の調製

要因別の解析 (PFOS & PFOA)

室内測定精度

例: PFOS

(PFOS)

C V (%)	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. 2未満	7	5.93	0.575	9.7
2. 2以上 5未満	17	5.91	1.34	22.8
3. 5以上10未満	2	5.47	-	-
4. 10以上	3	6.48	3.26	50.4

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4、2と4

要因別の解析 (PFOS & PFOA)

標準原液の調製

(PFOS)

標準原液	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. 購入	28	5.78	1.15	19.8
2. 自作	7	6.62	2.09	31.6

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

(PFOA)

標準原液	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. 購入	28	9.17	0.852	9.29
2. 自作	6	9.47	1.68	17.8

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2

分析実施上の留意点等 (PFOS & PFOA)

参加機関の主なコメント等

[汚染]

- ・PFOSはテフロンを材質としている器具や部品から溶出する可能性があるため、実験操作ではできるだけテフロンを使用していない装置・器具を使用するようにする。
- ・使用器具は、PFOSやPFOAが残存している可能性があるため、使用前にメタノールで十分に洗浄し、対象ピークが観察されないことを確認して使用する。
- ・試薬についても、対象ピークが観察されないことを確認して使用する。

分析実施上の留意点等 (PFOS & PFOA)

解析結果では、試料濃度が高いためか、空試験 (空試験と試料の指示値の比) は大きくない

空試験と試料の指示値の比に関する解析 (PFOS)

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. 0.1未満	30	5.74	1.24	21.6
2. 0.1以上0.3未満	1	10.2	-	-
3. 0.3以上1.0未満	0	-	-	-
4. 1.0以上	0	-	-	-

(PFOA)

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. 0.1未満	31	9.19	1.06	11.6
2. 0.1以上0.3未満	1	9.63	-	-
3. 0.3以上1.0未満	0	-	-	-
4. 1.0以上	0	-	-	-

分析実施上の留意点等 (PFOS & PFOA)

参加機関の主なコメント等

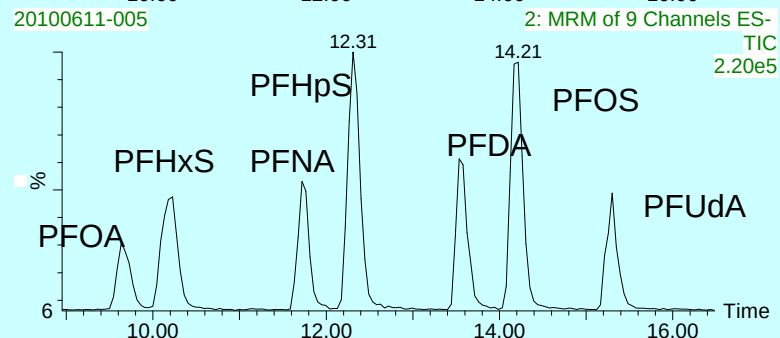
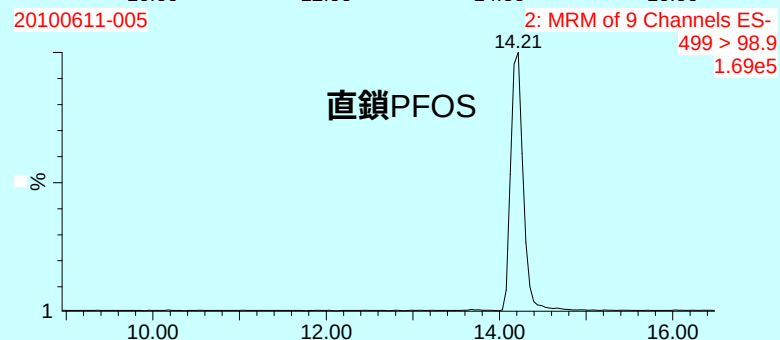
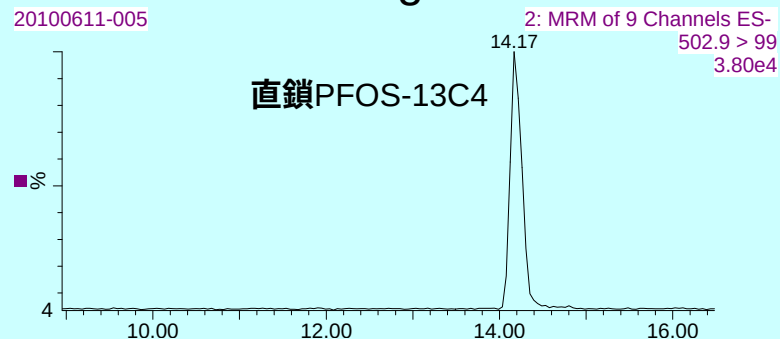
[測定]

- ・固相抽出法では、固相カートリッジのコンディショニングの条件、試料水の状態、固相カートリッジへの吸脱着の速度や乾燥状態、溶出溶媒の種類や量等によって回収率が異なるため、前もって添加回収試験を実施し、回収率を確認しておく。
- ・標準物質の中には、直鎖構造と分岐構造の異性体が混在している可能性があるため、標準物質 (溶液) の濃度、純度を確認しておく。

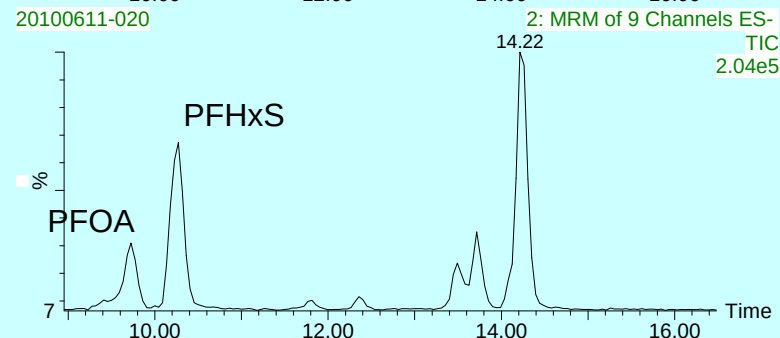
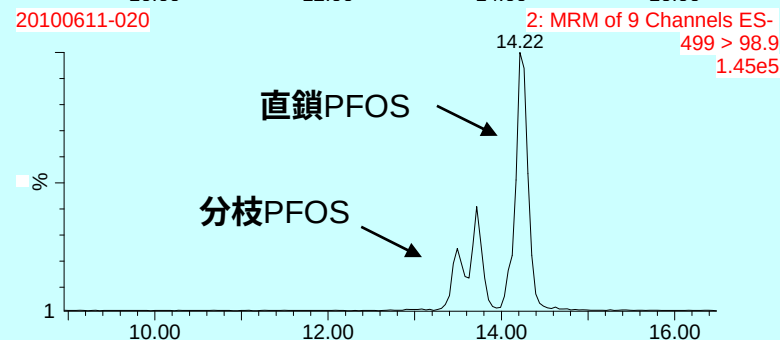
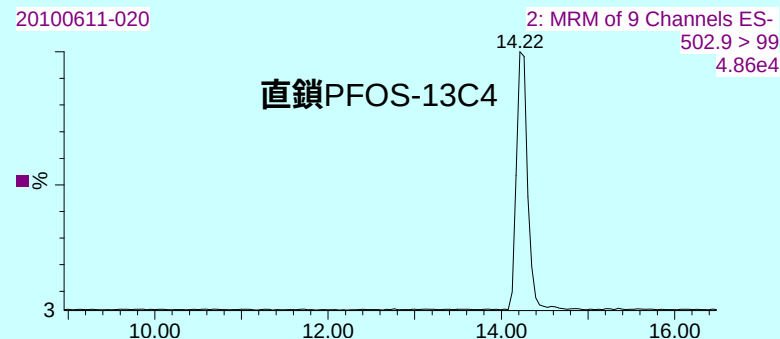
分析実施上の留意点等 (PFOS & PFOA)

PFCs混合標準液

Wellington Laboratories



実試料水の例



カラム: XBridge (2.1 mm x 150 mm, 5um, Waters)、移動相: アセトニトリル-10mM酢酸アンモニウム

東京都健康安全研究センター 鈴木俊也先生提供