

平成25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2 (/ニルフェール等の分析)

平成26年7月10日 東京
平成26年7月22日 福岡
平成26年7月30日 大阪

目 次

- I . 概要
- II . アルキルフェノール類の結果
- III . LASの結果
- IV . 今後の課題

I . 概要

調査対象

- ・高等精度管理調査
測定回数1～5回

- ・分析対象項目

ノニルフェノール

4-*t*-オクチルフェノール

LAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩

C10-LAS

C11-LAS

C12-LAS

C13-LAS

C14-LAS

濃度等は次ページ

(注)ノニルフェノールは13異性体の混合物である。
13異性体の濃度は、参考値とする。

- ・模擬水質試料2(ノニルフェノール等分析用) ……共通試料2

(注)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・混合して調製する。

試料

項目等	分析試料中の濃度	基準値(類型により異なる)
ノニルフェノール	0.75 $\mu\text{g/L}$	0.6~2 $\mu\text{g/L}$ (環境基準値)
4-tert-オクチルフェノール	0.31 $\mu\text{g/L}$	0.4~4 $\mu\text{g/L}$ (指針値)
LAS	5.40 $\mu\text{g/L}$	6~50 $\mu\text{g/L}$ (環境基準値)
C10-LAS	0.65 $\mu\text{g/L}$	
C11-LAS	1.8 $\mu\text{g/L}$	
C12-LAS	1.7 $\mu\text{g/L}$	
C13-LAS	0.85 $\mu\text{g/L}$	
C14-LAS	0.40 $\mu\text{g/L}$	

分析方法(推奨方法)

○ノニルフェノール及びLAS

「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号)に定める方法)

○4-*t*-オクチルフェノール

「水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について」(平成25年3月環水大水発第1303272号)

ノニルフェノールとの同時分析は「要調査項目等調査マニュアル」(平成22年10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	ノニルフェノール	4-tert-オクチルフェノール	LAS
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-GC/MS)	○ ○1	○1	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (溶媒抽出-GC/MS)	○ ○1	○1	
固相抽出-高速液体クロマトグラフタンデム 質量分析法 (固相抽出-LC/MS/MS)			○ ○1

(注) ○ : 水質環境基準告示の方法

○1 : 「要調査項目等調査マニュアル」(平成22年10月)に規定する方法

回答数等

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
ノニルフェノール	94	0	5	5	5.3 (5.3)
4-tert-オクチルフェノール	39	0	3	3	7.7 (7.7)
C10-LAS	72	0	2	2	2.8 (2.8)
C11-LAS	72	0	2	2	2.8 (2.8)
C12-LAS	72	0	2	2	2.8 (2.8)
C13-LAS	72	0	2	2	2.8 (2.8)
C14-LAS	72	1	2	3	4.2 (1.4)
LAS	72	0	2	2	2.8 (2.8)

(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

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (μ g/L)	上限値 (μ g/L)	外れ値等棄却 後の平均値 (μ g/L)
ノニルフェノール	0.227	1.23	0.730
4-tert-オクチルフェノール	0.204	0.498	0.351
C10-LAS	0.409	0.872	0.641
C11-LAS	1.10	2.42	1.76
C12-LAS	0.969	2.35	1.66
C13-LAS	0.364	1.25	0.808
C14-LAS	0.102	0.591	0.346
LAS	3.15	7.30	5.22

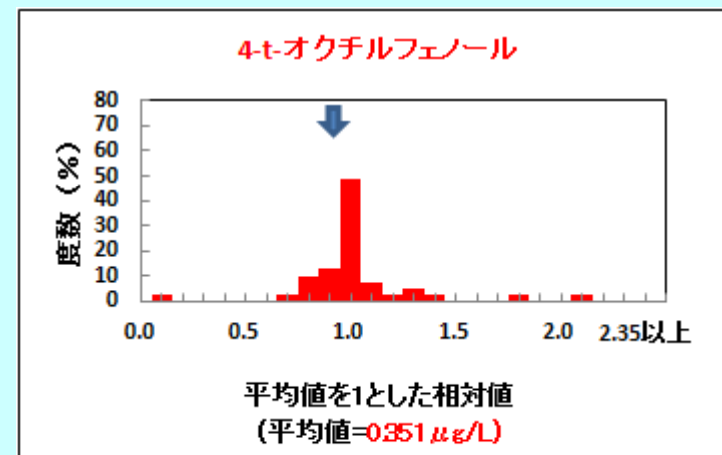
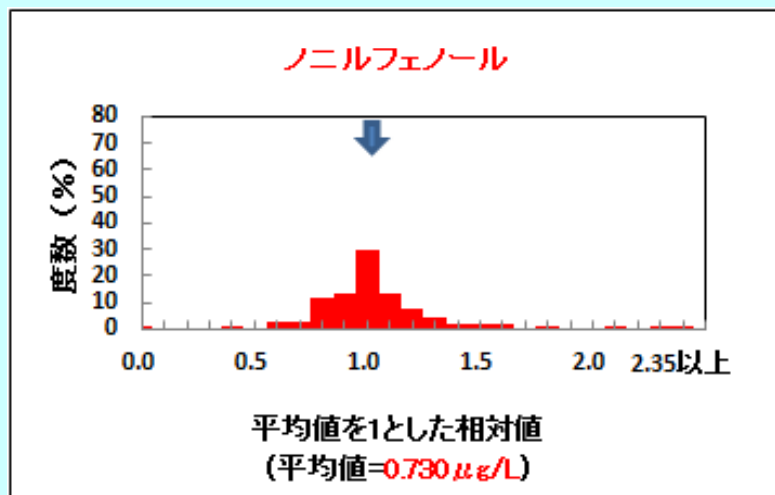
室間精度等

分析項目	棄却	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度		最小値 (μ g/L)	最大値 (μ g/L)	中央値 (μ g/L)	設定値 (μ g/L)
				S. D. (μ g/L)	CV %				
ノニルフェノール	前	94	3.63	28.0	770	0.00107	272	0.715	
	後	89	0.730	0.151	20.6	0.264	1.20	0.713	0.75
4-tert-オクチル フェノール	前	39	0.360	0.103	28.6	0.0368	0.723	0.350	
	後	36	0.351	0.0492	14.0	0.248	0.494	0.350	0.31
C10-LAS	前	72	1.48	7.11	479	0.475	61.0	0.639	
	後	70	0.641	0.0711	11.1	0.475	0.841	0.637	0.65
C11-LAS	前	72	4.27	21.2	497	1.13	182	1.78	
	後	70	1.76	0.203	11.6	1.13	2.24	1.76	1.8
C12-LAS	前	72	4.32	22.4	520	1.19	192	1.65	
	後	70	1.66	0.212	12.8	1.19	2.19	1.64	1.7
C13-LAS	前	72	2.03	10.3	508	0.527	88.5	0.805	
	後	70	0.807	0.136	16.9	0.527	1.23	0.803	0.85
C14-LAS	前	71	0.858	4.26	497	0.172	36.2	0.333	
	後	69	0.346	0.0752	21.7	0.172	0.566	0.330	0.40
LAS	前	72	13.0	65.3	504	3.79	560	5.17	
	後	70	5.22	0.637	12.2	3.79	6.97	5.15	5.40

(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

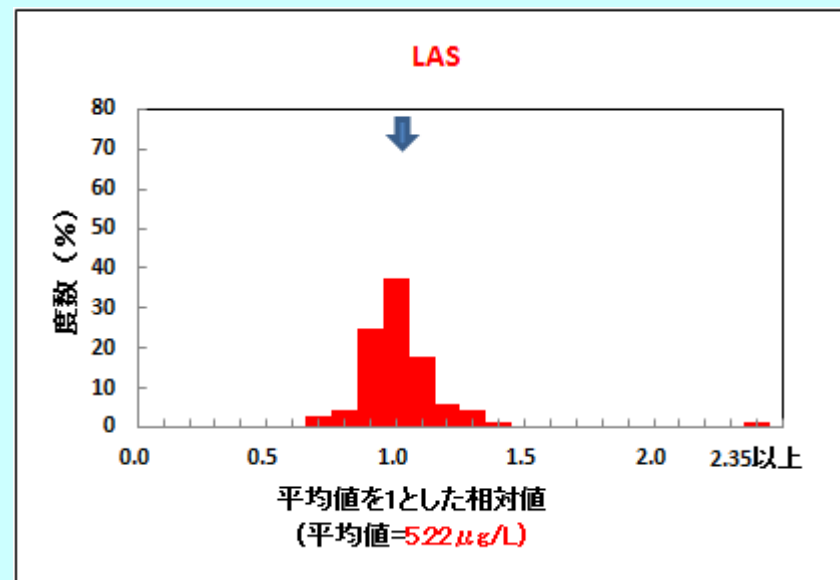
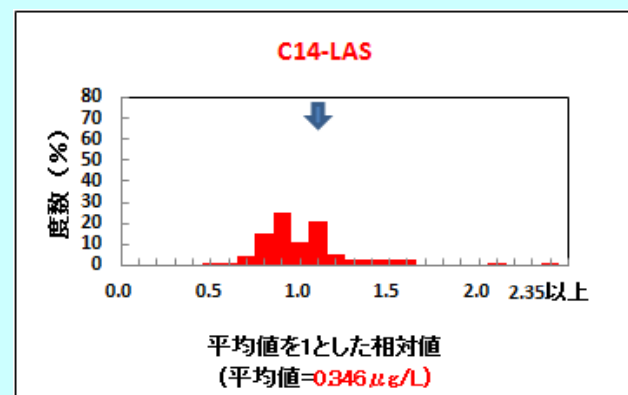
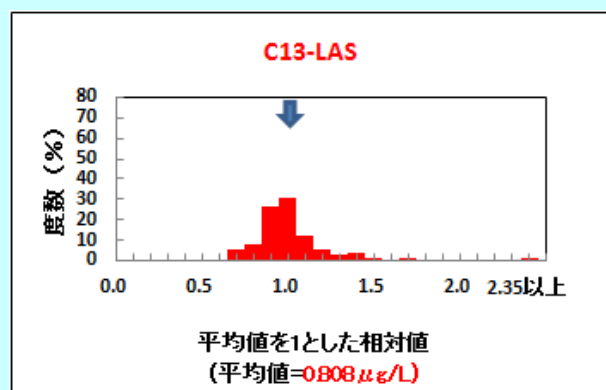
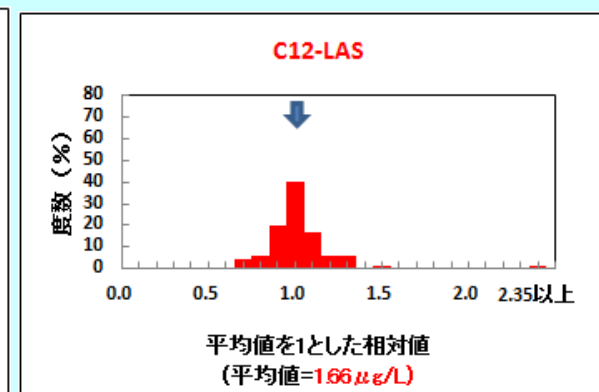
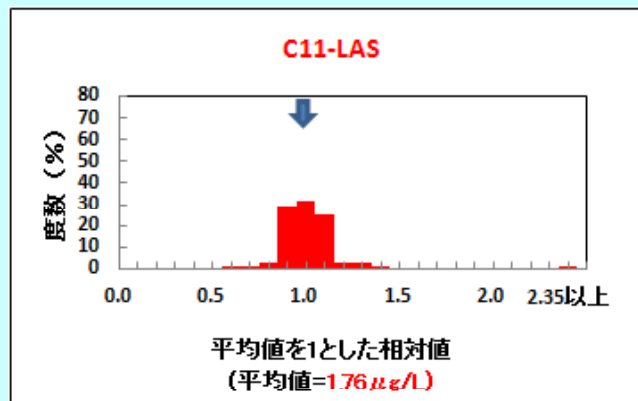
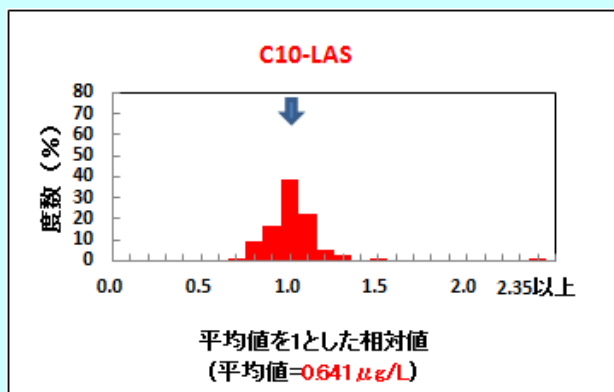
アルキルフェノール類



↓ 設定値(調製濃度)

ヒストグラム

LAS



↓ 設定値(調製濃度)

Ⅱ. アルキルフェノール類 の結果

- ・ノニルフェノール
- ・4-t-オクチルフェノール

分析方法(推奨方法)

固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法の例

試料の適量

↓ ← 1 mol / L 塩酸

pH 約 3.5 にする

↓ ← サロゲート溶液 0.5 mL

試料液

↓

固相カラムに通水 流速 5 ~ 10 mL / 分

↓

水分を分離除去 窒素ガスの吹き付け

↓

アセトン 4 mL で溶出

↓

濃縮 窒素ガス

↓ ← ジクロロメタン

約 1 mL とする

↓ ← 硫酸ナトリウム

脱水

|

クリンアップ
シリカゲルカラムクロマトグラフ法

(妨害物質がない時は省略)

ジクロロメタン溶液

↓ ← 内標準液 0.5 mL

濃縮 窒素ガス 約 40 °C

↓ ← ジクロロメタン

約 0.5 mL とする

(GC / MS 測定用試験液量)

↓

GC / MS

分析方法(推奨方法)

固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法の例

4-ノニルフェノールの13異性体を測定して、ノニルフェノールの濃度を求める。
標準物質(ノニルフェノール)は、異性体の混合物であり、GC/FIDによって異性体の組成比を求め、その組成比を用いて試料中の各異性体を定量する。

ノニルフェノールの測定対象物質

項目	物質名	備考
異性体 番号	1 4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	(参考値として報告)
	2 4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
	3 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	4 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	5 4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
	6 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	7 4-(3-エチル-2-メチルヘキサン-2-イル)フェノール	
	8 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	
	9 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	10 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	
	11 4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
	12 4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール	
	13 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
(計)	ノニルフェノール	(測定対象として報告)

(*) 異性体番号4と6、8と10、9と13は、それぞれ立体異性体である。

異性体番号は、保持時間の順である。

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の例

試料の適量

↓ ← 1mol/L塩酸

pH 約 3.5にする

↓ ← サロゲート溶液 0.5mL

試料液

↓ ← 塩化ナトリウム 30 g

混合

↓ ← ジクロロメタン 50mL — —

振とう 10分間

↑

(抽出)

抽出を2回繰り返す

ジクロロメタン層

↓

↓

— —

脱水 硫酸ナトリウム

↓

濃縮

↓

約 1mLとする

↓

クリーンアップ操作以降は固相抽出-GC/MSと同じ

分析方法別回答数

ノニルフェノール

分析方法	回答 数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 固相抽出-GC/MS	84	0	1	3	4
2. 溶媒抽出-GC/MS	10	0	0	1	1
3. その他	0	0	0	0	0
合計	94	0	1	4	5

4-t-オクチルフェノール

1. 固相抽出-GC/MS	33	0	1	1	2
2. 溶媒抽出-GC/MS	6	0	0	1	1
3. その他	0	0	0	0	0
合計	39	0	1	2	3

外れ値等の原因

ノニルフェノール

機関	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	Grubbs (大きい値)	分析試料を調製した際に指示とおりの希釈倍率と異なる倍率で希釈した。	濃度を計算したところ約0.93 $\mu\text{g/L}$ と平均値に近い値であった。試料中濃度を求める際の計算ミスと推定。
B	Grubbs (大きい値)	計算に用いた表計算ソフトの濃度欄の設定値を間違えた。	濃度を計算したところ約1.0 $\mu\text{g/L}$ と棄却上限値より小さい値であった。分析操作や計算に明らかな問題があるとは言い切れず、原因は不明である。
C	Grubbs (小さい値)	$\mu\text{g/L}$ で報告すべきところを mg/L で報告した。	濃度を計算したところ約0.15 $\mu\text{g/L}$ と棄却下限値より小さい値であった。試料中濃度を求める際の計算ミスと推定。
D	Grubbs (大きい値)	単位換算を間違えた。	濃度を計算したところ約0.20 $\mu\text{g/L}$ と棄却下限値より小さい値であった。試料中濃度を求める際の計算ミスと推定。
E	Grubbs (大きい値)	回答なし。	濃度を計算したところ約0.87 $\mu\text{g/L}$ と平均値に近い値であった。試料中濃度を求める際の計算ミスと推定。

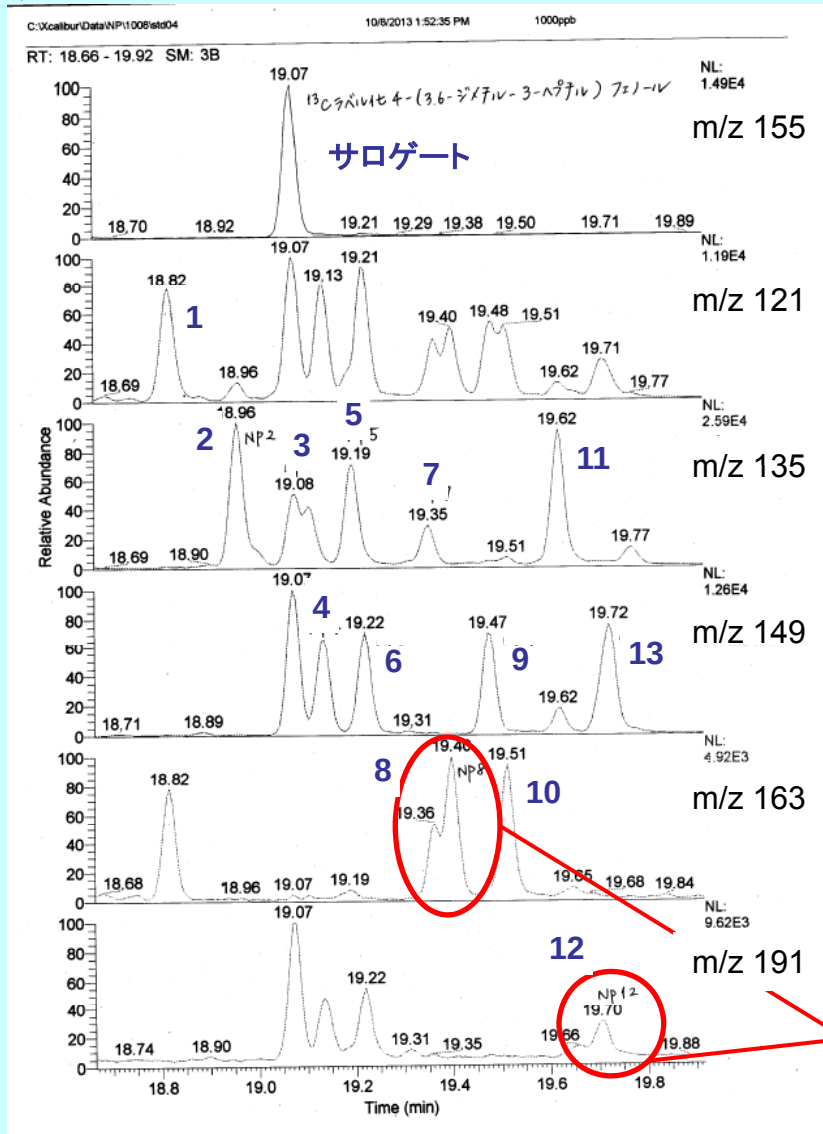
外れ値等の原因

4-t-オクチルフェノール

機関	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推定できる棄却原因
B	Grubbs (大きい値)	計算に用いた表計算ソフトの濃度欄の設定値を間違えた。	濃度を計算したところ約0.34 $\mu\text{g/L}$ と平均値に近い値であった。分析操作や計算に明らかな問題があるとは言い切れず、原因は不明である。
F	Grubbs (小さい値)	濃度を計算する際、標準液濃度を実際の1/10として計算した。	濃度を計算したところ約0.063 $\mu\text{g/L}$ と棄却下限値より小さい値であった。
G	Grubbs (大きい値)	回答なし	濃度を計算したところ約0.36 $\mu\text{g/L}$ と平均値に近い値であった。分析操作や計算に明らかな問題があるとは言い切れず、原因は不明である。

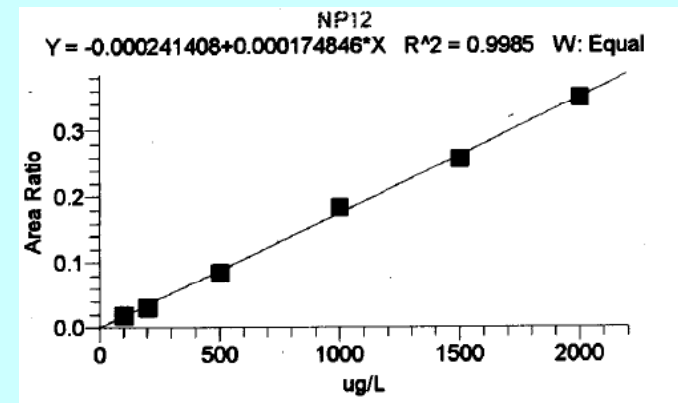
クロマトグラム等の例1

良い例1



精度管理試料

カラム: DB5(MS) (0.25mm × 30m, 0.25 μm)
昇温条件: 50°C(1分) - 8°C/分 - 300°C(2分)
注入量: 2 μL、注入口温度: 280°C



NP(異性体番号12)の検量線

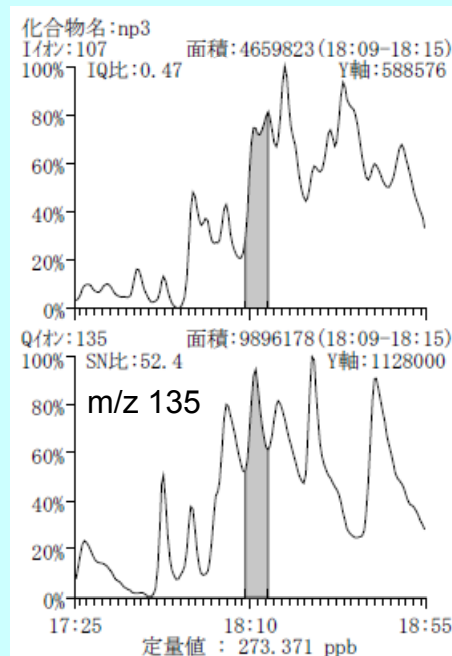
点数が多く、間隔が適切、直線性が良好

NP(異性体番号8)が分離しているか

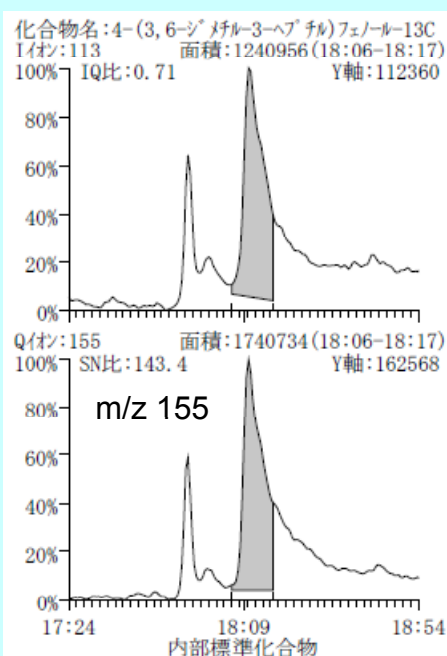
NP(異性体番号12)が感度よく測定できているか

クロマトグラム等の例2

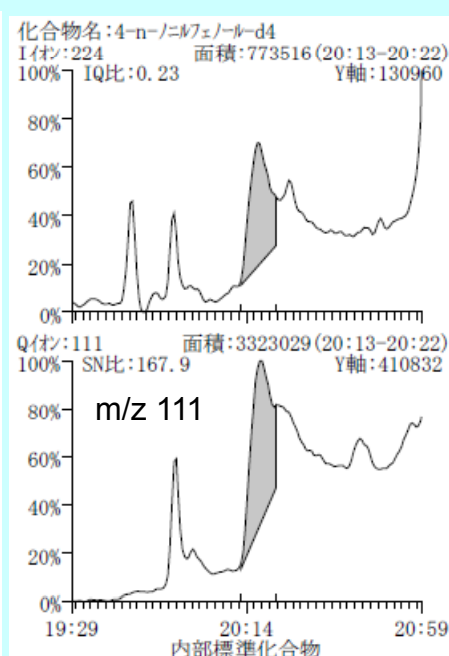
ピークの変離が悪い、テーリング、ベースラインの上昇



NP3



サロゲート



シリンジスパイク

外れ値ではない

精度管理試料

カラム: CP-Sil8 (0.25mm × 30m, 0.5μm)
昇温条件: 50°C(1分)→8°C/分→200°C→
30°C/分→300°C(2分)
注入量: 4 μL、注入口温度: 250°C

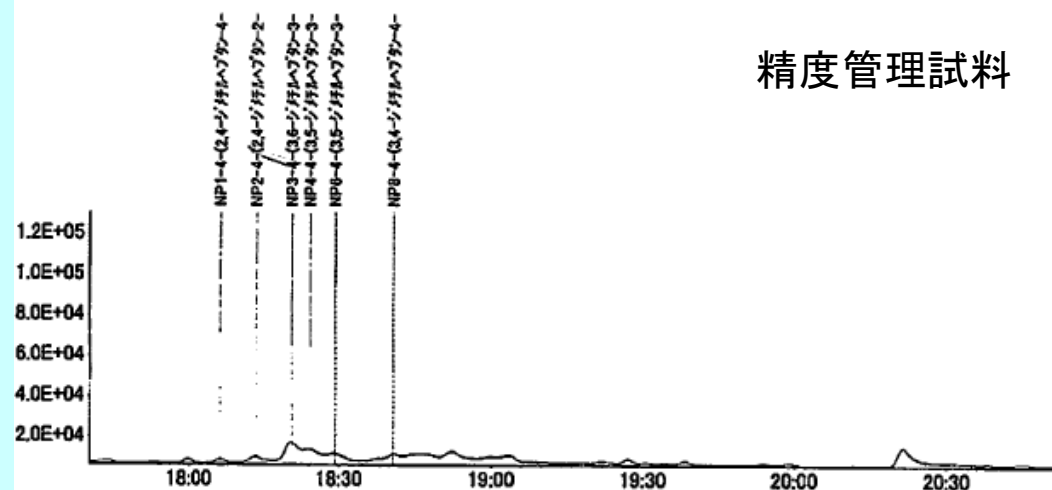
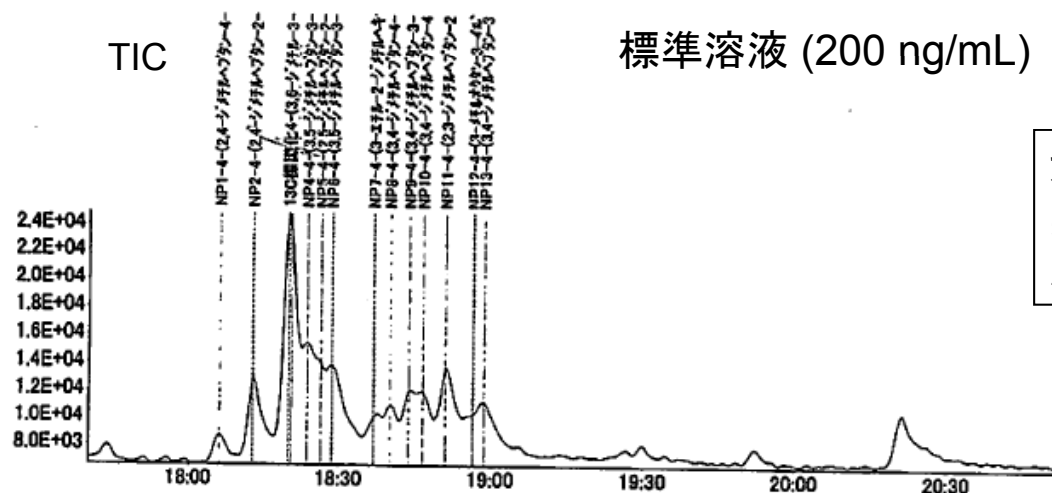
固相抽出後の処理: 脱水(窒素吹付15分)→
溶出(アセトン4ml)→転溶(ジクロロメタン)
→転溶後脱水なし→4 uL注入



脱水が十分でなく、注入量が多かったため
残留する水分の影響を受けたと見られる

クロマトグラム等の例3

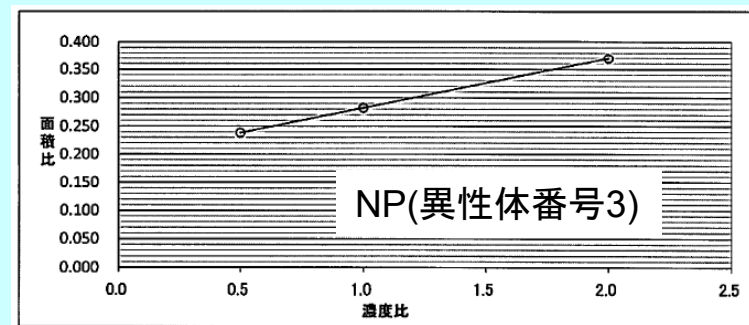
ピーク分離が悪い、テーリング



保持時間(分)

NP、OPともに外れ値(Grubbs大)
→棄却原因は報告時の単位間違い

カラム: InertCap5 (0.25mm × 30m、0.25μm)
昇温条件: 50°C(1分)→8/分→280°C(1分)
注入量: 1 μL、注入口温度: 250°C

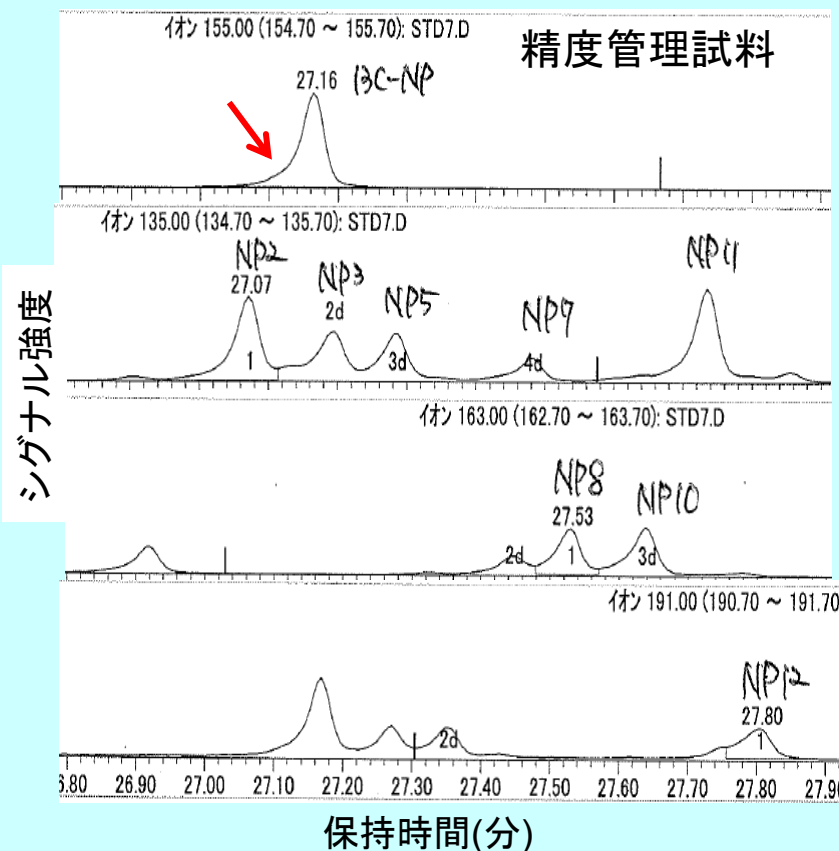


検量線の点数が3
範囲が狭い

クロマトグラムの不良はカラムや
注入口の汚染・劣化が疑われる

クロマトグラム等の例4

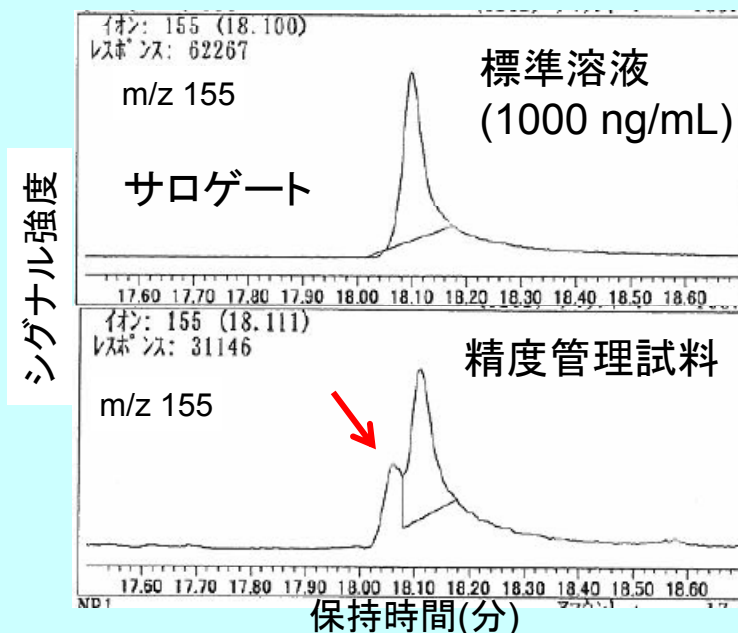
リーディング



NP、OPともに外れ値(Grubbs大)
→棄却原因は計算間違い

カラム: DB5(MS) (0.25mm × 60m、0.25 μm)
昇温条件: 40°C(5分)ー8/分ー280°C(5分)
注入量: 2 μL、注入口温度: 280°C

ピークの割れ



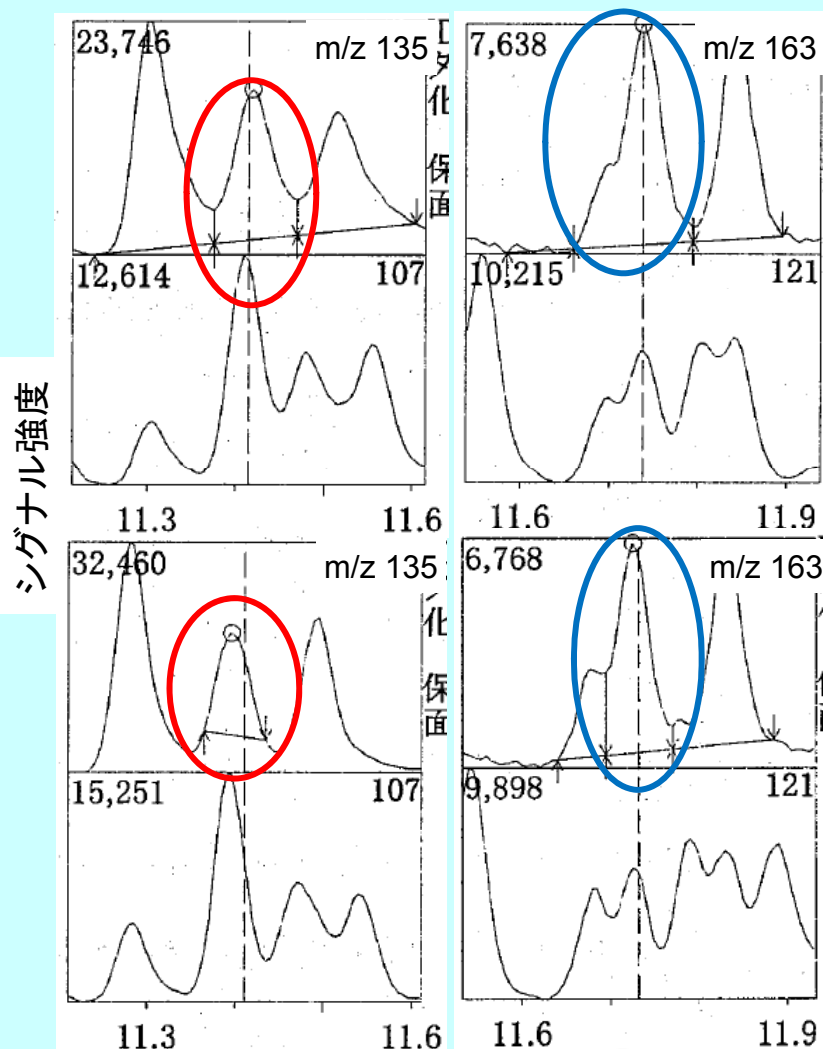
外れ値ではない

カラム: HP5(MS) (0.25mm × 30m、0.25 μm)
昇温条件: 50°C(1分)ー8/分ー300°C
注入量: 2 μL、注入口温度: 280°C

試料負荷量が多い、インジェクション周りの不具合が疑われる

クロマトグラム等の例5

標準溶液と精度管理試料でピークの積分方法が異なる



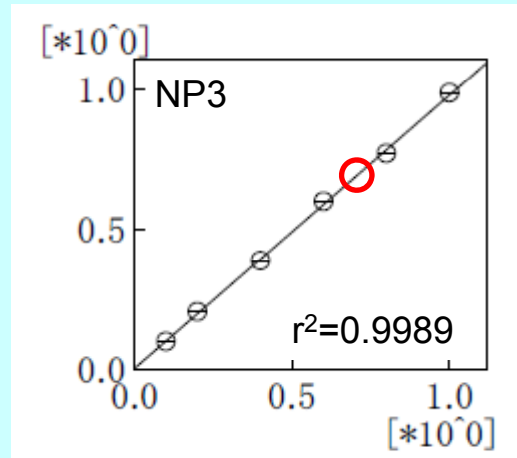
NP外れ値(Grubbs大)
→棄却原因は計算間違い

カラム: InertCap 5 (0.18mm × 15m、0.28μm)
昇温条件: 100°C – 8°C/分 – 200°C – 30°C/分
– 280°C(1分)
注入量: 1 μL、注入口温度: 250°C

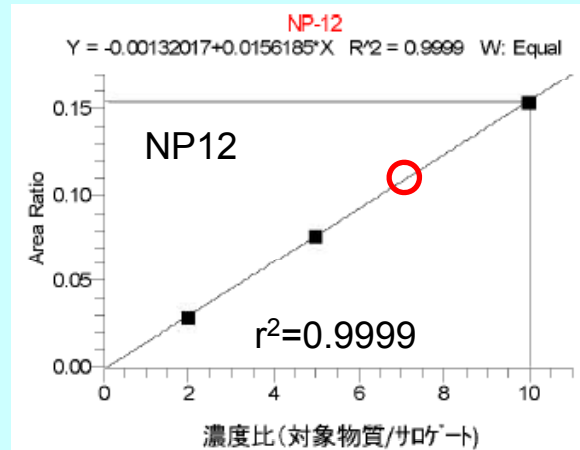
- 積分方法(ベースラインの始点・終点、ピーク分割の仕方)は変えない
- 自動積分任せにしない

検量線等の例

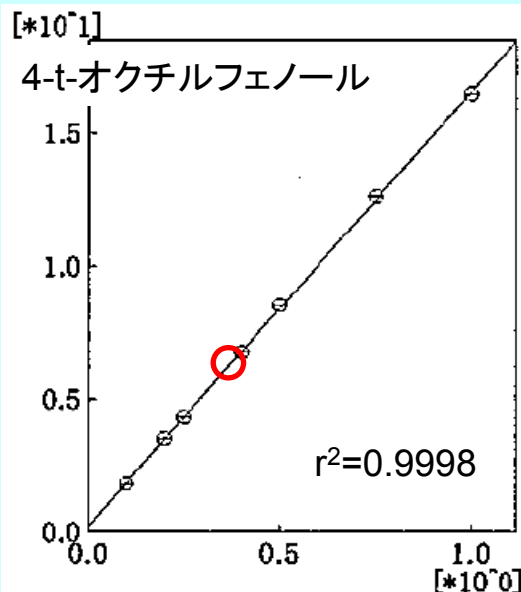
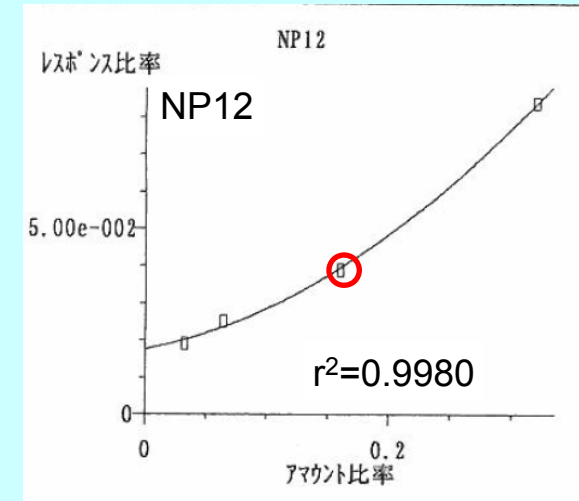
濃度点数、間隔、直線性が適当



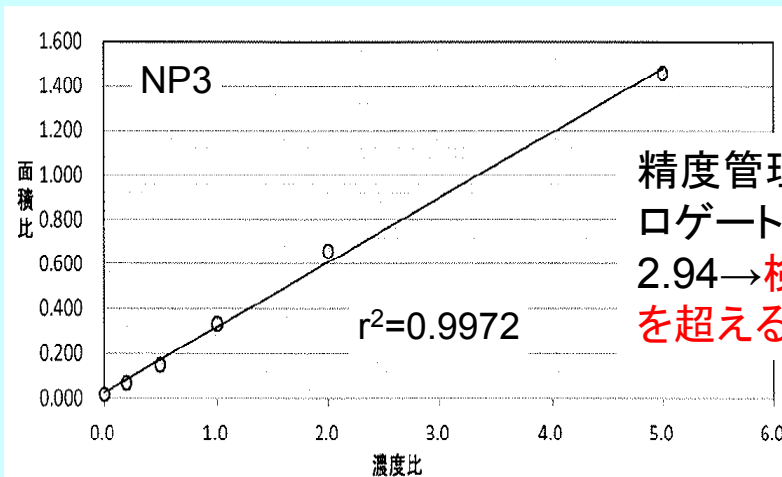
濃度点数が少ない



検量線が2次曲線



検量線を外挿して定量



精度管理試料のNP3とサロゲートの面積比は2.73~2.94→**検量線の最大濃度を超える**

検量線は濃度点数を多く、間隔を適当に設定し、設定範囲内で定量する

要因別の解析例1

- ・分析方法に関する解析
方法による違いはみられない

ノニルフェノール

分析方法	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S. D. (μ g/L)	CV %
1. 固相抽出-GC/MS	80	0.724	0.147	20.3
2. 溶媒抽出-GC/MS	9	0.786	0.177	22.5
3. 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 (危険率5%)。

4-*t*-オクチルフェノール

分析方法	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S. D. (μ g/L)	CV %
1. 固相抽出-GC/MS	31	0.349	0.0520	14.9
2. 溶媒抽出-GC/MS	5	0.368	0.0213	5.8
3. 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 (危険率5%)。

要因別の解析例2

・クリーンアップの方法に関する解析
方法による違いはみられない

ノニルフェノール

溶媒	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S.D. (μ g/L)	CV %
1. フロリシ [®] ルカラム	2	0.928	—	—
2. シリカゲ [®] ルカラム	14	0.730	0.169	23.1
3. その他 (Sep-Pakシリカ)	1	0.405	—	—
4. 行わない	66	0.726	0.146	20.1

(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 (危険率5%)。

4-*t*-オクチルフェノール

溶媒	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S.D. (μ g/L)	CV %
1. フロリシ [®] ルカラム	1	0.453	—	—
2. シリカゲ [®] ルカラム	6	0.368	0.0662	18.0
3. その他 (Sep-Pakシリカ)	0	—	—	—
4. 行わない	25	0.346	0.0438	12.7

(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 (危険率5%)。

要因別の解析例3

- ・標準原液に関する解析
精度に違いがみられているが、理由は不明。

ノニルフェノール

標準原液	メーカー	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
				S. D. (μ g/L)	CV %
1. 購入	1. 2 B	39	0.720	0.164	22.7
	1. 4 D	7	0.776	0.199	25.6
	1. 6 F	2	0.709	—	—
	1. 8 H	14	0.708	0.160	22.6
2. 自作	2. 2 B	14	0.737	0.0809	11.0
	2. 8 H	8	0.765	0.167	21.8
全体	1. 購入	64	0.725	0.164	22.7
	2. 自作	25	0.744	0.109	14.7

— 回答数1以下は省略

(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 (危険率5%)。

精度 : 2.2と2.8、1と2

(注2) 検定は購入、自作及び全体の間で行っている。

4-*t*-オクチルフェノールは省略
違いがみられていない

要因別の解析例4

- ・異性体組成比の測定方法に関する解析
大部分がGC/FID(公定法)とおりである

ノニルフェノール

標準原液			回答数	平均値 (μg/L)	室間精度	
異性体組成比の測定方法					S. D. (μg/L)	CV %
1. 購入	1.1	GC/FID測定	59	0.716	0.157	22.0
	1.2	GC/MS測定	3	0.865	0.309	35.8
	1.3	文献値	1	0.732	—	—
	1.4	メーカー仕様	1	0.817	—	—
2. 自作	2.1	GC/FID測定	21	0.743	0.119	16.0
	2.2	GC/MS測定	3	0.755	0.0404	5.3
	2.3	文献値	1	0.752	—	—
	2.4	メーカー仕様	0	—	—	—
全体	1	GC/FID測定	80	0.723	0.148	20.5
	2	GC/MS測定	6	0.810	0.206	25.5
	3	文献値	2	0.742	—	—
	4	メーカー仕様	1	0.817	—	—

(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 (危険率5%)。

(注2) 検定は購入、自作及び全体の間で行っている。

要因別の解析例5

・異性体の分析結果に関する解析

低濃度(番号8、10、12) CV%大きい(番号12)

異性体 番号	棄却数			平均値 (μ g/L)	室間精度 CV(%)
	ND等	Grubbs	計		
1	2	3	5	0.0408	25.8
2	0	6	6	0.0861	25.0
3	1	4	5	0.119	21.7
4	2	6	8	0.0510	25.7
5	4	8	12	0.0507	21.1
6	1	7	8	0.0503	24.8
7	4	5	9	0.0448	28.6
8	2	4	6	0.0280	25.8
9	4	3	7	0.0592	26.1
10	4	6	10	0.0289	24.8
11	2	6	8	0.0863	21.8
12	9	8	17	0.0243	43.1
13	4	6	10	0.0464	20.8

要因別の解析例6

・空試験に関する解析

ノニルフェノール:空試験大きいとCV%大きい

ノニルフェノール

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S. D. (μ g/L)	CV %
1. 0.1未満	82	0.724	0.138	19.1
2. 0.1以上0.3未満	5	0.887	0.237	26.8
3. 0.3以上1.0未満	2	0.602	—	—
4. 1.0以上	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(危険率5%)。

精度: 1と2

(注2) 指示値については、各異性体の合計として計算している。

4-t-オクチルフェノール

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S. D. (μ g/L)	CV %
1. 0.1未満	33	0.351	0.0454	12.9
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	—	—	—

要因別の解析例7

・サロゲートの回収率に関する解析 回収率低いと平均値大きい？

ノニルフェノール

サロゲート物質の回収率 (%)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 50未満	4	0.885	0.124	14.0
2. 50～80	54	0.736	0.160	21.7
3. 80～120	28	0.697	0.121	17.3
4. 120～150	2	0.737	—	—
5. 150を超える	0	—	—	—

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

平均値：1と3

4-t-オクチルフェノール

サロゲート物質の回収率 (%)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 50未満	0	—	—	—
2. 50～80	14	0.375	0.0500	13.3
3. 80～120	20	0.339	0.0441	13.0
4. 120～150	0	—	—	—
5. 150を超える	0	—	—	—

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

平均値：2と3

過去との比較

アルキルフェノール類

(ノニルフェノール、4-*t*-オクチルフェノール、4-*n*-オクチルフェノール)

調査 年度	対象物質	回答数 (棄却後)	平均値 A ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV (%)	設定濃度 B ($\mu\text{g/L}$)	回収率 A/B (%)
H11	ノニルフェノール	86	0.763	32.3	0.90	84.8
	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	95	0.135	29.2	0.15	90.0
H13	ノニルフェノール	116	0.567	17.0	0.60	94.5
H14	ノニルフェノール	102	0.713	28.6	0.75	94.4
	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	100	0.164	22.0	0.18	91.1
	4- <i>n</i> -オクチルフェノール	98	0.145	32.8	0.14	104
H25	ノニルフェノール	89	0.730	20.6	0.75	97.3
	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	36	0.351	14.0	0.31	113

過去(H11、13、14)の分析方法

- ・ノニルフェノールの定量は、異性体別でない
- ・溶媒抽出-GC/MSが主である

分析実施上の留意点等1

参加機関の主なコメント例

[汚染]

- ブランクの汚染に留意した
- ブランク水にもノニルフェノールが検出されてしまい、低減を試みたがなかなか値が下げられるような手だてがみつからなかった
- 使用した器具はすべてアセトン及び超純水で洗浄した
- ガラス器具はすべて(メスフラスコやシリンジは除く)200℃で2時間乾燥させた
- 固相抽出装置の洗浄に留意した

分析実施上の留意点等2

参加機関の主なコメント例

[前処理]

- ・ 試料調整後は速やかに抽出操作に取り掛かった
- ・ pH調整が不十分の場合、回収率は低下する
- ・ 固相抽出時の試料の吸着に注意する
- ・ 固相抽出後のカートリッジの乾燥が不十分の場合、回収率が低下する
- ・ 固相カラムに水分が残留しているとブランク値が高くなる傾向にあったため、水分をできる限り除去した後、抽出操作を行った
- ・ 回収率の確保が難しかったため、溶出溶媒をジクロロメタンにすることで、回収率の向上を図った
- ・ 固相抽出後、アセトンで溶出し、ジクロロメタンに転用するが、その際の吹付に注意を要した
- ・ 含水シリカゲルを用いたクリーンアップ処理はうまくいかず、回収率が非常に低い

分析実施上の留意点等3

参加機関の主なコメント例

[測定] 多くはノニルフェノールの例

- ・公定法の最低濃度では異性体番号12等でピークが確認できないため、濃縮率及び定量イオンを変更した
- ・異性体番号8の分離が悪い
- ・異性体によって感度が異なるため、機器の注入口やカラムを良好な状態に保つ必要がある

Ⅲ. LASの結果

分析方法(推奨方法)

固相抽出-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法の例

C10-LAS、C11-LAS、C12-LAS、C13-LAS、C14-LASの同族体を測定して、LASの濃度を求める。

標準物質(液)は C10-LAS～C14-LASを用いて定量する。

試料の適量

↓

固相カラムに通水 流速約 20 mL / 分

↓

水分を分離除去 窒素ガスの吹き付け

↓

メタノール 5 mL で溶出

↓

濃縮 窒素ガス

(蒸発乾固)

↓ ← 内標準液 50 μ L

↓ ← アセトニトリル・水混液

約 1 mL とする

(LC/MS/MS 測定用試験液量)

↓

LC/MS/MS

分析方法別回答数

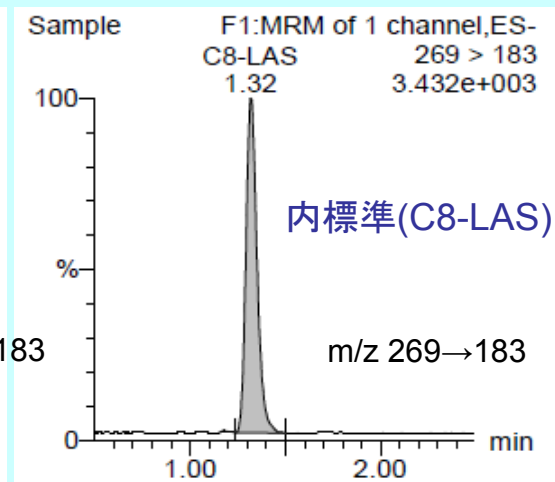
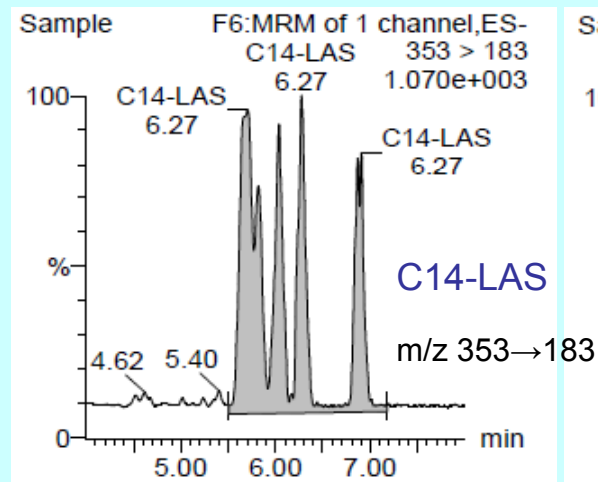
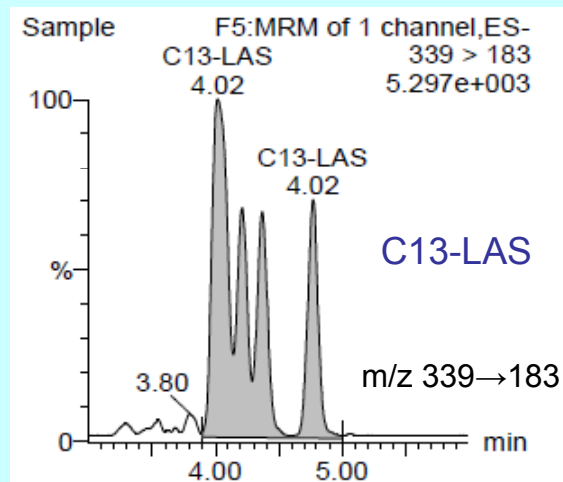
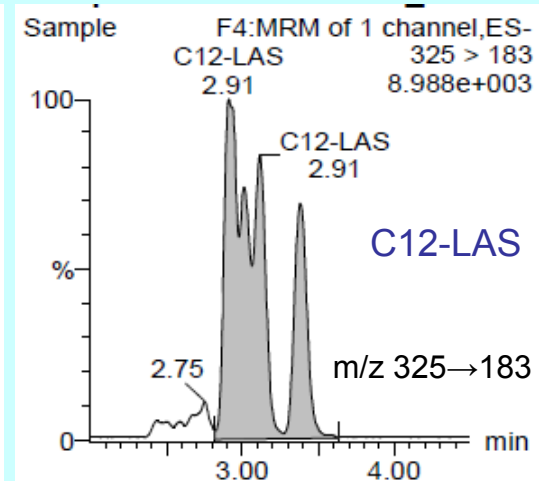
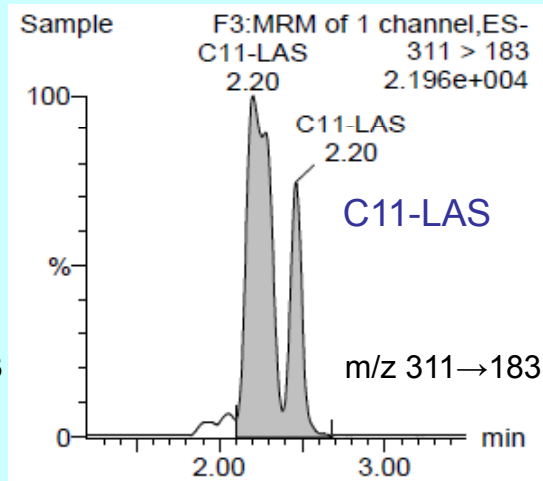
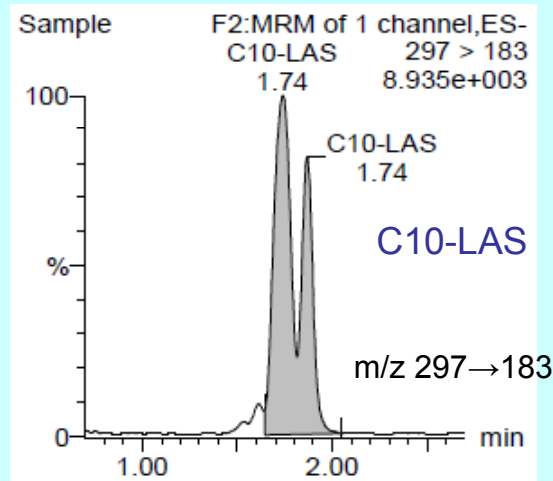
分析項目	分析方法	回答数	棄却された回答数			
			ND等	Grubbs		計
				小さな値	大きな値	
LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C10-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C11-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C12-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C13-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	0	0	2	2
	2. その他	0	0	0	0	0
C14-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	72	1	0	2	3
	2. その他	0	0	0	0	0

外れ値等の原因

機 関	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推定できる棄却原因
A	C10-LAS～C12-LASの同族体 LAS Grubbs(大きい値)	内標準物質がマトリックス効果による影響を受けた。	濃度を計算したところ約7.6 $\mu\text{g/L}$ と報告値に近い値であった。内標準物質の劣化や添加量間違いなどピーク強度を低下させる原因があったと考えられるが、詳細は 不明 である。
B	C10-LAS～C14-LASのすべての同族体 LAS Grubbs(大きい値)	濃縮倍率で結果を除するのを忘れた。	濃度を計算したところ約5.4 $\mu\text{g/L}$ と平均値に近い値であった。試料中濃度を求める際の 計算ミス と推定。
C	C13-LAS、C14-LASの同族体 Grubbs(大きい値)	検量線溶液を測定試料と同様の操作(固相抽出)により調製したが、C13-LAS、C14-LASの回収率が不十分であった。混合標準液のC13-LAS、C14-LASが分解していた。	計算したところC13-LASでは約1.4 $\mu\text{g/L}$ 、C14-LASでは0.77 $\mu\text{g/L}$ と報告値に近い値であった。これらのLASのみに影響する原因があったと見られるが、詳細は 不明 である。
D	C14-LASの同族体 ND	C14-LASの検量線を設定しなかったため、 濃度が計算されなかった 。	濃度を計算したところ約0.18 $\mu\text{g/L}$ と平均値の約1/2であった。添付資料ではC14-LASと内標準物質の強度比を求めるところまで計算を行っており、計算に用いたスプレッドシートの作成ミスと推定。

クロマトグラム等の例1

良い例1



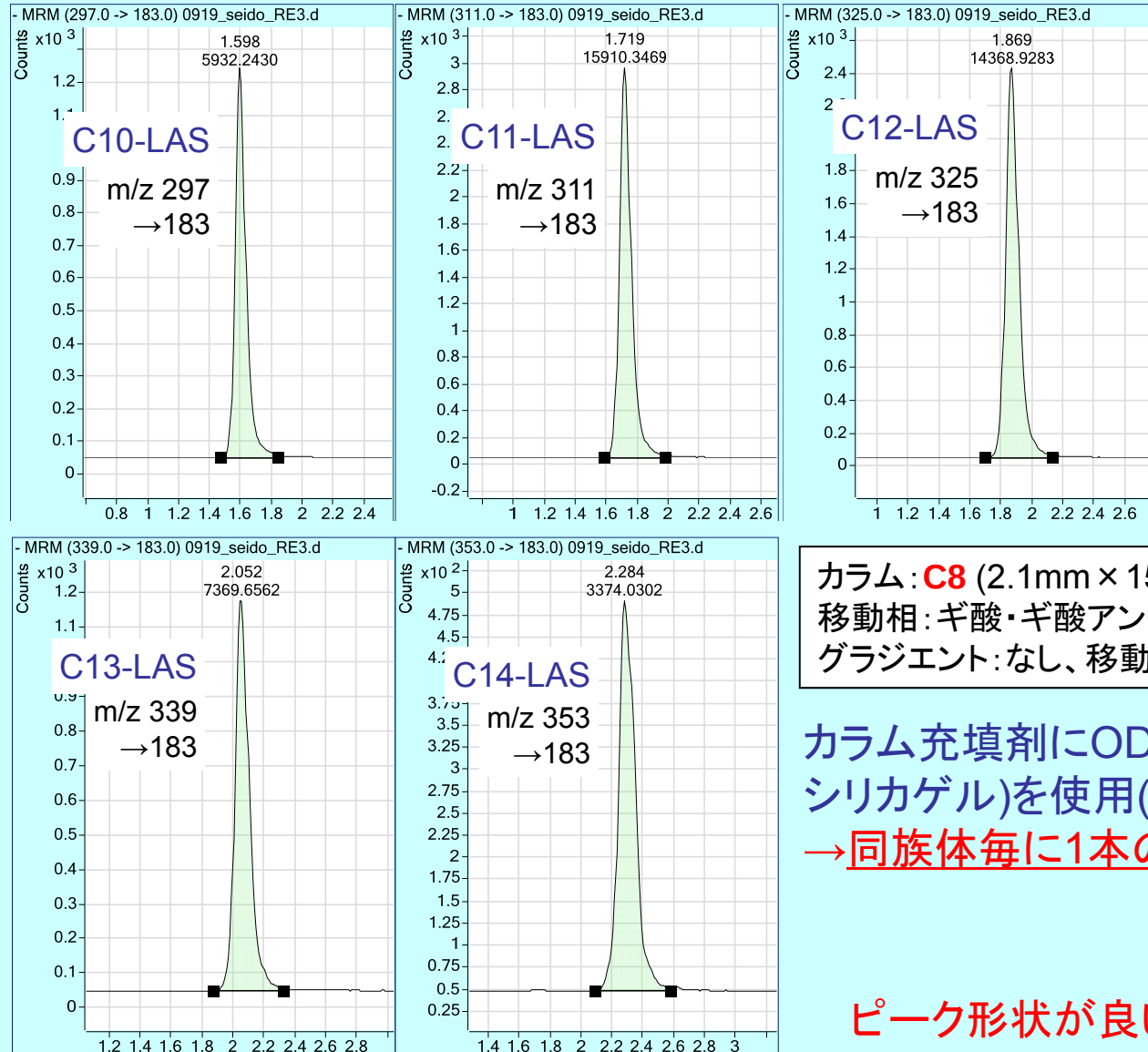
カラム: ODS (2.1mm×150mm、2.1μm)
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム／アセトニトリル(35:65)
グラジエント: なし、移動相流速: 0.4mL/分

精度管理試料

ピーク形状が良い

クロマトグラム等の例2

良い例2



精度管理試料

カラム: **C8** (2.1mm × 150mm、3μm)
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム／アセトニトリル(20:80)
グラジエント: なし、移動相流速: 0.3mL/min

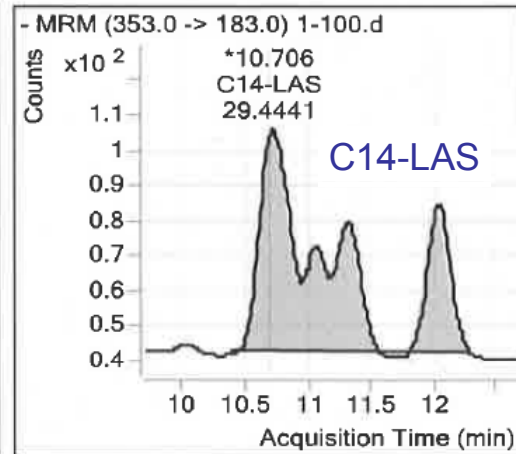
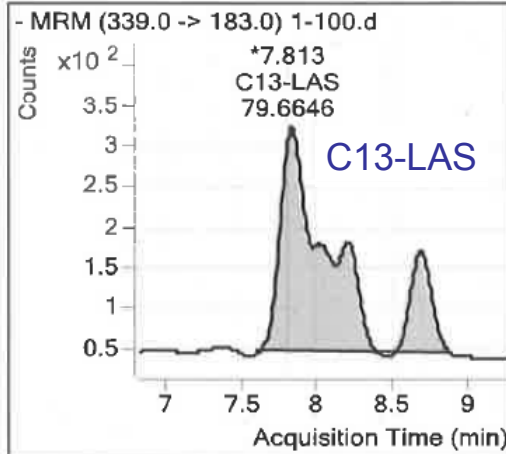
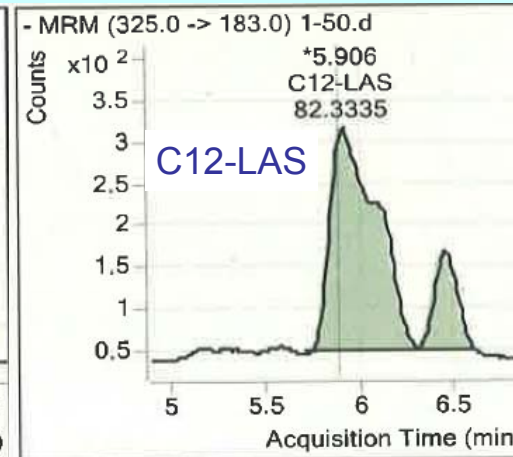
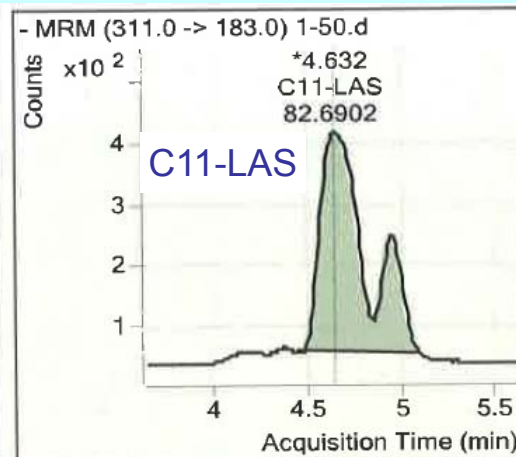
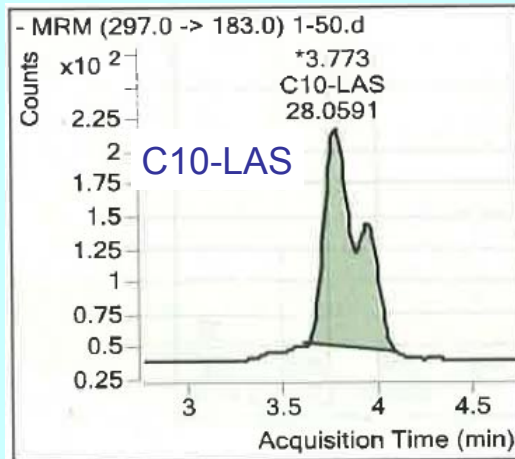
カラム充填剤にODSでなく**C8**(オクチルシリル化シリカゲル)を使用(8機関)

→ 同族体毎に1本のピークとして溶出

ピーク形状が良い

クロマトグラム等の例3

ピークが幅広で分離が良くない



精度管理試料

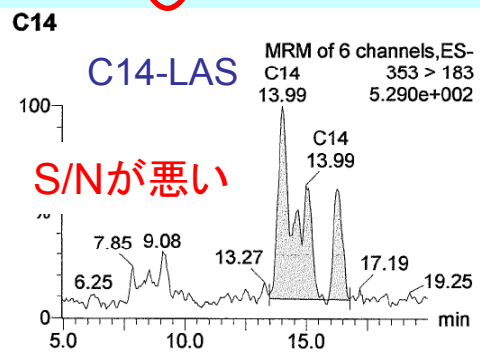
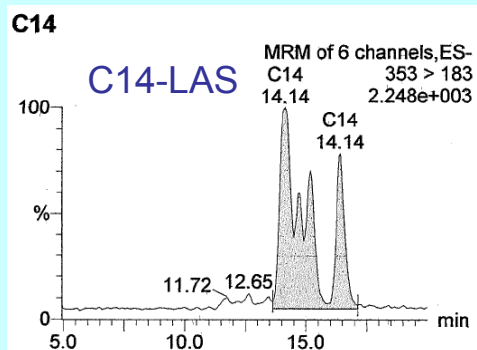
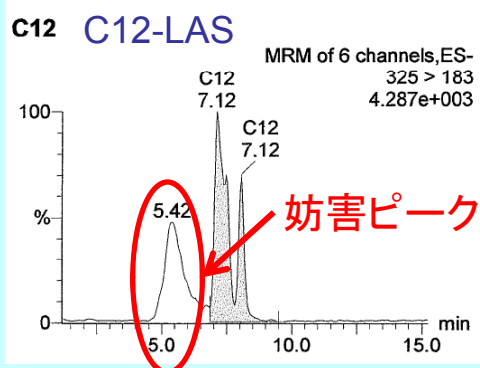
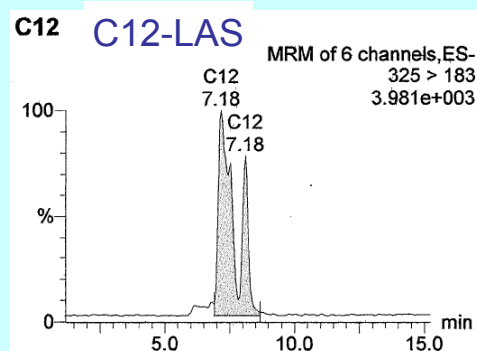
外れ値ではない

カラム: ODS (3mm $\times$ 100mm, 1.8 μ m)
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム／アセトニトリル(65:35)
グラジエント: なし、移動相流速: 0.2mL/min

カラムの劣化、移動相の初期組成が
LASに合っていない等が疑われる

クロマトグラム等の例4

妨害ピークがある、感度が十分でない



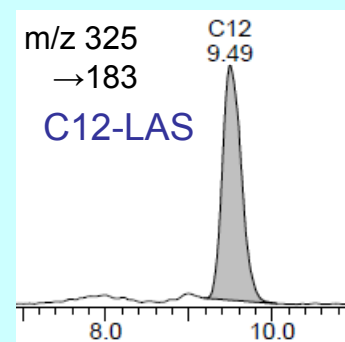
標準溶液(100ng/mL)

精度管理試料

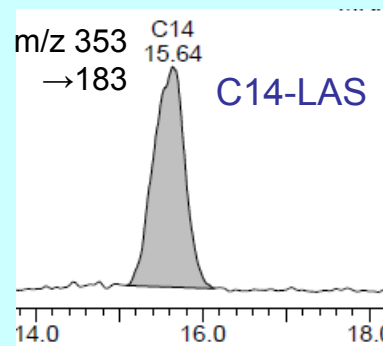
外れ値ではない

カラム: ODS (2.1mm × 150mm, 3.5μm)
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム／アセトニトリル(35:65)
グラジエント: なし、移動相流速: 0.2mL/min

ピークが分離せずに溶出



内径の大きいカラムを使用したため、本来分離するピークが分離せずに溶出→必ずしも悪いことではない



精度管理試料

保持時間(分)

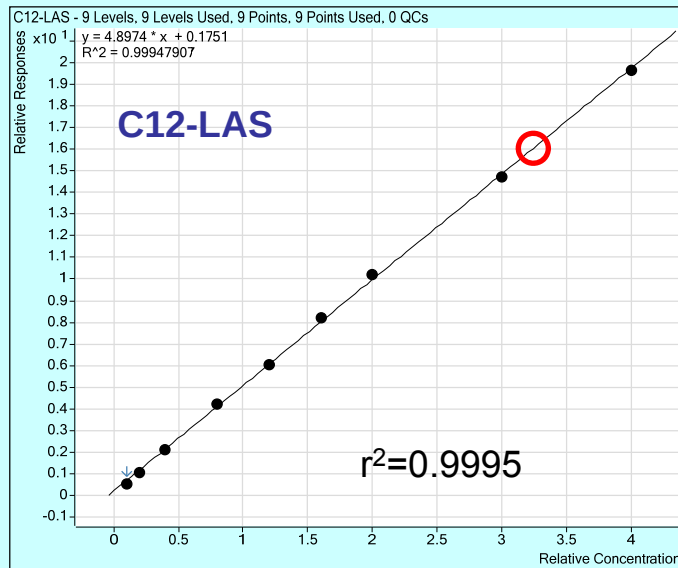
外れ値ではない

カラム: ODS (4.6mm × 150mm, 3.5μm)
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム／アセトニトリル
グラジエント: なし、移動相流速: 0.6mL/min

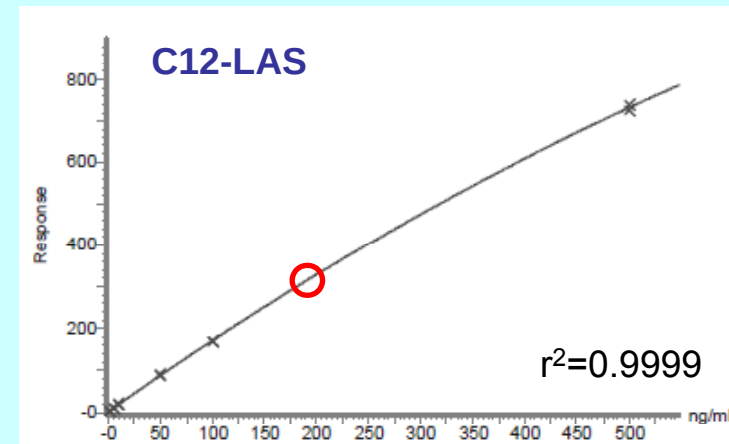
試料調製時の汚染、感度に留意する

検量線等の例

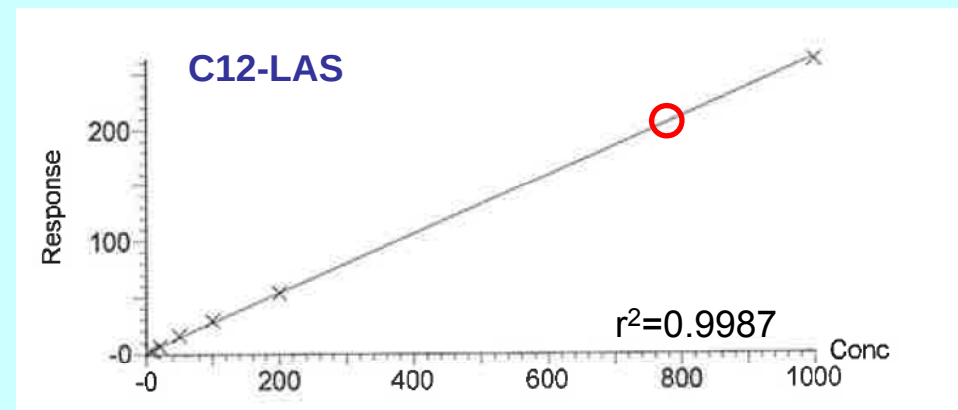
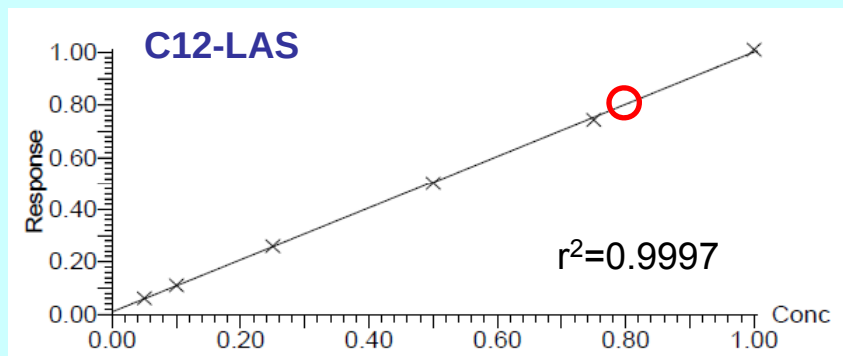
濃度点数、間隔、直線性が適当



検量線が2次曲線



濃度間隔が適当でない



検量線は濃度点数を多く、間隔を適当に設定し、設定範囲内で定量する

要因別の解析例1

- ・分析方法に関する解析
すべての回答は、固相抽出-LC/MS/MSである

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. 固相抽出-LC/MS/MS	70	5.22	0.637	12.2
2. その他	0	—	—	—

要因別の解析例2(1)

- ・LCグラジエントに関する解析
違いがみられる 行わないと低値となる

LAS : 調製濃度 : 5.40 $\mu\text{g/L}$

グラジエント	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 行う	21	5.46	0.725	13.2
2. 行わない	49	5.12	0.573	11.2

(注) 精度の違いは認められないが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に認められる
(危険率5%)。

平均値 : 1と2

要因別の解析例2(2)

・LCグラジエントに関する解析

Cの増加とともに違いがみられる 行わないと低値となる

C10-LAS：調製濃度：0.65 μ g/L

グラジエント	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S.D. (μ g/L)	CV %
1. 行う	21	0.657	0.0765	11.6
2. 行わない	49	0.633	0.0681	10.8

C11-LAS：調製濃度：1.8 μ g/L

1. 行う	21	1.79	0.231	12.9
2. 行わない	49	1.75	0.192	11.0

(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(危険率5%)。

C12-LAS：調製濃度：1.7 μ g/L

1. 行う	21	1.73	0.254	14.7
2. 行わない	49	1.63	0.186	11.4

(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(危険率5%)。

C13-LAS：調製濃度：0.85 μ g/L

1. 行う	20	0.848	0.149	17.6
2. 行わない	50	0.792	0.128	16.2

(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(危険率5%)。

C14-LAS：調製濃度：0.40 μ g/L

1. 行う	20	0.375	0.0812	21.7
2. 行わない	49	0.335	0.0701	20.9

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

平均値：1と2

分析実施上の留意点等1

参加機関の主なコメント例

[汚染]

- 分析に用いたガラス器具は、アセトン、メタノール、水でよく洗浄し、操作ブランク値の低減化を心掛けた
- 使用したガラス器具類は、LASを成分としない洗剤で洗浄したものをぬるま湯で十分にすすいだ後、アセトン次いでメタノールで洗浄した
- 空試験からC11-LAS、C12-LAS、C13-LASが検出されるが、取り除くことができなかった
- 使用する抽出固相からの測定対象物質の溶出がみられるため、固相の活性化は、アセトン、ジクロロメタン、メタノール、超純水の順に流して行っている
- ブランク値の低減が上手くいかなかった。固相カートリッジをメタノールで洗浄したり、洗浄回数を増やしたりしたが、低減できなかったため、使用する器具を溶媒で洗浄し、ブランク値が一定の値で落ち着いたため、測定値からブランク値を差し引いた値を採用した

分析実施上の留意点等2

参加機関の主なコメント例

[前処理]

- 通水速度に留意した
- 炭素数が多くなるにつれ吸着傾向が認められる
- 固相通水後の脱水が不完全であると回収率が落ちるため長めに窒素ガス吹き付けを行った
- 固相からの脱着について、メタノールで十分に湿潤させたのちに、脱着を開始した
- 告示方法(固相抽出)ではC14-LASの回収率がやや低く80%程度であった
- 分析操作中のロスを補正するためのサロゲート物質の必要性を感じた
- 炭素数によって回収率が異なるので各炭素数のサロゲート物質で補正した方がよいのではないか

分析実施上の留意点等3

参加機関の主なコメント例

[測定]

- ・現在の公定法では、同族体(C10-C14)の異性体ピークが複数あるため、定量時のピーク判定が難しいと感じる
- ・内部標準に使用しているC8-LASの強度が告示のプロダクトイオン(183)では小さく、また安定しなかったため、プロダクトイオン(170)で定量を行った。ただし、プロダクトイオン(170)でもあまり安定したデータは得られなかった
- ・機器分析時の感度変動をC8-LASのみで補正するのではなく、後半のC13、C14の補正に適した物質も必要であると感じた
- ・推奨方法のモニターイオン・濃度に従うと、内標準物質C8-LASのピーク強度が不十分となる。今回は濃度を高くした
- ・推奨方法の移動相比率・溶離法に従うと内標準物質C8-LASの保持が弱いためか、ピーク面積値が安定しづらい。また、長鎖ほど保持が強く、ピーク幅が広がる(複数になる)ので、低濃度の結果の精度が落ちる
- ・告示方法の移動相条件では、内標準(C8-LAS)やC10-LASの保持が悪いため、不純物(分枝鎖型/ABS)の分離ができていない。グラジエント分析が適切と考えられる

IV. 今後の課題

今後の課題

○調査結果として(現状)

・回答数が少なかった

水質環境基準項目であるノニルフェノールが94、LASが72であり、要監視項目である4-t-オクチルフェノールが39であり、これまでの類似項目よりも少なかった。

(類似項目例:平成22年度調査の要監視項目ジクロロボスは182)

・ばらつきの大きい項目があった

室間精度CVとしてノニルフェノールが20.6%、C14-LASが21.7%と他の項目に比べて大きい値であった。

・試料の配布に対して分析結果の報告が少なかった

試料の配布数166に対して、各項目の分析結果の報告は23～57%と少なかった。

(平成25年度調査の重金属類は80%程度以上)

今後の課題

○今後、回答数が増えると想定される

- ・対象とした項目は、水質環境基準項目又は要監視項目に最近設定された項目である。
- ・これから分析開始する機関があると考えられる。
- ・分析を実施したが、結果を報告しなかった機関があったと考えられる。

○今後、精度が変わる可能性があると考えられる

今後の課題

○追跡調査(H26)

- ・多くの回答が想定される再度の調査(追跡調査)で精度の実態を調べる。
- ・ばらつきの大きい項目(ノニルフェノール、C14-LAS等)の実態把握が重要と考えられる。
(ノニルフェノールは異性体により精度が異なっている点、LASは同族体により精度が異なっている点等があり、それらのことを踏まえた調査が望まれる)



- ・追跡調査の実施
H26年度に実施する