

# 平成26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27年7月22日 東京  
平成27年7月28日 福岡  
平成27年8月 4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

# 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	試料中の濃度 $\mu\text{g/L}$		濃度比 (H26/H25)	備考 (基準値等は類型により異なる)
	H26	H25		
ノニルフェノール	0.32	0.75	0.43	0.6~2(環境基準値) 0.4~4(指針値) 6~50(環境基準値) (基準値以下の濃度とする) (H25より低濃度とする)
4-tert-オクチルフェノール	0.14	0.31	0.45	
LAS	3.95	5.40	0.73	
C10-LAS	0.55	0.65	0.85	
C11-LAS	1.3	1.8	0.72	
C12-LAS	1.2	1.7	0.71	
C13-LAS	0.50	0.85	0.59	
C14-LAS	0.40	0.40	1.00	
4-tert-ブチルフェノール	0.10			H25は共存物質を添加していない (アルキルフェノール類 10物質)
4-n-ヘンチルフェノール	0.05			
4-n-ヘキシルフェノール	0.10			
4-n-ヘプチルフェノール	0.05			
4-n-オクチルフェノール	0.15			
2-tert-ブチルフェノール	0.05			
3-tert-ブチルフェノール	0.05			
4-s-ブチルフェノール	0.10			
4-n-ブチルフェノール	0.10			
4-エチルフェノール	0.05			
2,4-ジクロロフェノール	0.10			(クロロフェノール類 2物質)
ヘンタクロロフェノール	0.05			

# 追跡調査

## 平成25年度の調査(結果)では

- ・ノニルフェノール及びC14-LAS等のばらつきの若干大きい項目があった
- ・回答数が増えると想定された  
(水質環境基準項目又は要監視項目に最近追加された項目であり、“これから分析を開始する”、“分析は行ったが報告しなかった機関があった”と考えられた)
- ・共存物質を含まない試料であった

## 平成26年度では追跡調査は

- ・共存物質を添加した  
(アルキルフェノール類 10物質)  
(クロロフェノール類 2物質)
- ・若干低濃度とした
- ・その他、分析方法(推奨方法)等は同様とした

# 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	109	0	2	2	1.8 ( 1.8 )
4-tert-オクチルフェノール	72	0	3	3	4.2 ( 4.2 )
C10-LAS	105	0	4	4	3.8 ( 3.8 )
C11-LAS	105	0	4	4	3.8 ( 3.8 )
C12-LAS	105	0	5	5	4.8 ( 4.8 )
C13-LAS	105	0	6	6	5.7 ( 5.7 )
C14-LAS	105	0	2	2	1.9 ( 1.9 )
LAS	105	0	5	5	4.8 ( 4.8 )

(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 ( $\mu$ g/L)	上限値 ( $\mu$ g/L)	外れ値等棄却 後の平均値 ( $\mu$ g/L)
ノニルフェノール	0.123	0.463	0.293
4-tert-オクチルフェノール	0.0819	0.182	0.132
C10-LAS	0.354	0.778	0.566
C11-LAS	0.794	1.77	1.28
C12-LAS	0.683	1.62	1.15
C13-LAS	0.262	0.691	0.476
C14-LAS	0.109	0.553	0.331
LAS	2.47	5.11	3.79

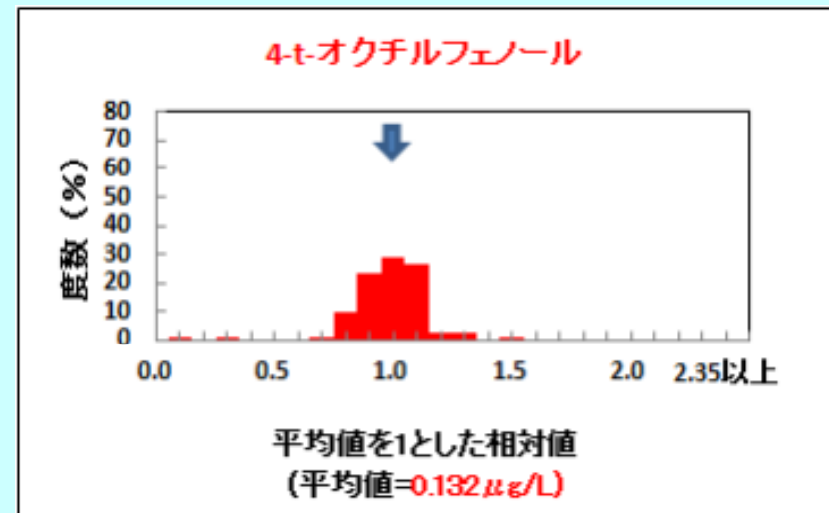
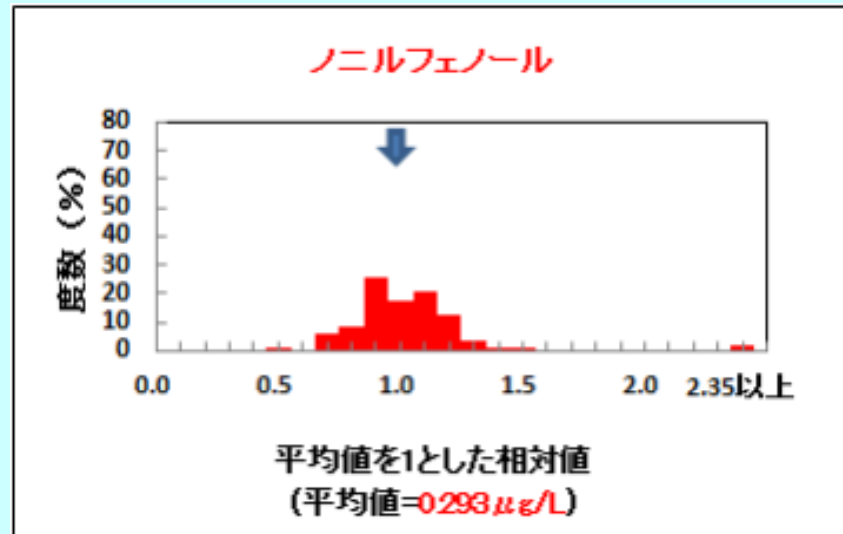
# 空間精度等

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 %				
ノニルフェノール	前	109	2.29	20.8	908	0.140	217	0.295	0.32
	後	107	0.293	0.0500	17.0	0.140	0.453	0.294	
4-tert-オクチル フェノール	前	72	0.130	0.0246	18.9	0.0185	0.203	0.134	0.14
	後	69	0.132	0.0154	11.7	0.0970	0.176	0.134	
C10-LAS	前	105	0.564	0.0896	15.9	0.104	0.878	0.563	0.55
	後	101	0.566	0.0625	11.1	0.409	0.758	0.563	
C11-LAS	前	105	1.28	0.223	17.4	0.289	2.48	1.28	1.3
	後	101	1.28	0.144	11.2	0.889	1.76	1.28	
C12-LAS	前	105	1.15	0.201	17.5	0.340	1.89	1.14	1.2
	後	100	1.15	0.139	12.0	0.795	1.62	1.15	
C13-LAS	前	105	0.486	0.134	27.6	0.198	1.41	0.472	0.50
	後	99	0.476	0.0635	13.3	0.323	0.686	0.472	
C14-LAS	前	105	0.331	0.0752	22.8	0.0617	0.612	0.329	0.40
	後	103	0.331	0.0655	19.8	0.138	0.513	0.329	
LAS	前	105	3.81	0.636	16.7	1.00	6.85	3.79	3.95
	後	100	3.79	0.391	10.3	2.65	5.03	3.78	

(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

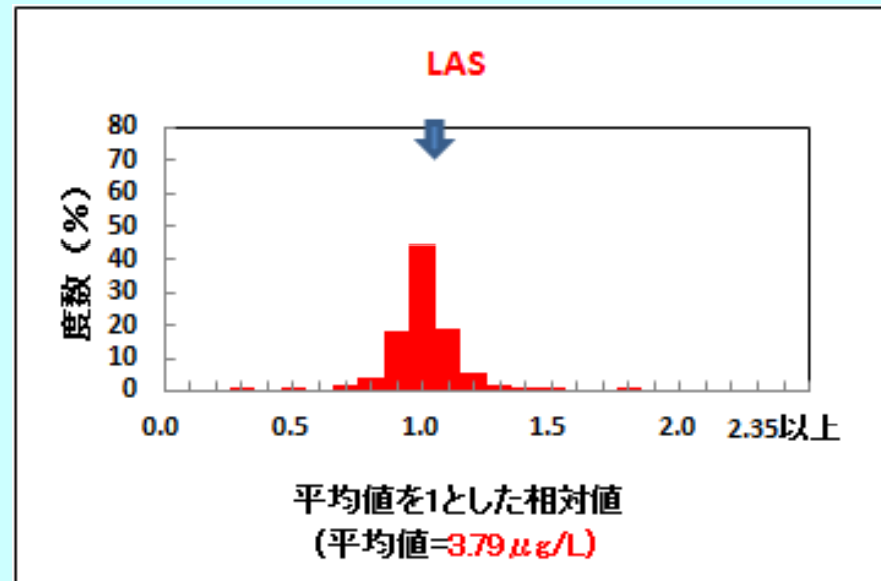
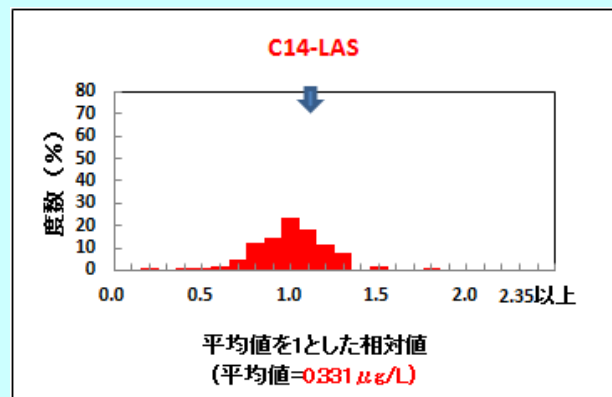
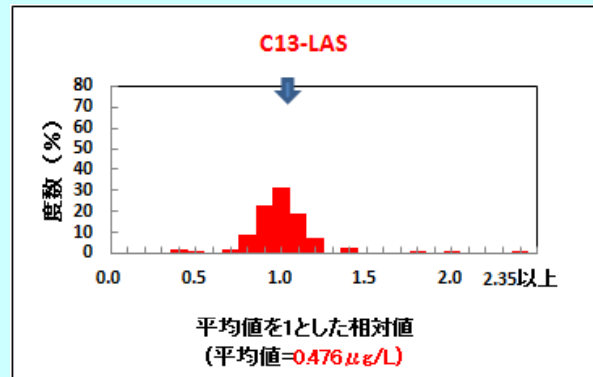
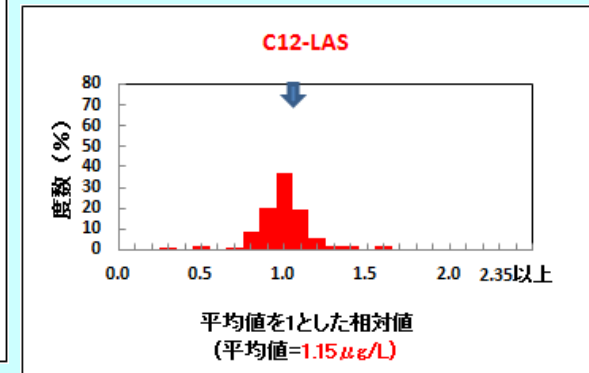
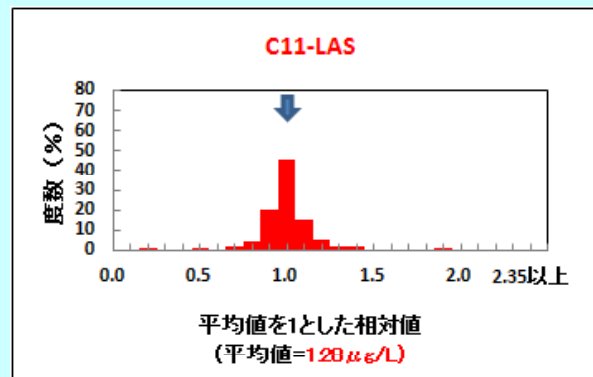
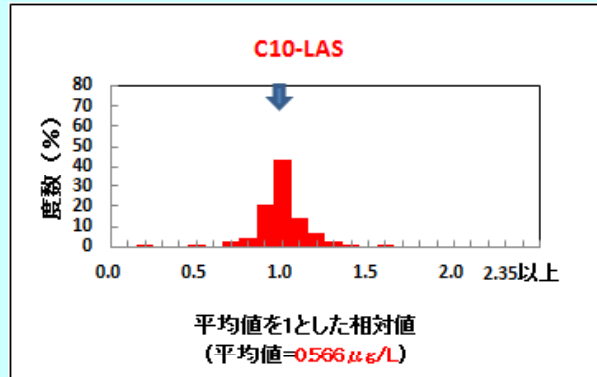
## アルキルフェノール類



↓ 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)(アルキルフェノール類)

## (1) 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 m o l / L 塩 酸  
p H 約 3 . 5 に す る  
↓ ← サ ロ ゲ ー ト 溶 液 0 . 5 m L  
試料液  
↓  
固相カラムに通水 流速 5 ~ 1 0 m L / 分  
↓  
水分を分離除去 窒素ガスの吹き付け  
↓  
アセトン 4 m L で 溶 出  
↓  
濃縮 窒素ガス  
↓ ← ジ ク ロ ロ メ タ ン  
約 1 m L と す る  
↓ ← 硫 酸 ナ ト リ ウ ム  
脱水

( 妨 害 物 質 が な い 時 は 省 略 )  
ク リ ー ン ア ッ プ  
シ リ カ ゲ ル カ ラ ム ク ロ マ ト

ジ ク ロ ロ メ タ ン 溶 液  
↓ ← 内 標 準 液 0 . 5 m L  
濃縮 窒素ガス 約 4 0 ° C  
↓ ← ジ ク ロ ロ メ タ ン  
約 0 . 5 m L と す る  
( G C / M S 測 定 用 試 験 液 量 )  
↓  
G C / M S

# 分析方法(推奨方法)(アルキルフェノール類)

## (1) 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。

項目	物質名	備考
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)(アルキルフェノール類)

## (2) 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

↓ ← 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

↓ ← 塩化ナトリウム 30 g

混合

↓ ← ジクロロメタン 50 mL      — —

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 1 mL とする

↓

**クリーンアップ操作以降は**

**(1) 固相抽出-GC/MS と同じ**

# 分析方法別回答数(アルキルフェノール類)

## 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	96	0	0	2	2
2. 溶媒抽出-GC/MS	13	0	0	0	0
3. その他	0	0	0	0	0
合計	109	0	0	2	2

## 4-*t*-オクチルフェノール

1. 固相抽出-GC/MS	59	0	1	1	2
2. 溶媒抽出-GC/MS	13	0	1	0	1
3. その他	0	0	0	0	0
合計	72	0	2	1	3

# 外れ値等の原因(アルキルフェノール類)

分析方法	分析項目	外れ値等	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の
固相抽出	2項目	4- <i>t</i> -オクチルフェノール Grubbs(大きい値)	高濃度(1000ppb)のピークがサチュレイトしてしまい、検量線の傾きが下がり、直線性が悪くなった。	濃度を計算したところ、約0.17 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値となった。同時に分析したノニルフェノールが外れ値でないことから、両者に共通する要因が棄却原因であるとは考えにくく、この物質のみに影響する要因、例えばサロゲート物質の添加量や検量線の濃度設定を間違えたか計算ミス等の可能性がある。
固相抽出	2項目	4- <i>t</i> -オクチルフェノール Grubbs(小さい値)	エクセルファイルにデータを貼り付け忘れ、NP1の結果で計算していた。	濃度を計算したところ、約0.13 $\mu\text{g/L}$ と設定値に近い値となった。同時に分析したノニルフェノールが外れ値でないことから、検量線の濃度設定を間違えたか計算ミスの可能性がある。
溶媒抽出	2項目	4- <i>t</i> -オクチルフェノール Grubbs(小さい値)	ノニルフェノールとの混合標準液を用いて測定しており、4- <i>t</i> -オクチルフェノールでないピークを選んで計算した。	濃度を計算したところ、約0.037 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値となった。同時に分析したノニルフェノールが外れ値でないことから、サロゲート物質の添加量や検量線の濃度設定を間違えたか計算ミスの可能性がある。

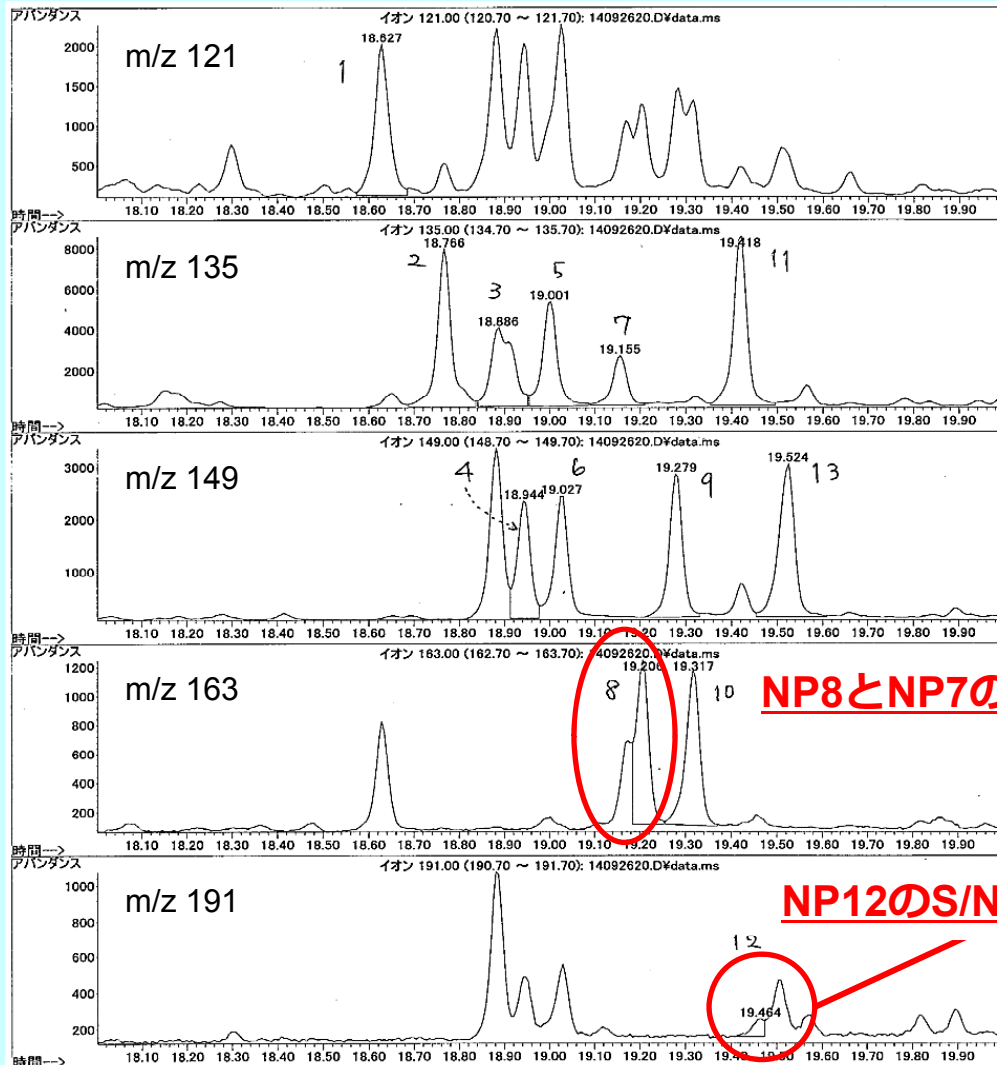
## 外れ値等の原因(アルキルフェノール類)

分析 方法	分析 項目	外れ値等	アンケート調査での 当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の
固相 抽出	ノルフェ ノール	ノルフェノール Grubbs (大 きい値)	ng/Lで算出した結果を そのまま転記した。	濃度を計算したところ、約0.27 $\mu\text{g/L}$ と 設定値に近い値となった。抽出や前処理、 機器測定の手続きや条件に特に問題はな く、試料中濃度を求める際に濃縮率で割 り戻すのを忘れたか、 <b>報告時の単位の間 違い</b> と推定。
固相 抽出	ノルフェ ノール	ノルフェノール Grubbs (大 きい値)	回答なし	濃度を計算したところ、約0.60 $\mu\text{g/L}$ と 分析値に近い値となった。GC/MSの調整 不備による感度変動が棄却原因の可能性 もあるが、断定はできなかった。 <b>不明</b>

# クロマトグラム等の例1(アルキルフェノール類)

## 良い例

### 精度管理試料

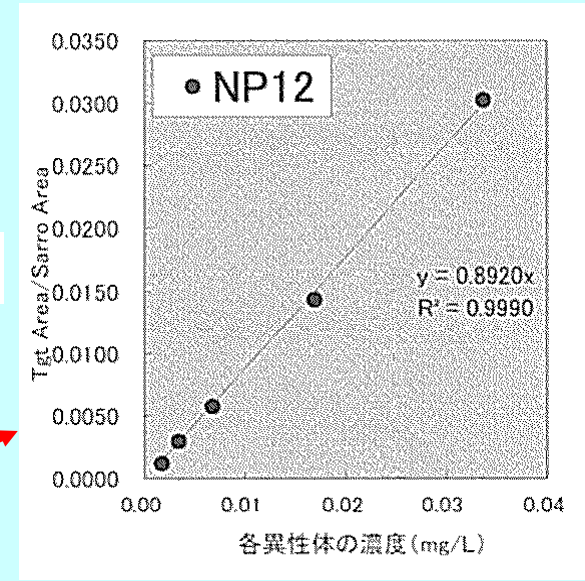


- ピークの形状が良いこと(テーリング、リーディング、割れない)
- ピーク分離が良いこと
- 妨害ピークがないこと
- S/N比が良いこと

カラム : DB5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)  
昇温条件 : 50℃(1分)–8℃/分–300℃(1分)  
注入量 : 1 μL、注入口温度 : 250℃ (パルスド  
スプリットレス)

NP8とNP7の分離

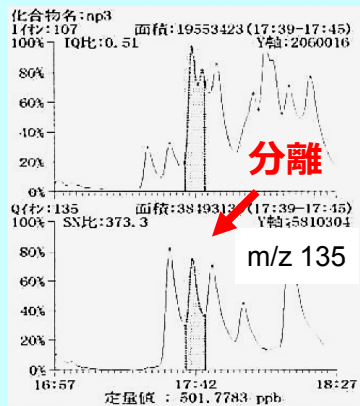
NP12のS/N比



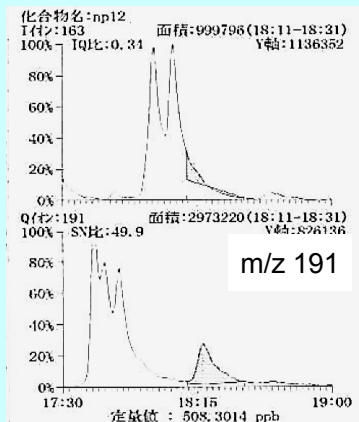
NP12の検量線

# クロマトグラム等の例2(アルキルフェノール類)

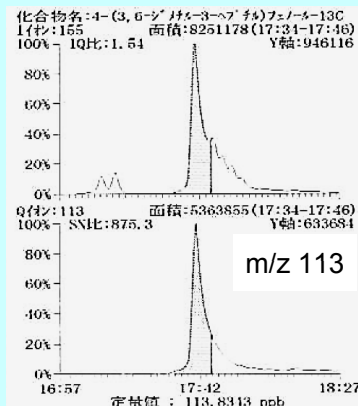
テーリング、ピークの分離が悪い、ベースラインの上昇



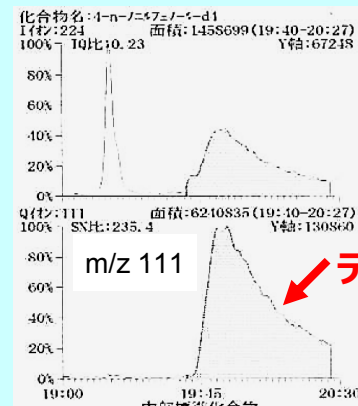
NP3



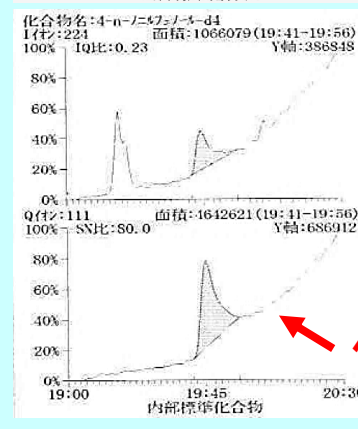
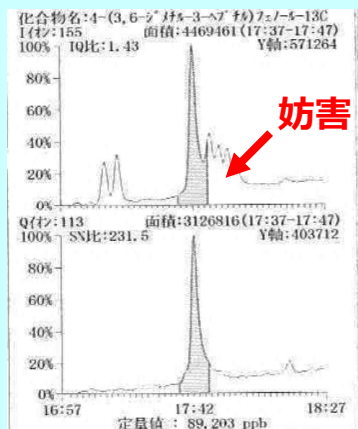
NP12



サロゲート



シリンジスパイク



外れ値ではない

標準試料

テーリング

精度管理試料

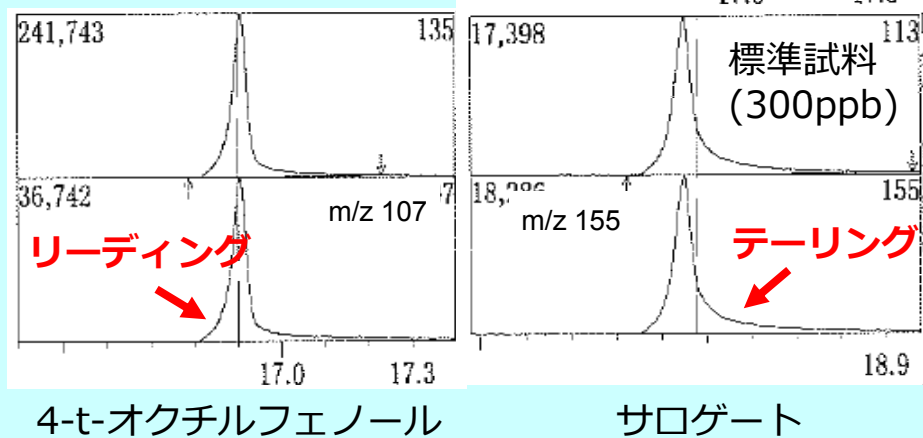
ベースライン

カラム: CP-Sil8 (0.25mm×30m, 0.25 μm)  
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 (パルスドスプリットレス)

- テーリングの原因として、カラムや注入口の汚染や劣化が疑われる
- ベースラインの上昇は精度管理試料で顕著→脱水が不十分で残留した水分が影響したとみられる

# クロマトグラム等の例3(アルキルフェノール類)

## リーディング、テーリング

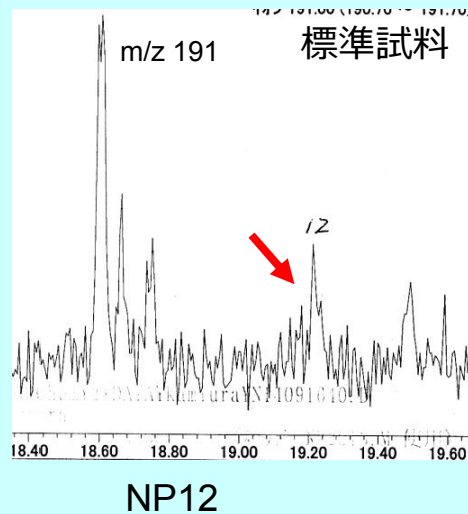


## 外れ値ではない

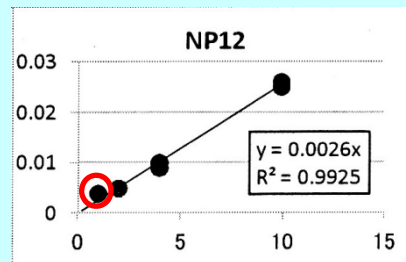
カラム : HP5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)  
昇温条件 : 50℃(1分) - 8℃/分 - 280℃ (5分)  
注入量 : 2 μL、注入口温度 : 250℃ (スプリットレス)

- リーディングの原因として、試料負荷量が大きい、注入口の不具合が疑われる

## S/Nが悪い(感度不足)



## NP外れ値(Grubbs大) →棄却原因は単位間違い

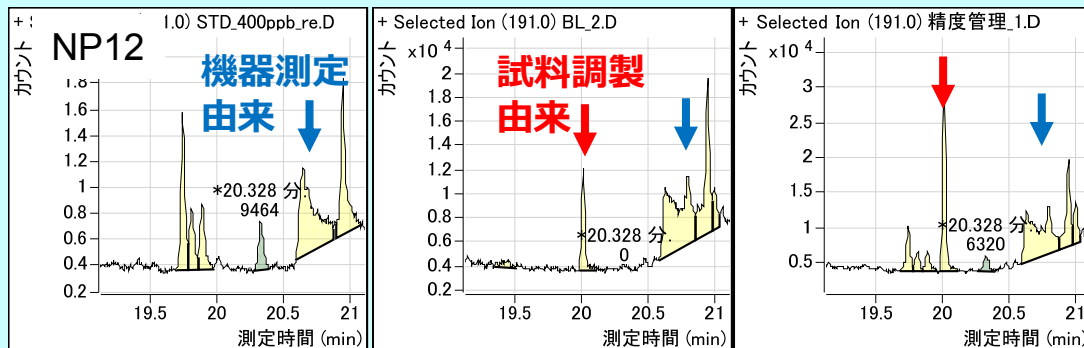


カラム : DB5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)  
昇温条件 : 50℃(1分) - 8℃/分 - 210℃(0分) - 20℃/分 - 320℃ (1分)  
注入量 : 1 μL、注入口温度 : 290℃ (スプリットレス)

- 目標検出下限値が得られるよう、装置を適切に調整する

# クロマトグラム等の例4(アルキルフェノール類)

## 妨害ピークがある



標準試料(400ppb)

ブランク試料

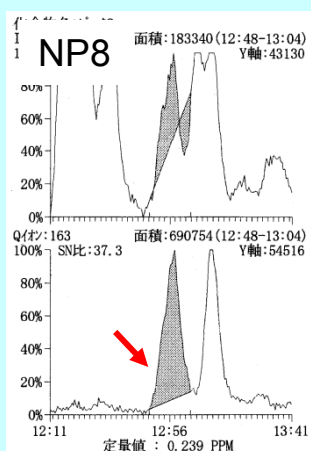
精度管理試料

## 外れ値ではない

カラム : HP5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)  
 昇温条件 : 60℃(1分) - 10℃/分 - 280℃ (0分)  
 注入量 : 2 μL、注入口温度 : 250℃ (スプリットレス)

- 試料調製時の汚染、装置の汚染が疑われる

## ピーク分離が悪い



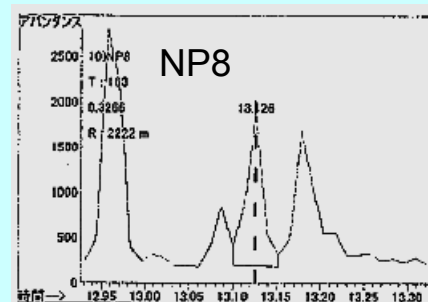
## 外れ値ではない

精度管理試料

- カラムの汚染、劣化が疑われる→カラムの注入口側を切断するか、新品と交換する

カラム : HP5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)  
 昇温条件 : 100℃(1分) - 20℃/分 - 150℃(0分) - 2℃/分 - 180℃(0分) - 25℃/分 - 300℃ (0分)  
 注入量 : 3 μL、注入口温度 : 300℃ (スプリットレス)

## ピーク当たりのデータ点数が少ない



## 外れ値ではない

精度管理試料

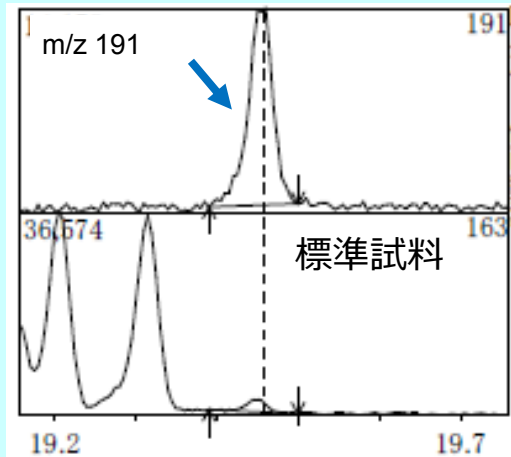
- ピーク当たりのデータ点数が10点以上になるよう、モニター時間を設定する



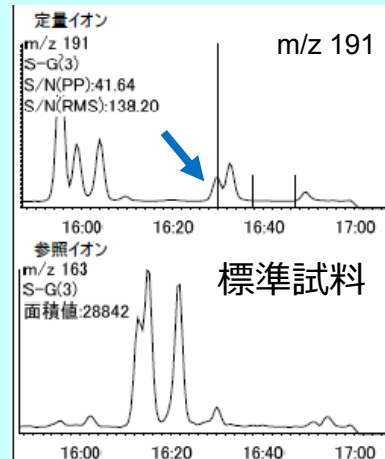
# クロマトグラム等の例5(アルキルフェノール類)

## NP12のピークの処理

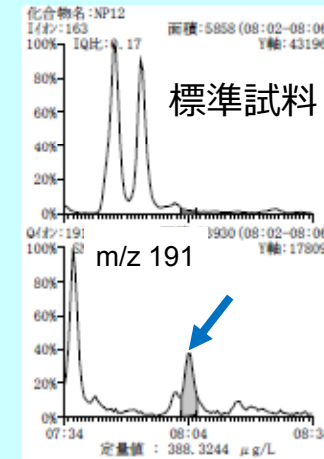
- 機関によりNP12のピークの処理が異なる→今後、NP12のピーク分離と同定について、何らかの基準を示す必要があるのではないか



機関ア:1本



機関イ:2本(前)



機関ウ:2本(後)

### 機関ア

カラム : Rtx-5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)  
 昇温条件 : 50℃(1分)–8℃/分–280℃ (5分)  
 注入量 : 2 μL、注入口温度 : 250℃ (スプリットレス)

### 機関イ

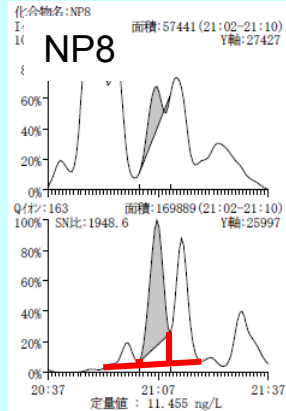
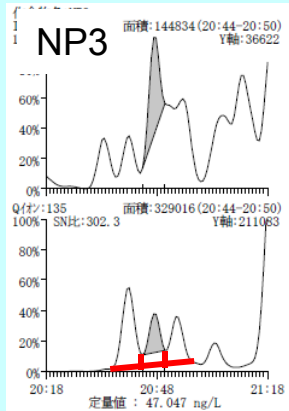
カラム : InertCap 5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)  
 昇温条件 : 70℃(1分)–8℃/分–280℃ (1分)  
 注入量 : 3 μL、注入口温度 : 280℃ (パルスドスプリットレス)

### 機関ウ

カラム : DB5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)  
 昇温条件 : 80℃(0分)–20℃/分–180℃ (0分)–5℃/分–220℃ (2分)  
 注入量 : 2 μL、注入口温度 : 250℃ (スプリットレス)

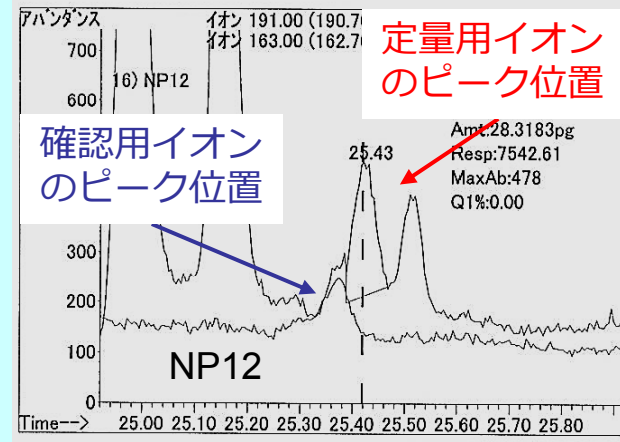
# クロマトグラム等の例6(アルキルフェノール類) 積分方法の例

積分のベースラインの設定が良くない



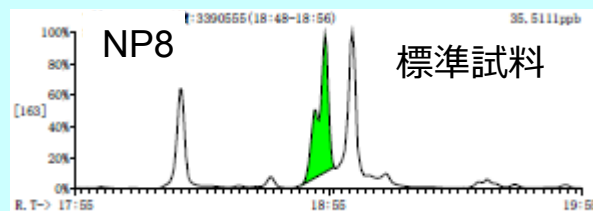
外れ値ではない  
精度管理試料

確認用イオンのピークと異なるピークを積分

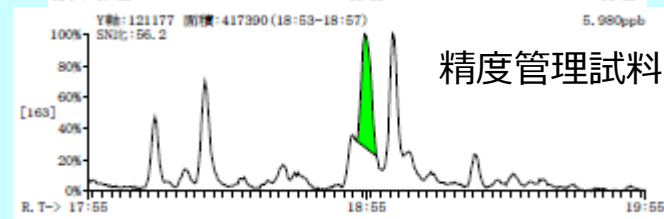


外れ値ではない  
精度管理試料

標準試料と未知試料で積分方法が異なる



外れ値ではない



- 積分方法(ベースラインの始点・終点、ピーク分割方法)に注意
- 定量用イオンと確認用イオンでピーク位置が同じことを確認
- 自動積分任せにせず、自ら確認する

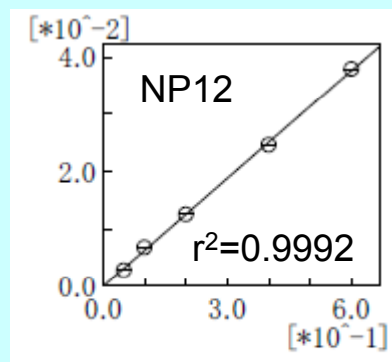
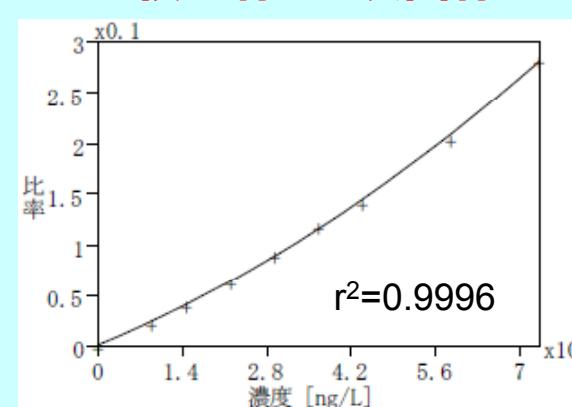
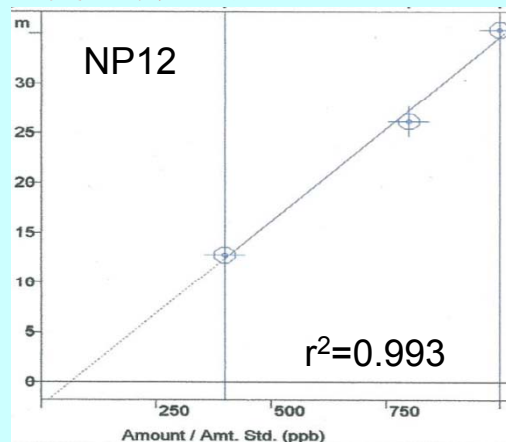
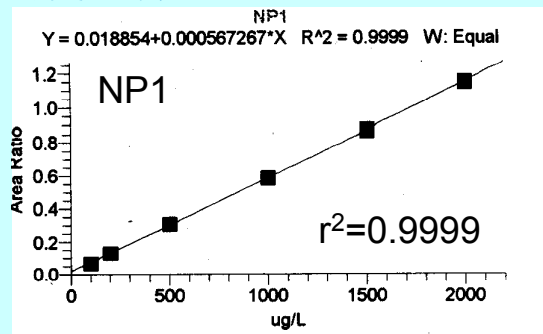
# クロマトグラム等の例7(アルキルフェノール類)

## 検量線等の例

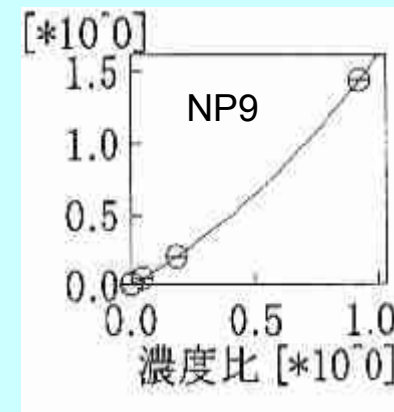
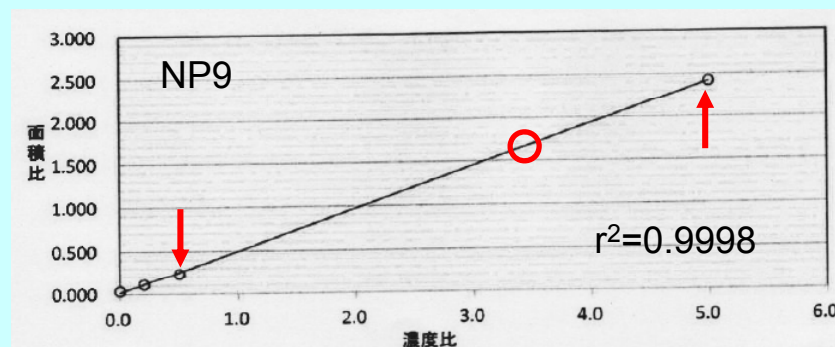
濃度点数、間隔、直線性が適当

濃度点数が少なく、範囲が狭い

検量線が2次曲線



濃度間隔の設定が適当でない



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(外挿しない)

# 要因別の解析(アルキルフェノール類)

## 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 省略
- ・分析方法 次ページ以降に示す
- ・クリーンアップ方法
- ・標準原液
- ・異性体組成比の測定方法
- ・異性体濃度
- ・ピークの重なりと対処方法
- ・空試験

## 要因別の解析例1 (アルキルフェノール類)

- ・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 ( $\mu$ g/L)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/L)	CV %
1. 固相抽出-GC/MS	94	0.296	0.0487	16.5
2. 溶媒抽出-GC/MS	13	0.275	0.0570	20.8
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%)。

### 4-t-オクチルフェノール

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/L)	CV %
1. 固相抽出-GC/MS	57	0.132	0.0161	12.2
2. 溶媒抽出-GC/MS	12	0.132	0.0122	9.2
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(アルキルフェノール類)

・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 ( $\mu$ g/L)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/L)	CV %
1. フロリシ <sup>®</sup> ルカラム	3	0.292	0.0467	16.0
2. シリカゲ <sup>®</sup> ルカラム	14	0.299	0.0661	22.1
3. その他(シリカゲ <sup>®</sup> ルカ-トリッシ <sup>®</sup> )	1	0.373	-	-
4. 行わない	86	0.291	0.0474	16.3

(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(危険率5%)。

### 4-t-オクチルフェノール

クリーンアップ	回答数	平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/L)	CV %
1. フロリシ <sup>®</sup> ルカラム	2	0.130	-	-
2. シリカゲ <sup>®</sup> ルカラム	10	0.140	0.00971	6.9
3. その他(Sep-Pakシリカ)	0	-	-	-
4. 行わない	54	0.131	0.0159	12.2

(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%)。

## 要因別の解析例3(アルキルフェノール類)

- 標準原液に関する解析  
違いはみられない

ノニルフェノール

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	3	0.287	0.0266	9.3
	1.2 B	32	0.304	0.0447	14.7
	1.4 D	6	0.262	0.0399	15.2
	1.6 F	2	0.367	-	-
	1.8 H	24	0.284	0.0478	16.8
2. 自作	2.2 B	25	0.300	0.0544809	18.1
	2.6 F	2	0.303	-	-
	2.8 H	8	0.288	0.0479	16.6
全体	1. 購入	69	0.292	0.0480	16.4
	2. 自作	37	0.297	0.0536	18.1

回答数1以下は省略

(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、自作及び全体内の水準間で行っている。

4-t-オクチルフェノールは省略  
違いはみられていない

## 要因別の解析例4(アルキルフェノール類)

- ・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)である

ノニルフェノール

標準原液 異性体組成比の測定方法		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 GC/FID測定	59	0.291	0.0483	16.6
	1.2 GC/MS測定	6	0.307	0.0492	16.0
	1.3 文献値	0	-	-	-
	1.4 メーカー仕様	2	0.274	-	-
	1.5 その他(測定せず)	0	-	-	-
2. 自作	2.1 GC/FID測定	33	0.303	0.0524	17.3
	2.2 GC/MS測定	4	0.247	0.0383	15.5
	2.3 文献値	0	-	-	-
	2.4 メーカー仕様	0	-	-	-
	2.5 その他(測定せず)	0	-	-	-
全体	1 GC/FID測定	92	0.295	0.0499	16.9
	2 GC/MS測定	10	0.283	0.0531	18.7
	3 文献値	0	-	-	-
	4 メーカー仕様	2	0.274	-	-
	5 その他(測定せず)	0	-	-	-

(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、自作及び全体内の水準間で行っている。



## 要因別の解析例5(アルキルフェノール類)

・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)

番号	棄却数			ピーク 重なり有	平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度 (CV%)
	ND等	Grubbs	計			
1	1	1	2	4	0.0164	26.0
2	1	3	4	14	0.0350	23.0
3	0	3	3	26	0.0486	20.7
4	1	4	5	31	0.0202	24.7
5	2	4	6	17	0.0211	23.7
6	2	2	4	19	0.0203	28.1
7	1	2	3	12	0.0174	26.7
8	1	5	6	14	0.0115	25.5
9	1	2	3	14	0.0227	25.2
10	1	3	4	21	0.0121	30.4
11	1	4	5	7	0.0356	22.0
12	5	9	14	20	0.00823	39.5
13	2	4	6	26	0.0196	21.9

## 参考(アルキルフェノール類)

### ノニルフェノール異性体分析における注意点等 (異性体の外れ値のクロマトグラム等から)

標準液（標準原液）及び試料中の13種類の異性体を正確に分離・同定し、標準液（標準原液）では異性体ごとの濃度比（異性体組成）を求めなければならない。

#### ○注意点等

- ・クロマトグラム上の異性体ピークの重なりやノニルフェノール以外の妨害成分のピークによる増感
- ・クロマトグラム上の異性体ピークの重なりや対象外ピークによる測定対象異性体の番号のずれ等

#### ○有効な手法等

- ・異性体比測定のためのGC/FID測定と、試料中のノニルフェノール定量のためのGC/MS測定の注入口温度や昇温などの条件を揃える
- ・指定された質量数だけでなく他の質量数での測定を行い、ピークの重なりに注意を払う
- ・昇温条件を変化させることで、ピークの重なりの有無を検討する
- ・同じ標準物質（標準原液）を用いて調製した標準液を利用する場合には、GC/FID測定における溶出時間や面積比、さらにはピークの形状を毎回比較する

## 要因別の解析例6(アルキルフェノール類)

・ピークの重なりと対処方法に関する解析  
違いはみられない

ピークの重なりと対処方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g/L}$ )	CV %
1 重なりなし(未記入を含む)	53	0.292	0.0520	17.8
2 重なりあり 対処なし	7	0.267	0.0561	21.0
重なりあり 対処あり(対処方法)				
3 ピーク分割、ベースラインで対処	40	0.298	0.0489	16.4
4 定量用の質量数を変更	3	0.293	0.0206	7.0
5 ひとつのピークとする 又はピークを按分する	2	0.321	-	-
6 その他(MS/MSで対応)	2	0.304	-	-

(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) ひとつのピークの重なりも「重なりあり」、ひとつのピークに対処も「対処あり」としている。

## 要因別の解析例7(アルキルフェノール類)

### ・空試験に関する解析

ノニルフェノール:空試験大きいと低値、CV%大きい

4-t-オクチルフェノール:空試験値は小さい

#### ノニルフェノール

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/L)	CV %
1. 0.1未満	82	0.300	0.0461	15.4
2. 0.1以上0.3未満	22	0.276	0.0572	20.7
3. 0.3以上1.0未満	2	0.247	-	-
4. 1.0以上	0	-	-	-

(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  
(危険率5%)。

平均値: 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 ( $\mu$ g/L)	室間精度	
			S. D. ( $\mu$ g/L)	CV %
1. 0.1未満	66	0.132	0.0155	11.7
2. 0.1以上0.3未満	2	0.122	-	-
3. 0.3以上1.0未満	0	-	-	-
4. 1.0以上	0	-	-	-

# 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	室間精度	設定濃度	回収率
			A ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)	B ( $\mu\text{g/L}$ )	A/B (%)
H11	ノニルフェノール	86	0.763	32.3	0.90	84.8
	4-t-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-t-オクチルフェノール	100	0.164	22.0	0.18	91.1
	4-n-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-t-オクチルフェノール	36	0.351	14.0	0.31	113
H26	ノニルフェノール	107	0.293	17.0	0.32	91.6
	4-t-オクチルフェノール	69	0.132	11.7	0.14	94.3

## 追跡調査(H25~H26へ)

- ・回答数が増える
- ・室間精度若干良くなる
- ・平均値は設定値(調製濃度)よりも若干低いときが多い

過去(H11、13、14)の分析方法は

- ・ノニルフェノールの定量は、13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

## 参加機関の主なコメント例

### [汚染]

- ・ブランクを低くするため、器具等はすべて水、アセトン、ジクロロメタン洗浄した
- ・使用する水は超純水を使用し、使用する器具類は使用直前に洗浄(有機溶媒又は超純水)を行った
- ・ガラス器具類は200℃で2時間加熱した

### [前処理]

- ・前処理操作での塩酸によるpH3.5調整が難しいことが問題と感じた
- ・固相カートリッジを十分乾燥した
- ・固相コンディショニングをアセトン、メタノール、純水で20mLで実施した
- ・パージ濃縮時、乾固しないように留意した
- ・固相抽出カラムからの溶出をアセトンを使用すると水が溶出液に含有され回収率に影響を及ぼしていた

# 分析実施上の留意点等

## 参加機関の主なコメント例

### [測定]

- ・ノニルフェノールはインサートやカラムに吸着しやすいため、ノニルフェノール専用のインサート及びカラムを使用し、夾雑物の少ないサンプルについてはPEGを添加して測定を行った
- ・以前使用していた液相は妨害ピークと定量ピークの分離が難しかったため、使用する液相の見直しを行った
- ・機器分析する際にはカラムや注入口を良好な状態に保ち、各異性体を分離して分析できるよう留意した
- ・サロゲート回収率を高めるために、試料水にメタノールを5%になるよう添加した
- ・検量線溶液の調製では標準物質やサロゲート物質、内標準物質の調製溶液の溶媒種類がアセトンとジクロロメタンで混合されるが、混合割合は検量線濃度によって変わり、GC/MS測定結果への影響があるように感じた

# 分析実施上の留意点等

## 参加機関の主なコメント例

### [異性体の測定]

- ・異性体12は現行方法では、感度が他の異性体と比べ劣る
- ・異性体組成比既知の標準物質がない
- ・異性体3,5,7,9,12等はカラムによっては更に分離し、異性体3や7などは定量イオンと確認イオンが別の物質である
- ・異性体3の定量質量数135で分離が悪いため、107に変更した
- ・ノニルフェノール異性体13番の確認イオン(107-77)に夾雑イオンのピークが重なったため、確認イオンを135-77に変更した
- ・一部の異性体において、ターゲットイオンのピークトップとQ1イオンのピークトップの位置がずれているように見受けられた
- ・市販の標準品を用い、ノニルフェノールの各異性体の組成比を、GC/FIDを用いて求める際、ピークの分離が不十分となる異性体が見受けられた
- ・市販品の絶対純度について確認方法を定めるべきと考えられる
- ・ターゲットイオンのピークトップとQ1イオンのピークトップの位置がずれているように見受けられる異性体があった
- ・市販の標準品を用いて、ノニルフェノールの各異性体の組成比をGC/FIDで求める際に、ピークの重なりが不十分となる異性体があった
- ・含有割合を明確にした共通の標準液を供給して欲しい



# 分析実施上の留意点等

## 参加機関の主なコメント例

### 「回収率」

- ・サロゲートの回収に留意した
- ・ノニルフェノールのサロゲート物質の回収率が低い
- ・内標準の面積値が標準液よりも試料で大きくなるのでみかけの回収率が低くなる。吸着の起こらない内標準に変更すべきと思う。
- ・実試料ではマトリックス効果がみられ、特に内標準でプラス効果が大きい  
ため、回収率が計算上低下してしまう

## Ⅲ. LASの結果

# 分析方法(推奨方法)(LAS)

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)としては、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20mL/分

↓

水分を分離除去 窒素ガスの吹き付け

↓

メタノール5mLで溶出

↓

濃縮 窒素ガス

(蒸発乾固)

↓ ← 内標準液50 $\mu$ L

↓ ← アセトニトリル・水混液

約1mLとする

(LC/MS/MS測定用試験液量)

↓

LC/MS/MS

# 分析方法別回答数(LAS)

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	105	0	2	3	5
	2. その他	0	0	0	0	0
C10-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	2	2	4
	2. その他	0	0	0	0	0
C11-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	2	2	4
	2. その他	0	0	0	0	0
C12-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	3	2	5
	2. その他	0	0	0	0	0
C13-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	3	3	6
	2. その他	0	0	0	0	0
C14-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	1	1	2
	2. その他	0	0	0	0	0

# 外れ値等の原因(LAS)

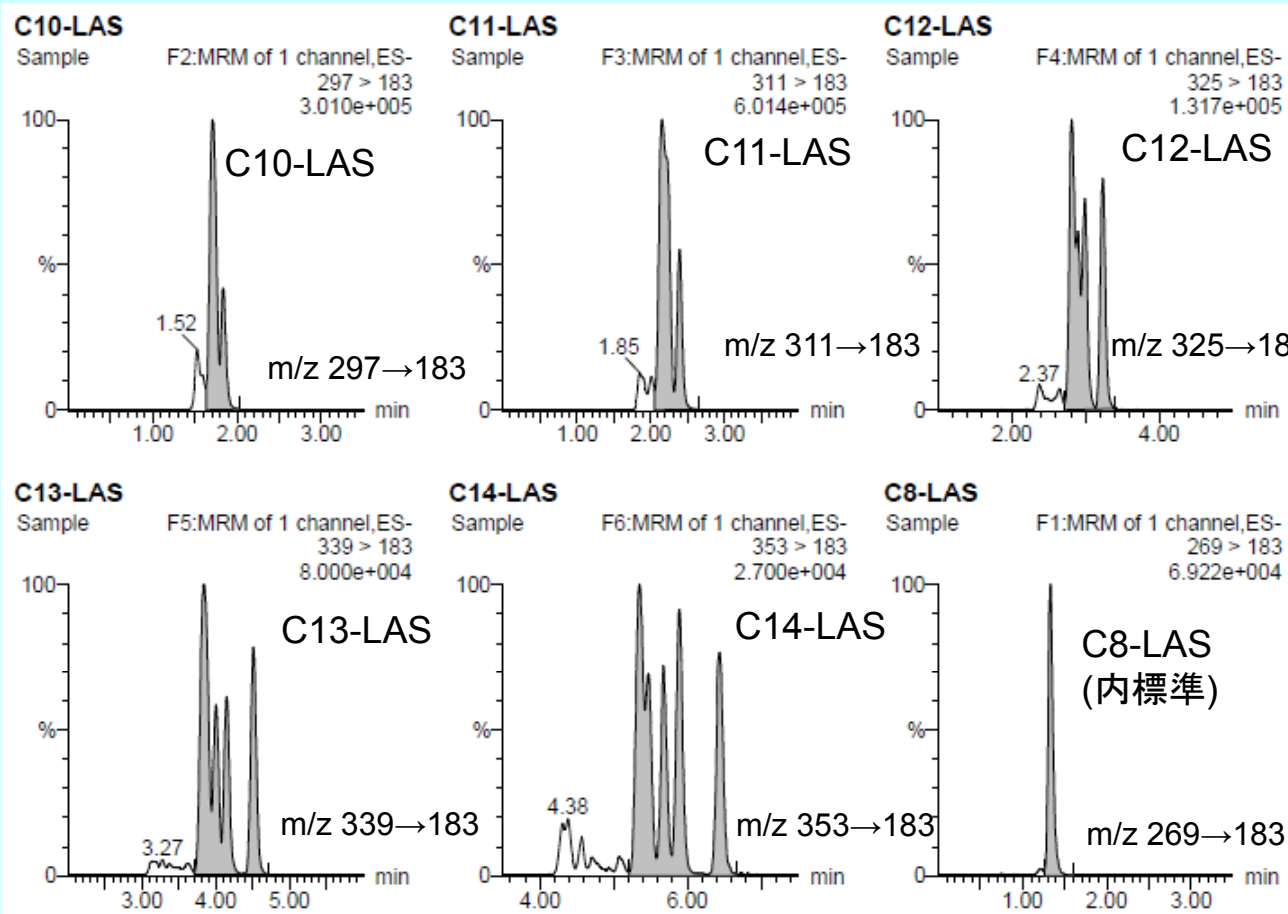
外れ値 項目 内容	アンケート調査での当該機関の 回答	添付資料などから推測された外れ値の 原因・理由
C10 Grubbs C11 (小さい値) C12 C13 LAS	標準原液から <b>標準液調製の際、目的濃度より2倍の濃度で調製</b> していた。	濃度を計算したところ、約1.7 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値であった。各同族体の分析値の設定値比は約0.5であり、全同族体に影響する原因(シリツパ <sup>®</sup> 添加量の間違いや計算ミス等)により、1/2の値を算出・報告したと推定。
C11 Grubbs C12 (大きい値) C13 LAS	試料液の調製ミス(ヒ <sup>°</sup> ペ <sup>°</sup> ット、通水量等)。	濃度を計算したところ、約6.3 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値であった。C11-LASとC12-LASは検量線の上限付近で定量しており、 <b>検量線の濃度範囲の設定に問題があったと推定</b> 。全LASの棄却原因はこれら同族体の影響と推定されるが、C13-LASの棄却原因は <b>不明</b> 。
C10 Grubbs C13 (大きい値) LAS	窒素発生機からの熱をコントロールできていなかった。せまいクリーンルーム内で室内の温度分布にむらを確認できた。	濃度を計算したところ、約6.2 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値であった。棄却原因は全同族体に影響するものではないと考えられるが、原因は <b>不明</b> である。

## 外れ値等の原因(LAS)

外れ値 項目 内容	アンケート調査での当該機関の 回答	添付資料などから推測された外れ値の 原因・理由
C10 C11 C12 C13 LAS Grubbs (大きい値)	作成している検量線の範囲内で 試料量を決めたため、本来は50 0mLの試料を採取しなければい けないのに50mLで測定し外れ値 になったと思われる。汚染もあ ったため、計算の際に影響した と考えられる。	濃度を計算したところ、約8.9 $\mu\text{g/L}$ と 分析値に近い値であった。C13-LASで は、標準試料は分割して積分したが、 精度管理試料は分割せずに積分したこ とにより、定量値が過大になったと推 定。他の同族体の棄却原因は <b>不明</b> 。
C10 C11 C12 C13 C14 LAS Grubbs (小さい値)	回答なし	濃度を計算したところ、約1.1 $\mu\text{g/L}$ と 分析値に近い値であった。各同族体の 分析値の設定値比は、C13-LASを除いて 0.2前後であることから、 <b>全同族体に影 響する原因</b> により、1/5の値を算出・報 告した可能性がある。
C12 C13 Grubbs (小さい値)	回答なし	濃度を計算したところ、分析値はC12-L ASが約0.73 $\mu\text{g/L}$ 、C13-LASが約0.29 $\mu\text{g/L}$ と分析値よりやや高値となった。 多々問題はあるが、特に <b>空試験値が高 かく、濃度を求める際に空試験値を過 大に見積もった可能性</b> がある。
C14 Grubbs (大きい値)	クロマトグラムの波形処理において、 検量線用標準液と試料でピークの 取り方が統一されていなかった。	C14-LASについて、 <b>標準試料は分割して 積分したが、精度管理試料は分割せず に積分したことにより、定量値が過大 となったと推定。</b>

# クロマトグラム等の例1 (LAS)

## 良い例1



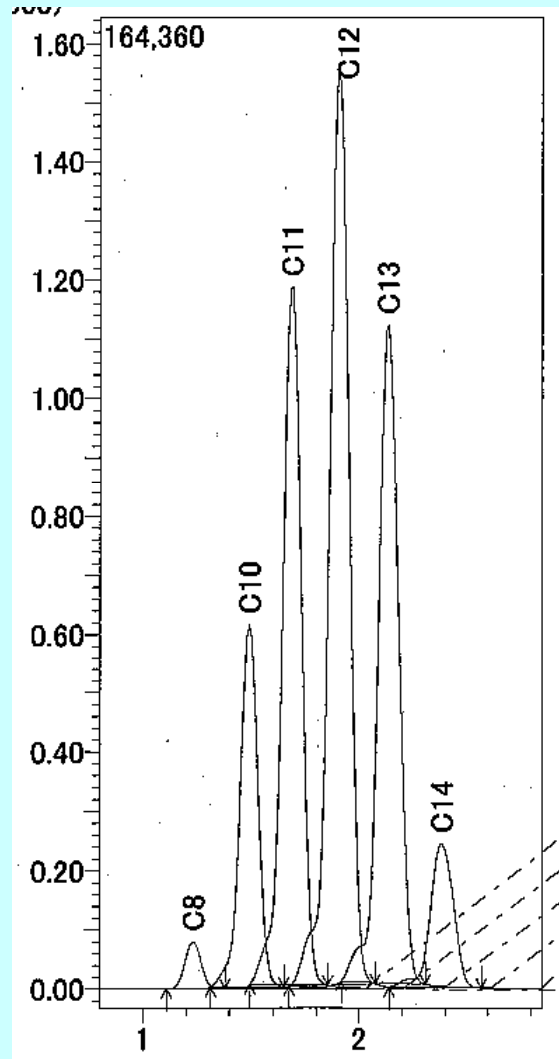
- ピークの形状が良いこと (リーディング、テーリングがない)
- ピーク分離が良いこと
- 妨害ピークがないこと
- S/N比がよいこと

精度管理試料

カラム: ODS (2.1mm × 150mm, 1.8 $\mu$ m)  
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム / アセトニトリル (不明)  
グラジエント: なし、移動相流速: 0.4mL/分

## クロマトグラム等の例2(LAS)

### 良い例2



精度管理試料

- 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)を使用しており,同族体毎に1本のピークとして溶出
- ピーク形状は良い

カラム：**C8** (2mm × 100mm, 2.2 $\mu$ m)

移動相：A(ギ酸・ギ酸アンモニウム), B(アセトニトリル)

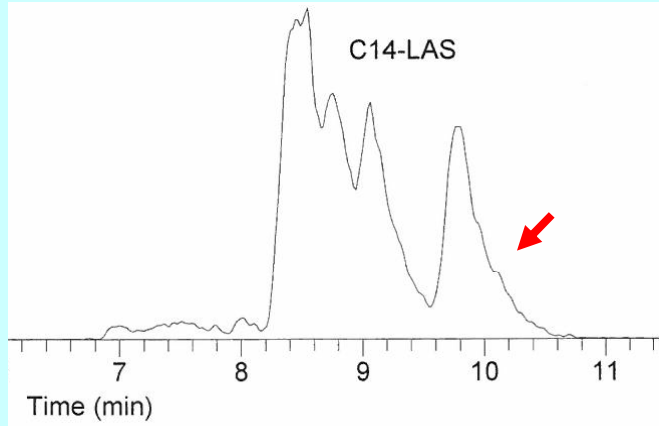
グラジエント：A/B=40/60→A/B=20/80 (0→2.5分)

移動相流速：0.3mL/分



# クロマトグラム等の例3(LAS)

## テーリングする



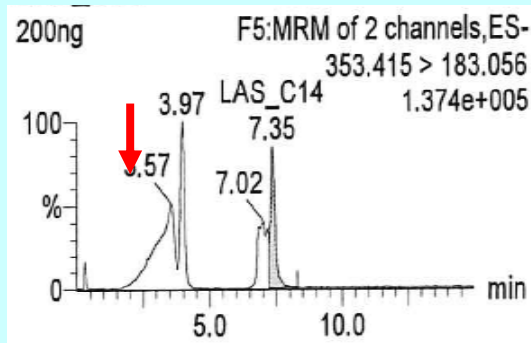
外れ値ではない

精度管理試料

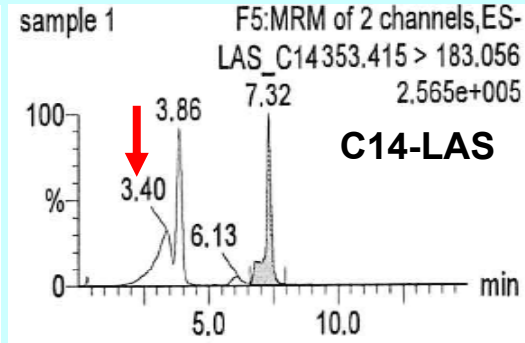
- カラムの劣化、移動相の初期組成がLASに不適であることが疑われる

カラム: ODS (2.1mm × 150mm, 3.5 $\mu$ m)  
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: 0.18mL/分

## 妨害ピークがある



標準試料(200ng)



精度管理試料

## C14-LAS外れ値(Grubbs大)

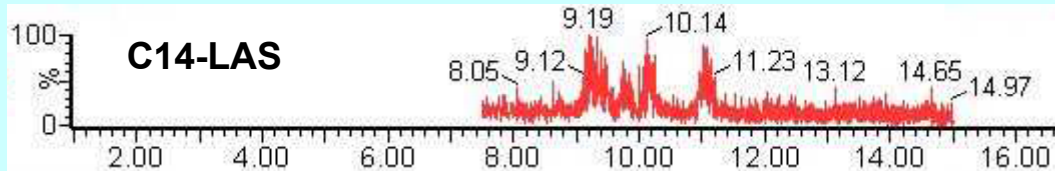
原因は標準試料と未知試料でピークの積分方法が異なるため

- 標準試料にも妨害ピークがあるため、装置または移動相の汚染が疑われる

カラム: ODS (2.1mm × 50mm, 1.7 $\mu$ m)  
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム / アセトニトリル(不明)  
グラジエント: なし, 移動相流速: 0.4mL/分

# クロマトグラム等の例4(LAS)

## S/N比が良くない、感度が良くない



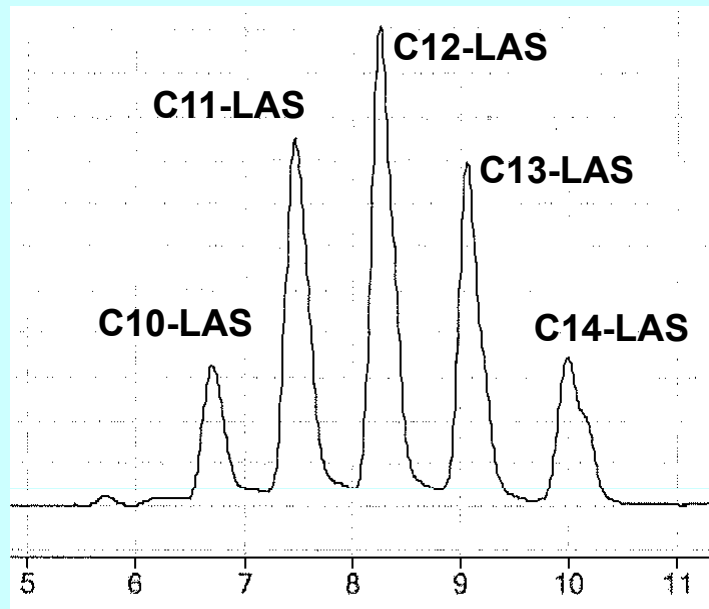
外れ値ではない

精度管理試料

カラム: ODS (2.1mm × 100mm, 1.7 $\mu$ m)  
移動相: A(ギ酸・ギ酸アンモニウム), B(アセトニトリル)  
グラジエント: A/B=35/65 → A/B=1/99, 移動相流速: 0.15mL/分

- 十分な感度, S/N比が得られるよう、装置を調整する

## ピークが分離せずに溶出



外れ値ではない

精度管理試料

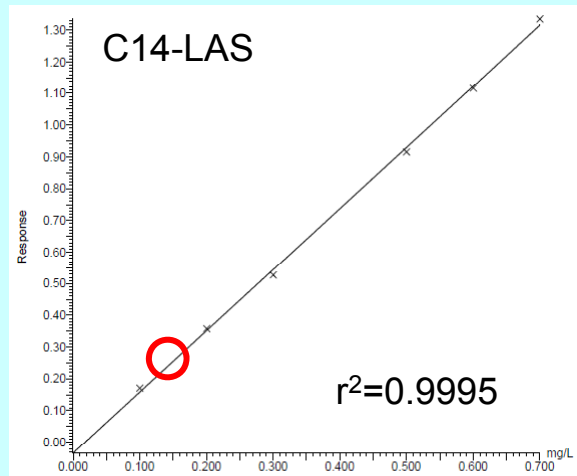
内径の大きいカラムを使用したため、本来分離するピークが分離せずに溶出 → 必ずしも悪いことではない

カラム: ODS (4.6mm × 100mm, 3.5 $\mu$ m)  
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム / アセトニトリル(不明)  
グラジエント: なし, 移動相流速: 0.2mL/分

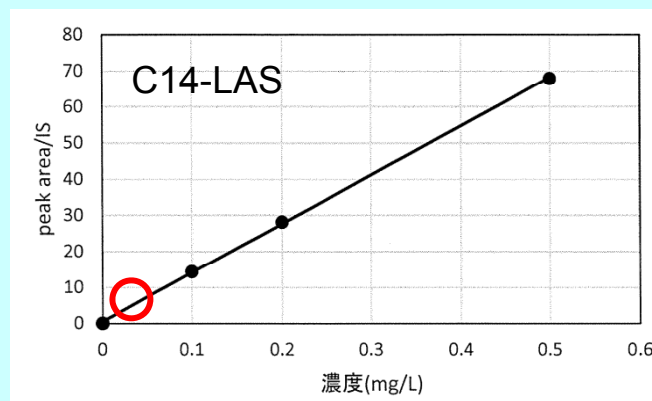
# クロマトグラム等の例5(LAS)

## 検量線等の例

濃度点数、間隔、直線性が適当

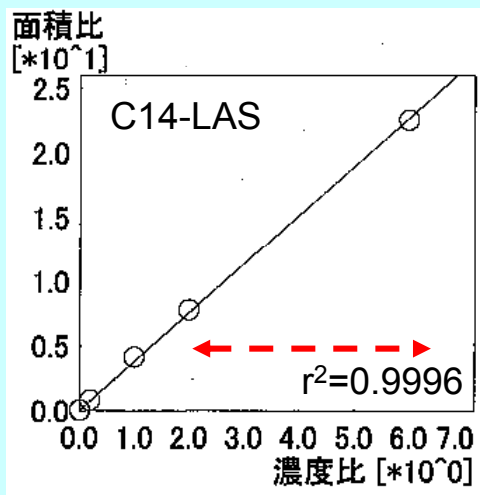


濃度点数が少ない



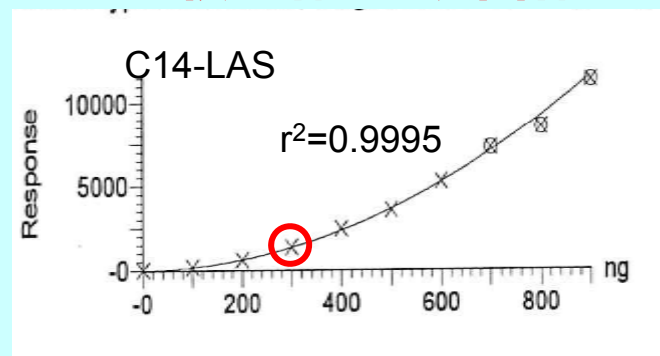
全同族体、全LASで  
外れ値(Grubbs小)  
棄却原因は不明

最高濃度と次の濃度との間隔が大きい



外れ値では  
ない

検量線が2次曲線



C14-LAS外れ値(Grubbs大)

原因は標準試料と未知試料でピークの積分方法  
が異なるため

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(LAS)

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)

- ・分析方法 次ページ以降に示す
- ・LC移動相の種類
- ・LCグラジエントの実施の有無

## 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	100	3.79	0.391	10.3
2. その他	0	-	-	-

## 要因別の解析例2(1)

・LC移動相の種類に関する解析

「1.ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニリル」と

「2.酢酸アンモニウム水溶液/アセトニリル」に違いがみられる

LAS : 調製濃度 : 3.95  $\mu\text{g/L}$

移動相	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g/L}$ )	CV %
1.ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニリル	92	3.77	0.389	10.3
2.酢酸アンモニウム水溶液/アセトニリル	6	4.16	0.287	6.9
3.ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/メタノール	1	3.68	—	—
4.酢酸アンモニウム水溶液/メタノール	0	—	—	—
5.その他	1	3.99	—	—

(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

## 要因別の解析例2(2)

・LC移動相の種類に関する解析

「1.ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル」と

「2.酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル」に違いがみられる

C10-LAS : 調製濃度 : 0.55  $\mu$ g/L

移動相	回答数	平均値 ( $\mu$ g/L)	室間精度	
			S.D. ( $\mu$ g/L)	CV %
1.ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液 / アセトニトリル	93	0.563	0.0626	11.1
2.酢酸アンモニウム水溶液 / アセトニトリル	6	0.617	0.0447	7.2

(注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。 平均値 : 1と2

C11-LAS : 調製濃度 : 1.3  $\mu$ g/L

1.ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液 / アセトニトリル	93	1.27	0.145	11.4
2.酢酸アンモニウム水溶液 / アセトニトリル	6	1.39	0.0706	5.1

(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%)。

C12-LAS : 調製濃度 : 1.2  $\mu$ g/L

1.ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液 / アセトニトリル	92	1.15	0.138	12.0
2.酢酸アンモニウム水溶液 / アセトニトリル	6	1.24	0.101	8.1

(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%)。

C13-LAS : 調製濃度 : 0.50  $\mu$ g/L

1.ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液 / アセトニトリル	91	0.474	0.0635	13.4
2.酢酸アンモニウム水溶液 / アセトニトリル	6	0.521	0.0504	9.7

(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%)。

C14-LAS : 調製濃度 : 0.40  $\mu$ g/L

1.ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液 / アセトニトリル	96	0.327	0.0641	19.6
2.酢酸アンモニウム水溶液 / アセトニトリル	6	0.389	0.0703	18.1

(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

## 要因別の解析例3(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CV値が大きくなる

LAS : 調製濃度 : 3.95  $\mu\text{g/L}$

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	30	3.80	0.303	8.0
2. 行わない	70	3.79	0.425	11.2

(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 (危険率5%)。

精度 : 1と2



## 要因別の解析例3(2)

### ・LCグラジエントに関する解析 一部の同族体で空間精度の違いがみられる

C10-LAS：調製濃度：0.55  $\mu$ g/L

グラジエント	回答数	平均値 ( $\mu$ g/L)	空間精度	
			S.D. ( $\mu$ g/L)	CV %
1. 行う	30	0.567	0.0698	12.3
2. 行わない	71	0.566	0.0598	10.6

(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(危険率5%)。

C11-LAS：調製濃度：1.3  $\mu$ g/L

1. 行う	30	1.28	0.122	9.6
2. 行わない	71	1.28	0.158	11.9

(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：1.2  $\mu$ g/L

1. 行う	30	1.14	0.103	9.1
2. 行わない	70	1.16	0.152	13.1

(注) 偏り(平均値の差)はみられないが、精度の違いは下記の水準間に認められる(危険率5%)。 精度：1と2

C13-LAS：調製濃度：0.50  $\mu$ g/L

1. 行う	30	0.472	0.0503	10.7
2. 行わない	69	0.478	0.0687	14.4

(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%)。

C14-LAS：調製濃度：0.40  $\mu$ g/L

1. 行う	30	0.326	0.0539	16.6
2. 行わない	73	0.333	0.0699	21.0

(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%)。

# 過去との比較

調査 年度	項目	回答数 (棄却後)	平均値 A ( $\mu$ g/L)	室間精度 CV (%)	設定濃度 B ( $\mu$ g/L)	回収率 A/B (%)
H25	LAS	70	5.22	12.2	5.40	96.7
H26		100	3.79	10.3	3.95	95.9
H25	C10-LAS	70	0.641	11.1	0.65	98.6
H26		101	0.566	11.1	0.55	103
H25	C11-LAS	70	1.76	11.6	1.8	97.8
H26		101	1.28	11.2	1.3	98.5
H25	C12-LAS	70	1.66	12.8	1.7	97.6
H26		100	1.15	12.0	1.2	95.8
H25	C13-LAS	70	0.807	16.9	0.85	94.9
H26		99	0.476	13.3	0.50	95.2
H25	C14-LAS	69	0.346	21.7	0.40	86.5
H26		103	0.331	19.8	0.40	82.8

## 追跡調査(H25～H26へ)

- ・回答数が増える ・室間精度若干良くなる
- ・平均値と設定値(調製濃度)の比は変わっていない  
(Cの数とともに小さくなり、C14では90%を下回る)

# 分析実施上の留意点等

## 参加機関の主なコメント例

### [汚染]

- ・試料の汚染を防ぐため、蒸留水、アセトン、メタノールで器具を洗浄した
- ・ブランク低減のため、器具類は使用前後に超音波処理を行い、その後アセトンとメタノールによる洗浄を行った
- ・分析に用いたガラス器具は、アセトン、メタノール、超純水の順番でよく洗浄し、操作ブランク値の低減化を心掛けた
- ・器具類は洗剤を用いて洗浄していないものを使用した
- ・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
- ・空試験ですべての測定対象物質が検出された。固相抽出カートリッジや試薬に由来すると考えられ、様々なメーカーのものを検討し低減することはできたが、ゼロにすることはできなかった
- ・固相抽出カートリッジはジクロロメタン、メタノール、水の順に洗浄、コンディショニングを行った

# 分析実施上の留意点等

## 参加機関の主なコメント例

### [前処理]

- ・環境水で加圧による固相抽出を行う場合、「水質環境基準告示」に定める速度20 mL/分ではカートリッジが目詰まりを起こす可能性があるため10 mL/分で行っている
- ・C14-LASの回収率が悪い
- ・C14-LASは水溶液中で吸着性がみられるため、試料調製後、速やかに分析(通水)した
- ・固相カートリッジのコンディショニングをしっかり行う
- ・濃縮に使用する窒素の純度に注意する
- ・窒素ガスでの固相カラムの乾燥をしっかり行う

# 分析実施上の留意点等

## 参加機関の主なコメント例

### [測定、その他]

- ・試料の検出下限について、試料の繰り返し測定の結果から算出したため、水質環境基準告示で示す定量下限値の0.1 µg/Lを超える値になった
- ・公定法での内標準物質の濃度では、感度が低く、内標準物質濃度の検討が必要と考えられた
- ・ノニルフェノールと異なり、異性体を分離定量する必要がない本項目にあっては、分離カラムは異性体が分離しないC8カラムを用いた方が有効であると思われる
- ・C8-LASの保持と他のLASの保持が大きく異なるので内部標準としての使用は適切ではない
- ・C8-LASピークの付近に妨害ピークが検出されることが多く、測定値への影響が懸念される
- ・公定法どおりのLC移動相比率で測定したが、C8をはじめとして、保持が弱く、再現性が低いように感じた
- ・添加する内標準物質の量はもう少し多い方が安定した値がでると思う