

# 令和3年度環境測定分析 統一精度管理調査 模擬水質試料

- 1.ノニルフェノール(詳細項目)
- 2.LAS(詳細項目)

各説明項目の後ろに括弧で本編の関連ページ、または引用した資料を記載しました。

# 目次

- 1. 調査結果の概要 . . . . . 3
- 2. 個別の結果について
- 2. 1 ノニルフェノール . . . . . 12
- 2. 2 LAS . . . . . 23
- 3. 過去の結果との比較 . . . . . 30
- 4. まとめ . . . . . 32

# 1. 調査結果の概要

# 1.1 調査対象(本編3、7頁)

- ・共通試料2: 模擬水質試料(本編3頁)

詳細項目2項目(ノニルフェノール及びLAS)のアセトニトリル溶液、5 mLアンプル、2本を配布用の模擬水質試料とした。各参加機関は配布試料を水で1000倍希釈し、測定用試料とした。

- ・高等精度管理調査(本編7頁): 1~5回の測定

- ・分析対象項目(本編3頁)

- (1) ノニルフェノール

- 4-ノニルフェノールの13本のピークを測定して、各濃度の合計値をノニルフェノールとして解析対象とした。

- 各ピークについては参考値として解析した。

- (2) LAS

- LASについては、C10-LAS~C14-LASの同族体を測定して、各同族体の濃度を合計してLASの濃度を求めた(C10-LAS~C14-LAS及びLASを詳細項目としての解析対象とした)。

# 1.2 試料(本編4頁)

区分		分析対象項目等	共通試料濃度 (添加量)	備考
共通試料2	模擬水質 試料	ノニルフェノール LAS C10-LAS C11-LAS C12-LAS C13-LAS C14-LAS	0.300 µg/L 10.1 µg/L 1.00 µg/L 3.40 µg/L 3.40 µg/L 2.30 µg/L < 0.1 µg/L	1000倍希 釈後の濃 度を示す。

# 1.3 分析方法(本編6頁)

分析方法	ノニルフェ 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)	○	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (溶媒抽出-GC/MS)	○	
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)		○

○:環境庁告示第59号に定める方法

# 1.4 回答数等(本編13頁)

分析項目	回答数*1	棄却数*2				棄却率
		ND等	Grubbs	平均値の 0.113倍以下	計	%*3
ノニルフェノール	109	0	3	0	3	2.75
C10-LAS	115	0	8	0	8	6.96
C11-LAS	115	0	11	0	11	9.57
C12-LAS	115	0	10	0	10	8.70
C13-LAS	115	0	9	0	9	7.83
C14-LAS	115	68*4	-	-	-	-
LAS	115	0	12	0	12	10.4

\*1:回答数には分析結果がND等の回答を含む

\*2:棄却数には分析結果がND等の回答を含む

\*3:棄却率=(棄却数÷回答数)×100

\*4:公定法(告示59号付表12)では、LAS濃度としての定量下限を0.1μg/Lとしている。本調査ではC14-LASは定量下限未満の濃度であることから、NDと報告した68 機関については適正な測定を行ったと言える。

# 1.5 棄却限界値と平均値(本編13頁)

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	0.0253	0.615	0.320
C10-LAS	0.372	1.38	0.875
C11-LAS	1.71	4.34	3.02
C12-LAS	1.82	4.48	3.15
C13-LAS	0.848	3.14	2.00
C14-LAS*	-	-	0.00799
LAS	5.43	12.7	9.07

\*: 参考値として、ND以外の報告値について、他項目と同様にGrubbsの検定による外れ値を棄却して、統計量を算出した。



# 1.6 空間精度等(本編16頁)

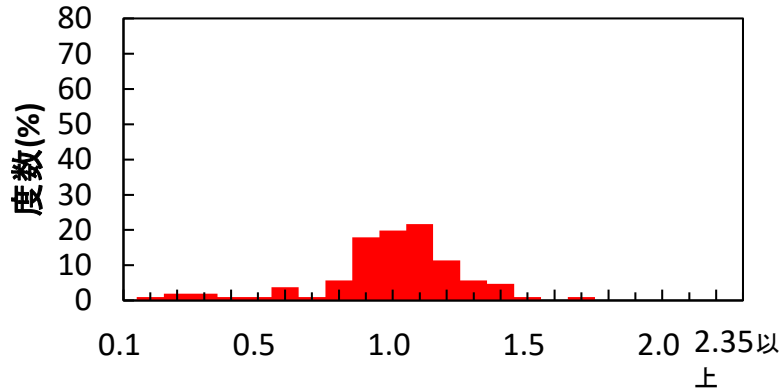
分析項目	棄却*1	回答数	平均値 ( $\mu$ g/L)	空間精度		最小値 ( $\mu$ g/L)	最大値 ( $\mu$ g/L)	中央値 ( $\mu$ g/L)	設定濃度 ( $\mu$ g/L)
				SD ( $\mu$ g/L)	CV%				
ノニルフェ ノール	前	109	7.71	57.8	749	0.0470	551	0.328	0.300
	後	106	0.320	0.0867	27.1	0.0470	0.558	0.327	
C10-LAS	前	115	1.03	1.12	109	0.000894	8.57	0.872	1.00
	後	107	0.875	0.148	16.9	0.439	1.36	0.872	
C11-LAS	前	115	3.26	2.73	83.6	0.00309	26.0	3.05	3.40
	後	104	3.02	0.387	12.8	2.03	4.16	3.05	
C12-LAS	前	115	3.40	2.91	85.8	0.00327	27.0	3.16	3.40
	後	105	3.15	0.393	12.5	2.21	4.40	3.17	
C13-LAS	前	115	2.24	2.25	100	0.00204	18.9	2.00	2.30
	後	106	2.00	0.338	16.9	0.932	3.10	2.00	
C14-LAS*2	前	47	0.0521	0.272	523	0.00000581	1.88	0.00666	<0.1
	後	38	0.00799	0.00421	52.7	0.00120	0.0186	0.00659	
LAS	前	115	9.80	8.75	89.3	0.00518	79.9	9.10	10.1
	後	103	9.07	1.07	11.8	6.03	12.7	9.12	

\*1: Grubbsの検定によるもの。「棄却前」、「棄却後」ともに分析結果が「ND等」であるものは含まない。

\*2: 参考値として、ND以外の報告値について他項目と同様にGrubbsの検定による外れ値を棄却して、統計量を算出した。

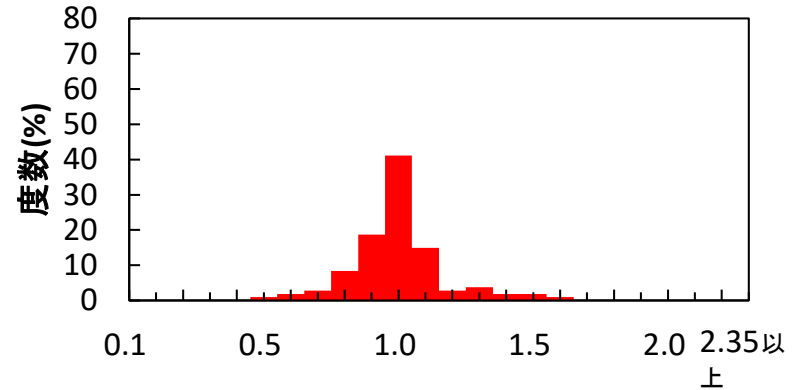
# 1.8 ヒストグラム(1)(本編19頁)

## ノニルフェノール



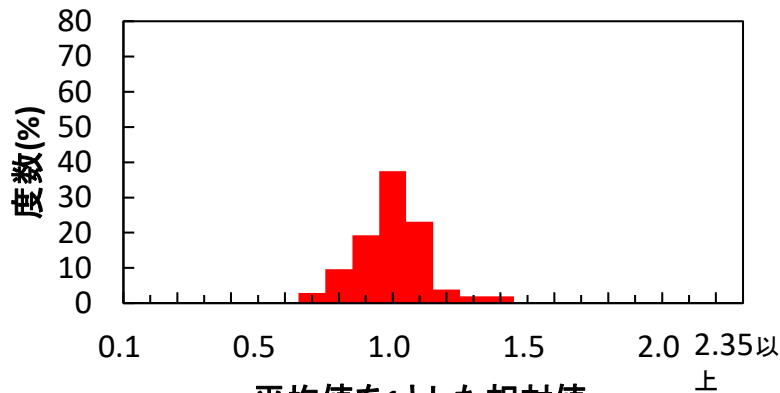
平均値を1とした相対値  
(n=106, 平均値=0.320(μg/L))

## C10-LAS



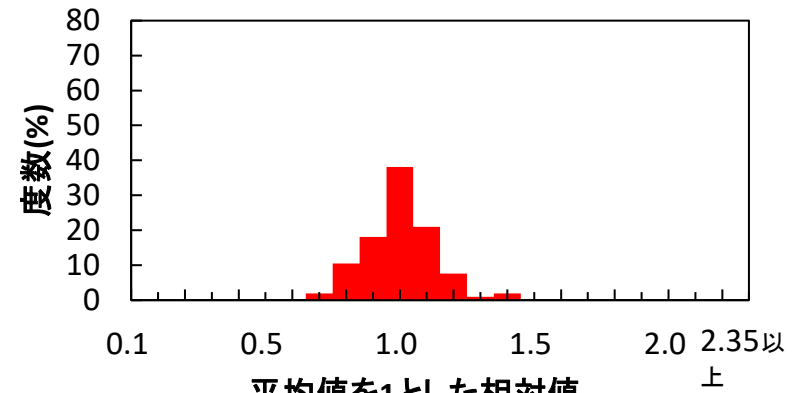
平均値を1とした相対値  
(n=107, 平均値=0.875μg/L)

## C11-LAS



平均値を1とした相対値  
(n=104, 平均値=3.02μg/L)

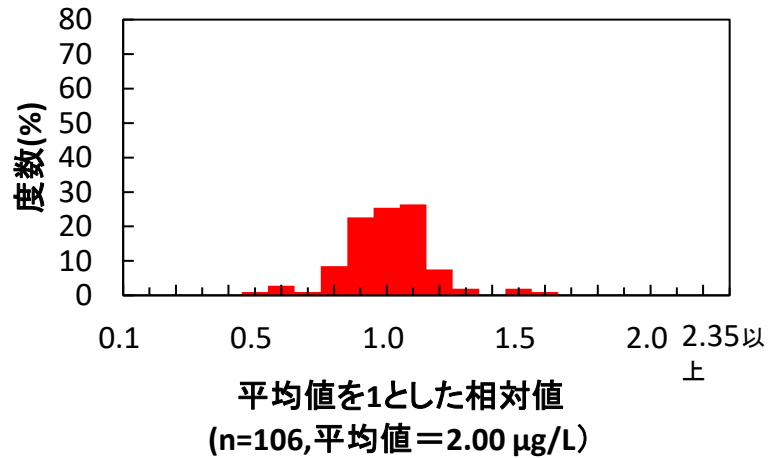
## C12-LAS



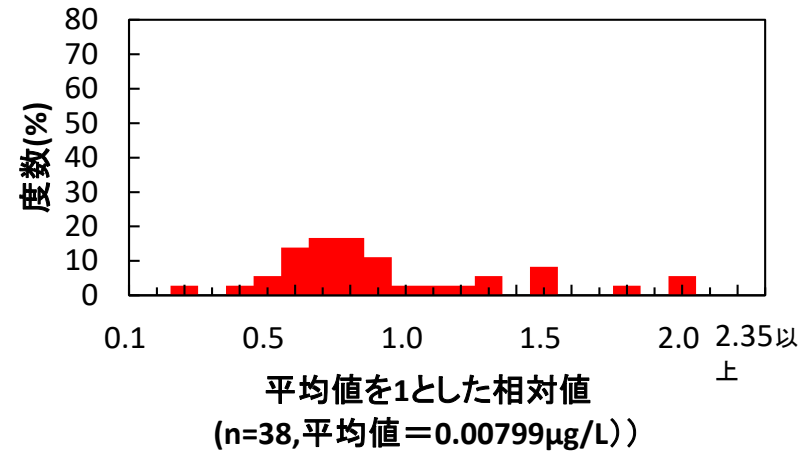
平均値を1とした相対値  
(n=105, 平均値=3.15μg/L)

# 1.8 ヒストグラム(2)(本編19頁)

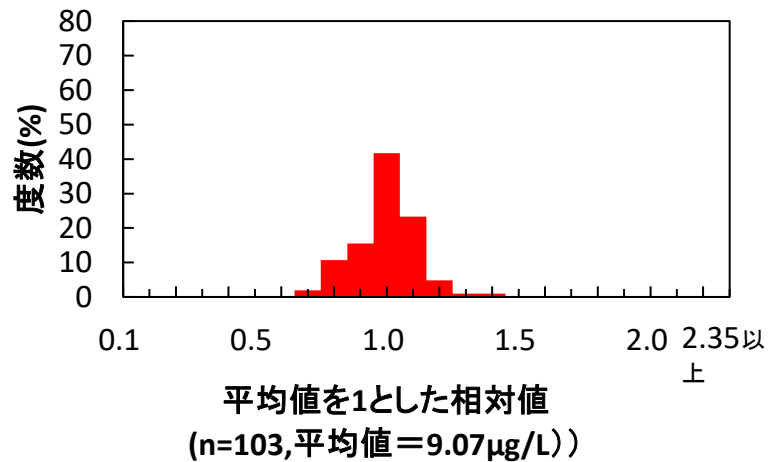
### C13-LAS



### C14-LAS



### LAS



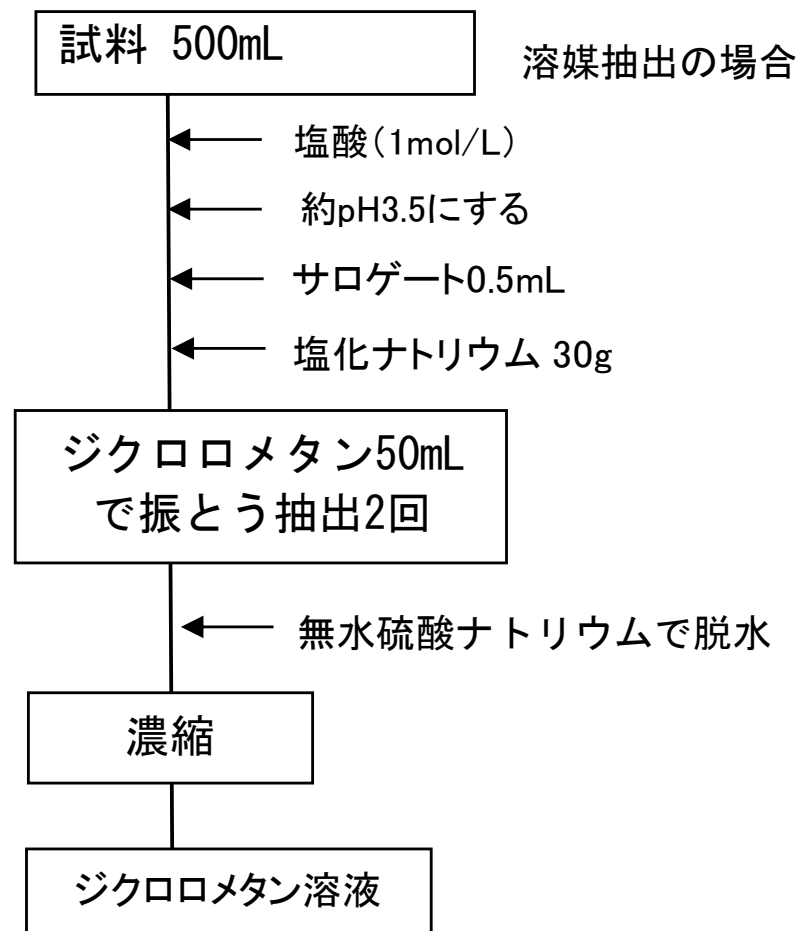
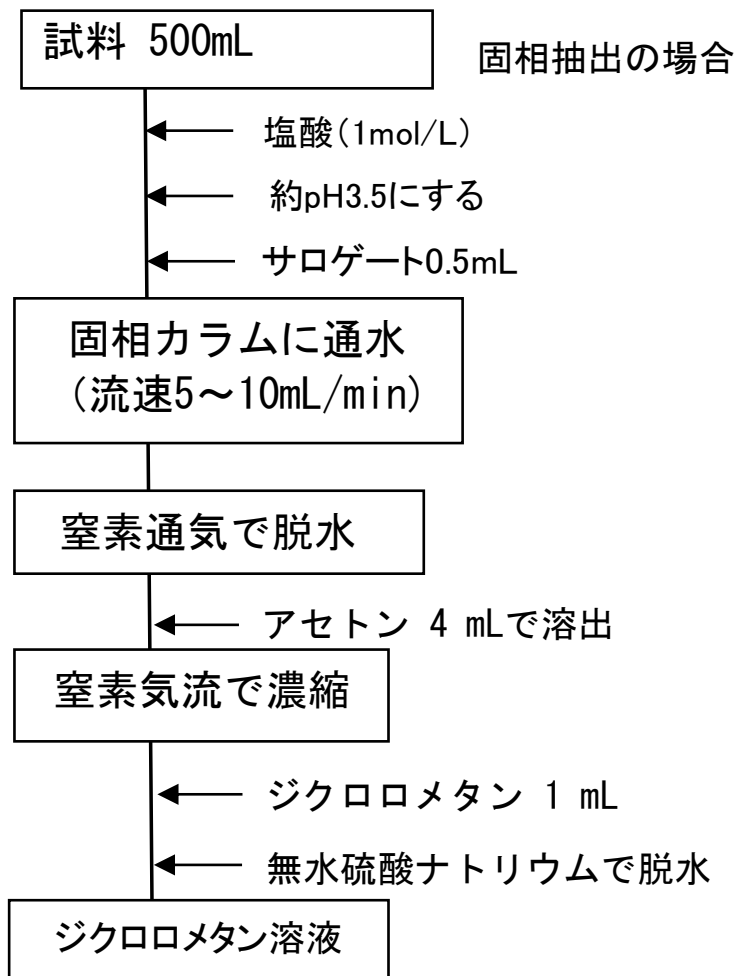
# 2. 個別の結果について

## 2.1 ノニルフェノール

## 2.2 LAS

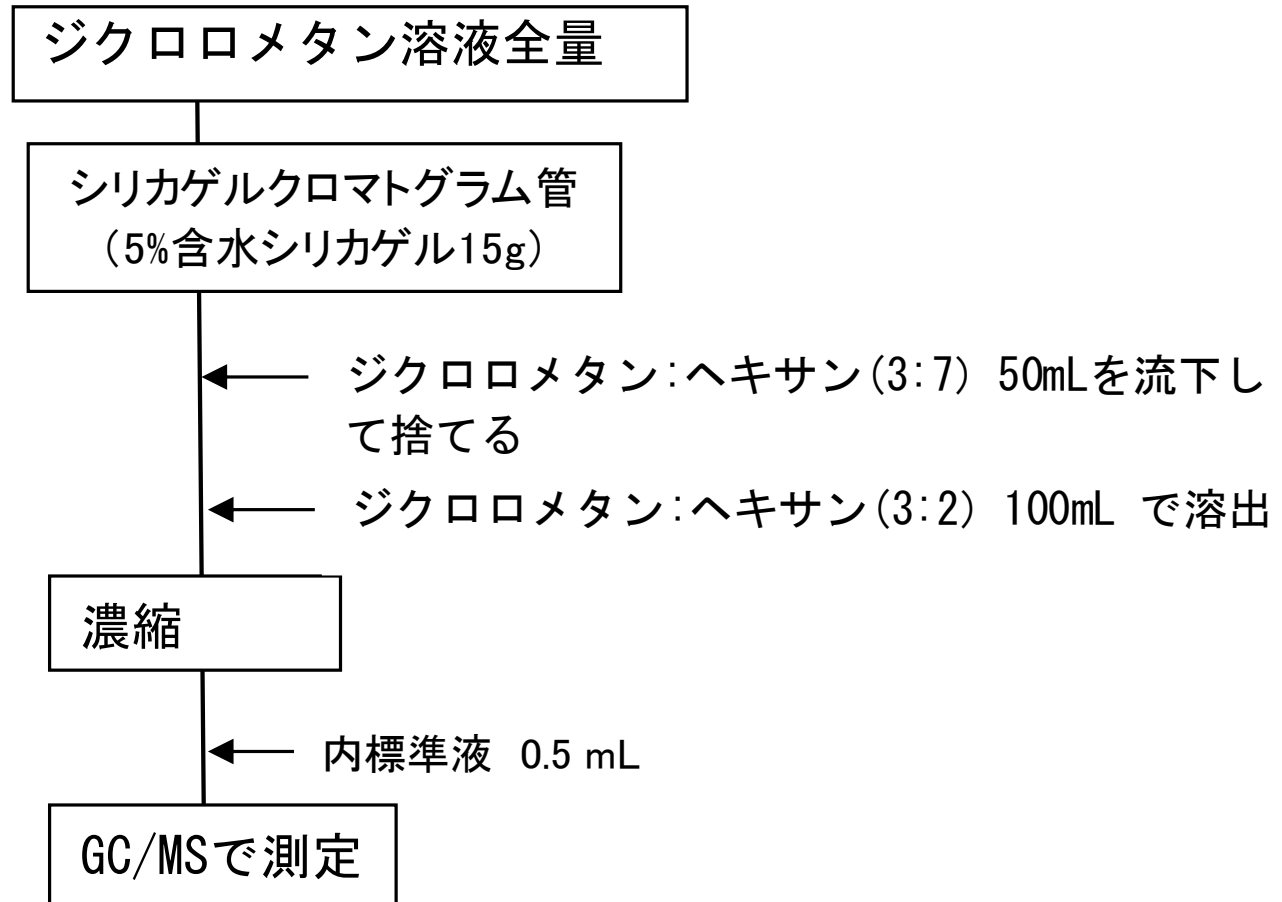
# 2.1.1 ノニルフェノールの分析フロー1

環境省告示第59号 付表11



# 2.1.2 ノニルフェノールの分析フロー2

環境省告示第59号 付表11 つづき



## 2.1.3 ノニルフェノールの分析フロー 3(本編3頁)

4-ノニルフェノールの13本のピークを測定して、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によって各ピークの組成比を求め その組成比を用いて試料中の各ピークを定量する。

項目		物質名
ノニルフェノール 注1)	ピーク番号1	4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール
	ピーク番号2	4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール
	ピーク番号3	4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール
	ピーク番号4	4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール
	ピーク番号5	4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール
	ピーク番号6	4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール
	ピーク番号7	4-(3-エチル-2-メチルヘキサン-2-イル)フェノール
	ピーク番号8	4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール
	ピーク番号9	4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール
	ピーク番号10	4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール
	ピーク番号11	4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール
	ピーク番号12	4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール
	ピーク番号13	4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール
(計) 注2)	ノニルフェノール	

注1): 番号は保持時間の順である(環境庁告示第59号付表11参照)。ノニルフェノールにおいて「ピーク番号〇〇」と表記した場合は、そのピークを構成する異性体成分を表す。物質名は各ピークの代表的な成分である。

注2): ノニルフェノールは13本のピークの定量値の合計値とする。

## 2.1.4 外れ値の原因(ノンルフェノール) (本編77頁)

### ○Grubbsで大きい値 3回答

- ・報告単位のミス 1回答
- ・濃度計算のミス 1回答
- ・各ピーク組成比を計算に入れなかった 1回答



## 2.1.5 要因別の解析1(ノニルフェノール) (本編78～80頁)

### ○ノニルフェノール合計値で有意な違いが見られた要因1

- ・分析(主)担当者以外の結果の確認: 確認ありの水準は、確認なしの水準よりも室間精度CVが小さかった。
- ・固相抽出: 充填剤は、N含有メタクリレート・スチレンジビニルベンゼンがスチレンジビニルベンゼンよりも室間精度CVが小さく、通液速度は10 mL/分以上20 mL/分未満の場合が20 mL/分以上50 mL/分未満よりも室間精度CVが小さく、溶出量は10 mL以上が4 mL以上7 mL未満よりも室間精度CVが小さかった。
- ・カラムクリーンアップ: オープンカラム(充填剤をカラムに充填)はカートリッジカラム(市販品)よりも室間精度CVが小さく、前捨てを行った場合の方が室間精度CVが小さかった。

要 因	
分析(主)担当者以外の分析結果の確認	精度: 無>有
固相抽出-充填剤の種類	精度: SDB>N含有メタクリレートSDB
固相抽出-平均通液速度(mL/分)	精度: 20~50>10~20
固相抽出-溶出量(mL)	精度: 4~7>10以上
カラムクリーンアップ-クロマトカラムの種類	精度: カートリッジカラム>オープンカラム
カラムクリーンアップ-溶出方法-前捨て	精度: 無>有

平均値: 平均値に有意な違いが見られたもの

精度: 室間精度CVに有意な違いが見られたもの

## 2.1.6 要因別の解析2(ノニルフェノール) (本編79、80頁)

### ○ノニルフェノール合計値で有意な違いが見られた要因2

- ・GC/MS: イオン検出法はSRM(MRM)法がSIM法よりも室間精度CVが小さく、注入量は1  $\mu$ L及び3 ~5  $\mu$ Lと5  $\mu$ Lに平均値に違いがあり、5  $\mu$ L以上は平均値が低くなり設定値との乖離が大きかった。注入方式はパルスドスプリットレスがスプリットレスよりも室間精度CVが小さかった。
- ・定量イオンの質量: 告示と異なる方が告示例に従うよりも室間精度CVが小さかった。

要 因	
GC/MS-イオン検出法	精度: SIM法>SRM(MRM)法
GC/MS-注入量( $\mu$ L)	平均値: 1、3~5>5以上
GC/MS-注入方式	精度: スプリットレス>パルスドスプリットレス
異性体(ピーク毎の定量・確認イオン)の質量	精度: 告示例に従った>告示と異なる

## 2.1.7 要因別の解析3(ノニルフェノール) (本編79、80頁)

### ○ノニルフェノール異性体で有意な違いが見られた要因3

- ・標準原液の調製方法:有意な違いが認められたいずれの異性体についても、「標準品を購入、秤量、溶解して標準原液を調製した」水準の方が、「標準原液を購入した」水準よりも平均値が大きい値となった。
- ・サロゲート物質調製溶媒:アセトンの方がジクロロメタンよりも室間精度CVが小さかった。
- ・試料の応答値/検量線最高濃度応答値:有意な違いが認められた全てのピークで、0.1未満の水準とそれ以外のいずれかの水準との間で平均値の違いがみられており、試料の応答値/検量線最高濃度応答値が大きくなるにしたがって平均値が大きくなる傾向が認められた。

要 因	
標準原液調製方法	平均値:自作>標準原液を購入
サロゲート物質調製溶媒	精度:ジクロロメタン>アセトン
試料の応答値/検量線最高濃度応答値	平均値:0.2~0.5>0.1未満 精度:0.1未満>0.2~0.5

## 2.1.8 要因別の解析4(ノニルフェノール)(本編80～83頁)

### ○ノニルフェノール異性体で有意な違いが見られた要因

■ 標準原液の調製方法は、自作した場合に平均値が大きくなる傾向があった。

ピーク 番号	標準原液			ピークの重なり		空試験応答値/ 試料応答値	試料応答値/検量線最高 濃度応答値
	調製方法	メーカー (自作)	メーカー (購入)	有無	対処方法		
1	-	-	-	-	-	-	精度: 0.1未満>0.2~0.5
2	-	-	-	-	-	-	精度: 0.1未満>0.2~0.5
3	-	-	-	-	-	-	-
4	平均値:自作>購入	-	-	精度:無>有	平均値:垂直分割> 谷を結ぶ	-	平均値:0.2~0.5>0.1未満 精度: 0.1未満>0.2~0.5
5	-	-	精度:A社・B社 >C社	-	-	精度:0.05~ 0.1>0.02~0.05	-
6	平均値:自作>購入	-	-	精度:無>有	-	-	平均値:0.2~0.5>0.1未満
7	平均値:自作>購入	平均値:A社>B 社	-	-	平均値:1本のピー ク>垂直分割 精度:谷を結ぶ>垂 直分割	-	-
8	-	-	-	-	-	-	平均値:0.2~0.5>0.1未満
9	平均値:自作>購入	-	-	-	-	-	-
10	平均値:自作>購入	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	平均値:0.2~0.5、0.5~ 1>0.1未満 0.2~0.5>0.1~0.2
12	-	-	-	-	平均値:1本のピー ク>垂直分割	-	-
13	平均値:自作>購入	-	-	-	-	-	平均値:0.2~0.5、0.5~ 1>0.1未満 0.5~1>0.1~0.2

## 2.1.9 要因別の解析5(ノニルフェノール) (本編94、95頁)

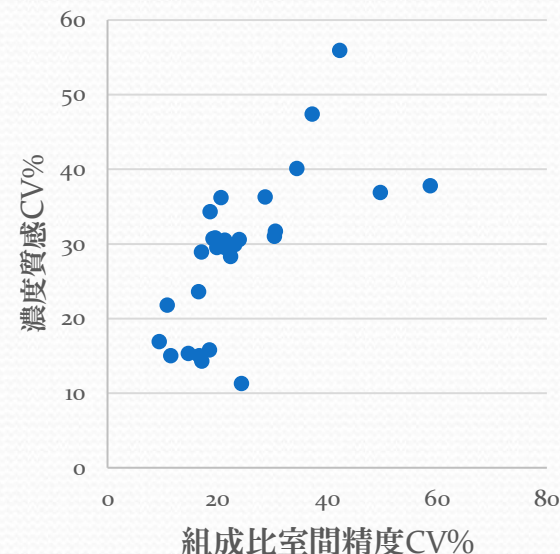
○選定した定量イオンの質量またはトランジションと組成比及び濃度の空間精度CV(次頁の表参照)

組成比の空間精度CVが大きくなると濃度のCVも大きくなる傾向が認められたことから、付表11の方法に従って組成比を算出することが精度管理に有効と推測される。

# 2.1.10 要因別の解析6(ノニルフェノール)(本編94、95頁)

ピーク番号	定量イオン*またはトランジション(m/z)	回答数**	組成比		濃度	
			平均(%)	室間精度CV%	平均(μg/L)	室間精度CV%
1	<b>121</b>	80	5.27	20.3	0.0194	30.0
	121>77	3	5.40	17.2	0.0217	14.3
	163>107	9	5.32	14.7	0.0197	15.3
2	<b>135</b>	81	11.7	19.2	0.0349	30.7
	135>107	12	11.7	16.7	0.0351	15.0
3	<b>135</b>	79	15.0	21.4	0.0421	29.5
	135>107	11	15.0	11.5	0.0439	15.0
4	<b>149</b>	81	7.03	20.7	0.0226	36.2
	149>107	12	6.83	16.6	0.0223	23.6
5	<b>135</b>	81	6.69	28.7	0.0178	36.3
	135>107	12	6.93	30.4	0.0197	31.0
6	<b>149</b>	81	7.16	19.6	0.0220	30.8
	149>107	12	7.43	10.9	0.0247	21.8
7	<b>135</b>	81	6.20	18.7	0.0243	34.3
	135>107	12	5.97	24.0	0.0258	30.6
8	121	3	4.06	24.4	0.0105	11.3
	<b>163</b>	78	4.08	23.2	0.0151	29.9
	163>107	12	4.26	18.6	0.0160	15.8
9	<b>149</b>	81	8.32	17.1	0.0309	28.9
	149>107	12	8.16	22.4	0.0323	28.3
10	<b>163</b>	80	4.44	30.6	0.0168	31.7
	163>107	12	5.42	37.3	0.0212	47.4
11	<b>135</b>	81	13.2	19.9	0.0435	29.5
	135>107	12	12.8	9.40	0.0438	16.9
12	<b>191</b>	80	2.79	42.3	0.00824	55.9
	191>107	9	2.64	58.8	0.00867	37.8
	191>121	4	2.99	49.7	0.00979	36.9
13	<b>149</b>	81	6.98	21.4	0.0251	30.5
	149>107	12	7.73	34.5	0.0294	40.1

13本ピークの組成比の室間精度と濃度の室間精度の関係



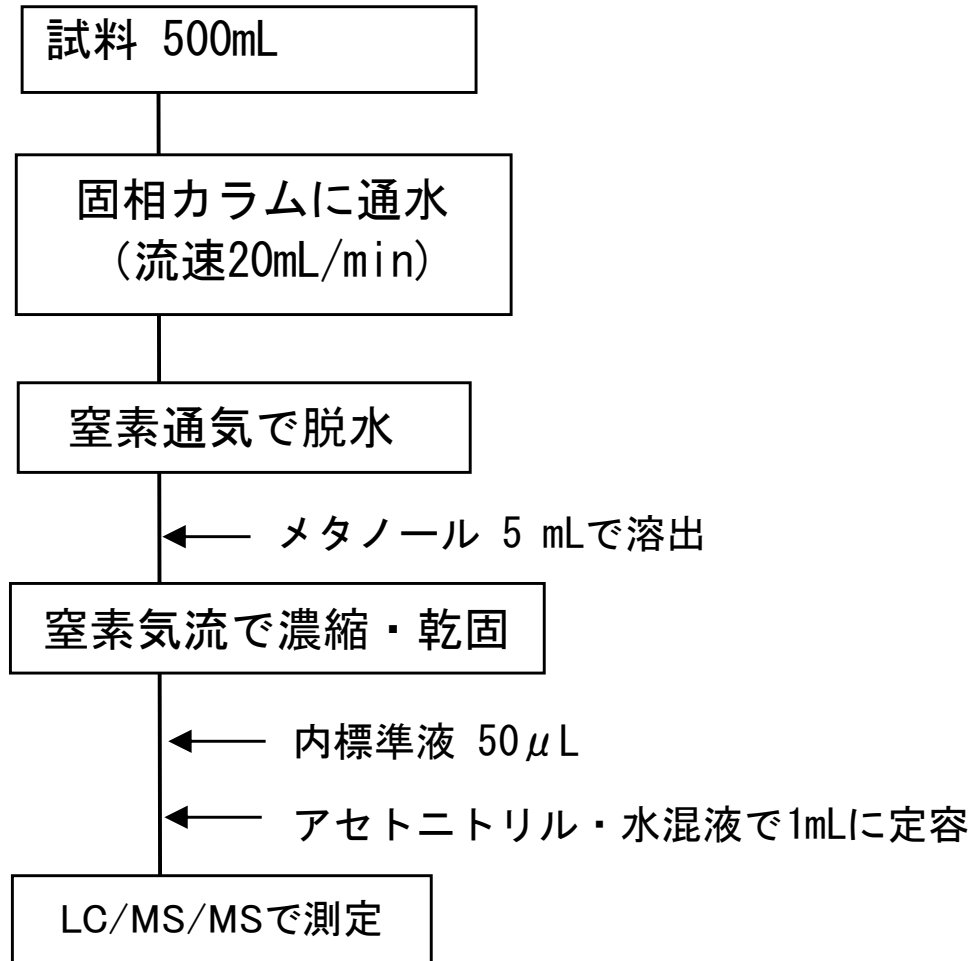
\*付表11推奨イオンの質量を網掛けで表記した  
 \*\*外れ値となった2回答及び4-NPの総濃度と13本のピークの濃度の合計が±5%以上違った6回答を除いた。また、回答数が1及び2の定量イオンまたはトランジションは表から割愛した

# 2. 個別の結果について

2.1 ノニルフェノール

**2.2 LAS**

## 2.2.1 LASの分析フロー





## 2.2.2 外れ値の原因(LAS) (本編86～88頁)

合計値で12回答棄却、LAS-13Cで1回答棄却

### ○Grubbsで小さい値 8回答

- ・報告単位のミス 4回答
- ・濃度計算のミス 2回答
- ・同族体の記入順のミス 1回答
- ・前処理に問題あり 1回答

### ○Grubbsで大きい値 5回答

- ・不適切な定量方法 2回答
- ・濃度計算のミス 1回答
- ・器具の汚染 1回答
- ・原因不明 1回答

## 2.2.3 要因別の解析1 (LAS) (本編89、90頁)

### ○有意な違いが見られた要因1 (ブランクレベル低減化)

- ・使用ガラス器具: C10-LASで水準間の室間精度CVに違いが見られたが、器具を分けることよりも洗浄方法が重要であると考えられる。
- ・実験用手袋材質: ポリエチレン製手袋を使用、あるいは手袋を使用しない方がニトリル製あるいはラテックス製の手袋を用いるよりも平均値が低い結果となった。実験手袋の材質によって汚染を受けている可能性が考えられる。
- ・固相カラム: 使用前にメタノールに一晩浸漬した方が平均値が低く、設定濃度に近い結果であったことから、固相カラムの洗浄は有効なブランクレベル低減化方法であると考えられる
- ・LCリテンションギャップカラム: C13-LASにおいて使用した方が室間精度CVが大きかった。使用した回答数が8回答と少なく、偶発的な結果と考えられる。

要 因	LAS	C10	C11	C12	C13
ガラス器具-LAS分析用と他物質分析用を分けた	-	精度:はい>いいえ	-	-	-
実験手袋材質	平均値:ニトリル、ラテックス>ポリエチレン	平均値:ニトリル>ポリエチレン、無し	平均値:ニトリル、ラテックス>ポリエチレン、無し	平均値:ラテックス>ポリエチレン	-
固相カラム使用前 洗浄-メタノールに一晩浸漬	平均値:いいえ>はい	平均値:いいえ>はい	平均値:いいえ>はい	平均値:いいえ>はい	平均値:いいえ>はい
固相カラム使用前 洗浄-水洗浄	-	-	-	-	精度:いいえ>はい
LCリテンションギャップカラム	-	-	-	-	精度:使用した>使用しなかった

## 2.2.4 要因別の解析2(LAS)(本編89、90頁)

### ○有意な違いが見られた要因2(前処理)

・試験液の調製:C13-LASにおいて充填剤の種類、C10-LASにおいて溶媒の種類及び溶出量によって水準間の室間精度CVに違いが見られた。充填剤の種類についてはLASの各同族体で一貫した結果ではなかったが、溶出溶媒に関してはメタノールを、溶出量に関しては5 mL以上を選択した場合の方が室間精度CVが小さい傾向は他のLAS同族体でも同様に確認されたことから、メタノールを用いて十分な溶出量を確保することが重要と考えられる。

要因	LAS	C10	C11	C12	C13
固相抽出-充填剤の種類	-	-	-	-	精度:SDB、 その他>ODS
固相抽出-溶出- 溶媒の種類	-	精度:その他> メタノール	-	-	-
固相抽出-溶出- 溶出量(mL)	-	精度:5未満>5 ~10	-	-	-

## 2.2.5 要因別の解析3(LAS)(89~91頁)

### ○有意な違いが見られた要因3(測定・標準原液の調製方法)

- ・LC/MS/MS測定: LAS及びC11-LAS等においてカラム充填剤としてはC8よりもODSを、粒子径としては2 $\mu$ m未満を、カラム長さとしては100 mm以上を選択した方が室間精度CVが小さく、他の同族体においても同様の傾向が見られている。カラム槽温度が40 $^{\circ}$ Cとその他の温度で室間精度CVに違いが見られたが、その他の温度は4回答のみで、60 $^{\circ}$ Cで分析した結果が高めの値であった影響と考えられる。一部のMSメーカー間で室間精度CVに違いが見られた。ESI-での測定においてMSメーカー間で感度や安定性に違いある可能性は否定できないものの、詳細については不明である。
- ・標準原液の調製方法: C10及びC13-LASにおいて標準品を秤量・溶解して標準原液を調製するよりも標準原液を購入して使用した方が室間精度CVが小さかった。秤量等による誤差を考えると、値付けがなされた標準原液を使用した方が室間精度CVがよくなると考えられる。

要因	LAS	C10	C11	C12	C13
LC/MS/MS-カラム充てん剤-種類	精度:C8>ODS	-	精度:C8>ODS	-	-
LC/MS/MS-カラム充てん剤-粒子径( $\mu$ m)	平均値 5>2~3、3~5 1.6~2>3~5	-	平均値: 5>2~3、3~5 1.6~2>2~3	-	-
LC/MS/MS-カラム充てん剤-長さ(mm)	精度:50>150,100	-	精度:50>150,100	精度:50>150,100	-
LC/MS/MS-移動相-A液	-	精度:ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液、その他>酢酸アンモニウム水溶液	-	-	-
LC/MS/MS-カラム槽温度( $^{\circ}$ C)	精度:その他>40	-	精度:その他>40	精度:その他>40	-
LC/MS/MS-MS/MS-メーカー	精度:B社>C社	-	-	-	-
標準原液調製方法	-	平均値:購入>自作	-	-	精度:自作>購入

## 2.2.6 要因別の解析4(LAS) (90、91頁)

### ○有意な違いが見られた要因4(定量方法・空試験結果)

- ・検出下限値・定量下限値算出方法: LAS及び幾つかのLAS同族体において、室間精度CVに違いが見られた。C10～C13-LASを「ND等」として報告した機関はなく、検出下限あるいは定量下限算出方法はこれらの同族体の報告値には影響を与えないと考えられるため、その原因については不明である。
- ・定量方法: C10、C11及びC13-LASにおいて、C10及びC11-LASでは絶対検量線法を用いた方が、内標準法を用いるよりも室間精度CVが小さく、C13-LASではその逆であった。なお、内標準法を用いた機関は全てC8-LASを内標として用いており、C8-LASが同族体によっては濃度補正に有効に機能していない可能性も考えられるが、絶対検量線法はいずれの同族体も4回答のみであることから、同族体によって解析結果が異なる原因は不明である。
- ・空試験応答値／対象物質応答値平均: C10-LASにおいて、0.01未満で他の水準に比べて室間CVが小さかった(C11～C13について同様の傾向は認められなかった)。

要因	LAS	C10	C11	C12	C13
分析法検出下限値算出方法	-	-	精度:標準液の繰り返し測定値のSD>装置ブランク試料繰り返し測定値のSD	-	精度:その他>装置ブランク試料繰り返し測定値のSD
分析法定量下限値算出方法	精度:10 $\sigma$ 法、その他>水質汚濁に係る環境基準に記載の定量下限値	精度:水生生物保全環境基準の10分の1、10 $\sigma$ 法>水質汚濁に係る環境基準に記載の定量下限値	精度:10 $\sigma$ 法>水質汚濁に係る環境基準に記載の定量下限値	精度:その他>水質汚濁に係る環境基準に記載の定量下限値	-
定量方法-定量方法	-	精度:内標準法>絶対検量線法	精度:内標準法>絶対検量線法	-	平均値:絶対検量線法>内標準法
空試験応答値/対象物質応答値平均	-	精度:0.01～0.02、0.02～0.05、0.05～0.1>0.01未満	-	-	-

# 3. 過去の結果との比較1(本編83、84頁)

## ○ノニルフェノール

今回の調査の室間精度CV (27.1%) は過去の調査結果の範囲内 (17.0%~32.3%) であるのに対し、今回の調査の回収率 (平均値/設定濃度) 107%は過去の調査における回収率 (84.8%~97.3%) よりも大きい値となった。

実施年度	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年度	ノニルフェノール	86	0.763	32.3	0.90	84.8
H11年度	4-t-オクチルフェノール	95	0.135	29.2	0.15	90.0
H13年度	ノニルフェノール	116	0.567	17.0	0.60	94.5
H14年度	ノニルフェノール	102	0.713	28.6	0.75	94.4
H14年度	4-t-オクチルフェノール	100	0.164	22.0	0.18	91.1
H14年度	4-n-オクチルフェノール	98	0.145	32.8	0.14	104
H25年度	ノニルフェノール	89	0.730	20.6	0.75	97.3
H25年度	4-t-オクチルフェノール	36	0.351	14.0	0.31	113
H26年度	ノニルフェノール	107	0.293	17.0	0.32	91.6
H26年度	4-t-オクチルフェノール	69	0.132	11.7	0.14	94.3
R03年度	ノニルフェノール	106	0.320	27.1	0.300	107

# 3. 過去の結果との比較2(本編91、92頁)

## ○LAS

令和3年度の調査の設定濃度は、C14-LASを除いて過去の調査よりも高濃度であり、回答数はわずかに多かった。また、室間精度CVはC10とC14-LASを除いて、平成25年度及び26年度と同程度であった。C10はC11～13と比べて設定濃度が低く、C14-LASは公定法の定量下限未満であったことから、他のLAS同族体と比べて室間精度CVが高かったものと考えられる。

実施年度	項目	試料	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	室間精度	
					SD( $\mu\text{g/L}$ )	CV%
H25年度	LAS	模擬水質	70	5.22	0.637	12.2
H26年度		模擬水質	100	3.79	0.391	10.3
R03年度		模擬水質	103	9.07	1.07	11.8
H25年度	C10-LAS	模擬水質	70	0.641	0.0711	11.1
H26年度		模擬水質	101	0.566	0.0625	11.1
R03年度		模擬水質	107	0.875	0.148	16.9
H25年度	C11-LAS	模擬水質	70	1.66	0.212	12.8
H26年度		模擬水質	101	1.28	0.144	11.2
R03年度		模擬水質	104	3.02	0.387	12.8
H25年度	C12-LAS	模擬水質	70	1.66	0.212	12.8
H26年度		模擬水質	100	1.15	0.139	12.0
R03年度		模擬水質	105	3.15	0.393	12.5
H25年度	C13-LAS	模擬水質	70	0.807	0.136	16.9
H26年度		模擬水質	99	0.476	0.0635	13.3
R03年度		模擬水質	106	2.00	0.338	16.9
H25年度	C14-LAS	模擬水質	69	0.346	0.0752	21.7
H26年度		模擬水質	103	0.331	0.0655	19.8
R03年度		模擬水質	38	0.00799	0.00421	52.7

# 4. まとめ1 (本編93～95頁)

## ○ノニルフェノール

- ・分析精度を向上させるために有効と推察されたポイント

要因	ポイント
分析体制	「分析(主)担当者以外の分析結果の確認」を行う
固相抽出	添加回収試験を実施、回収率が良い試料通液速度、溶出溶媒量を確認
クリーンアップ(固相カラム)	溶出試験を実施、コンディショニング溶媒、負荷試料量、洗い込む溶媒、溶出溶媒の再現性を確保可能な種類と量を決定
測定	ガスクロマトグラフタンデム型質量分析計(GC-MS/MS)を装備しているラボでは、SRM法により定量する。
	隣接するピークを判別可能な定量イオン及び確認イオンを設定する。
サロゲート内標準溶液	アセトンで調製する。
試料の応答値/検量線最高濃度応答値	検量線作成用標準液の最高濃度は、GC/MS(又はGC/MS/MS)供試試料検液濃度の5倍以下に調製する。
組成比の算出	組成比の室間精度CVが大きくなると濃度のCVも大きくなる傾向が認められたことから、付表11の組成比の算出方法の厳格化が分析精度の向上に有効と考えられる。



# 4. まとめ2（本編95～96頁）

## OLAS

- ・分析精度を向上させるために有効と推察されたポイント
- 従前の水質中LASの分析の精度管理調査でも、コンタミネーションを軽減することの重要性が指摘されている。
- 今回の調査では、コンタミネーション低減化の具体的な操作について回答を求め、それらの解析からとくに手袋の材質がコンタミネーション源になっていることが窺われた。

要因	ポイント
使用するガラス器具	温水を使って洗浄する。どうしても洗剤による洗浄が必要な場合は、LASを含まない銘柄とし、洗浄後に温水を使って丁寧にリンスする。
手袋	ニトリル製及びラテックス製のものは使用しない。
固相カラム由来のブランクレベルが高いと判定された時	固相カラムのコンディショニング工程にメタノール洗浄を加える。メタノール洗浄の方法として、長時間浸漬する。
測定	LC分離カラムの充填剤の種類、サイズ及び動作条件によって異性体の分離が変化する。LC/MS/MS（SRM）クロマトグラムは、ピーク形状の再現性、ベースラインの安定性、保持時間の再現性を評価する。

# 4. まとめ3(本編96頁)

## ○今後の課題

- ・本調査と直近の精度管理調査結果を比較すると、ノンフェノールについては空間精度CVが大きくなり、LASについては報告値と設定濃度とのズレが大きくなっていた。
- ・LASの分析に関しては、ラボにLC/MS/MSが配置されて10年近く経過していると予想されることから、本調査が装置メンテナンスが問題になってくるタイミングに当たったことの影響も考えられる。