

令和6年度環境測定分析 統一精度管理調査

模擬水質試料 (農薬の分析)

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。

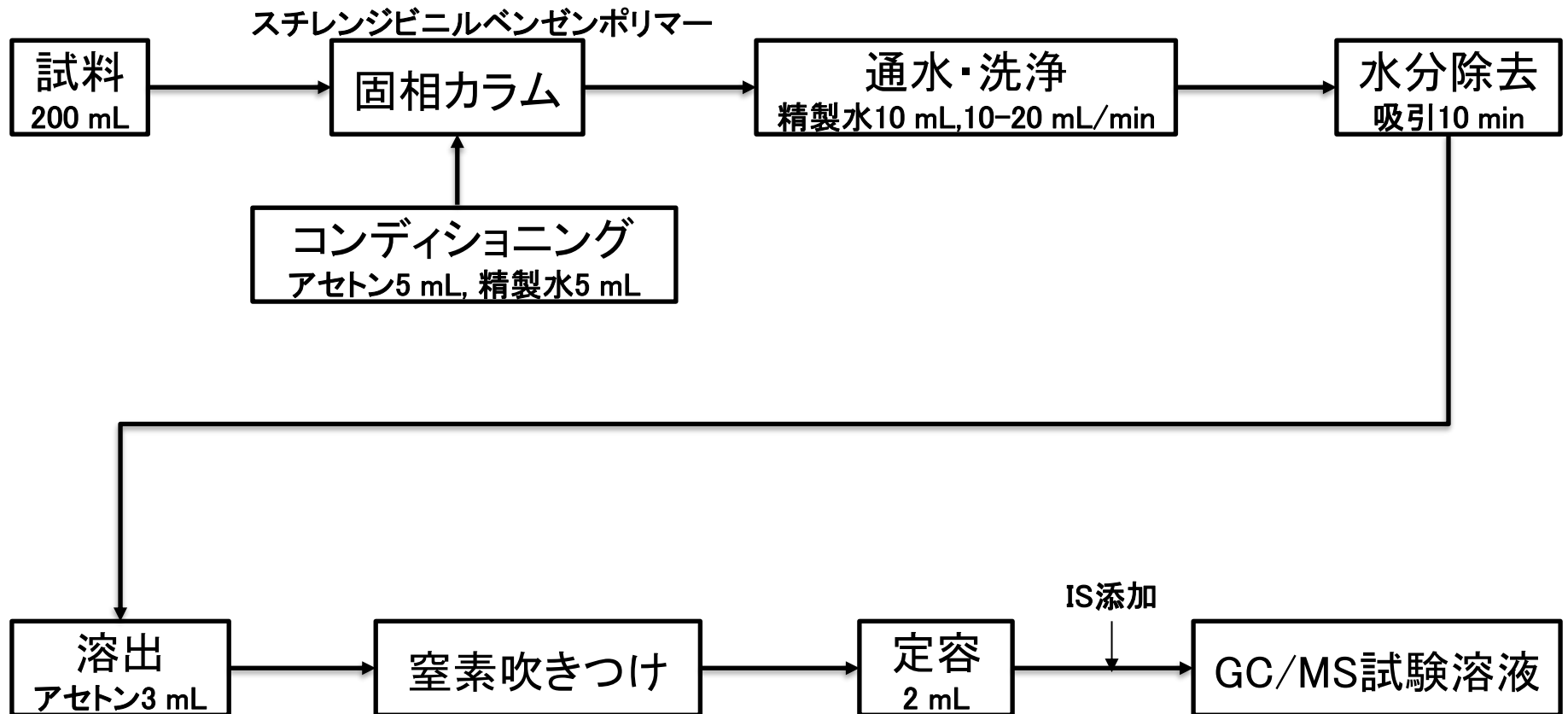
目次

1. 解析結果等	・ ・ ・ ・ ・	3
2. 総括評価・今後の課題	・ ・ ・ ・ ・	29
3. 質問と回答	・ ・ ・ ・ ・	35

1. 解析結果等

前処理・分析フロー

・水中農薬の前処理(固相抽出)法 (環境庁告示59号 付表6)



外れ値の原因(シマジン) (本編53、55頁)

○外れ値等:10回答

- Grubbsで大きい値:8回答
- Grubbsで小さい値:2回答

○想定される原因

- 計算誤り:5回答
 - 単位の間違いや濃縮倍率の計算間違い。
- その他:5回答
 - 標準原液の劣化や標準溶液の調製ミス、内標の添加ミスによる補正不良等が考えられる。

外れ値の原因(チオベンカルブ) (本編61、62頁)

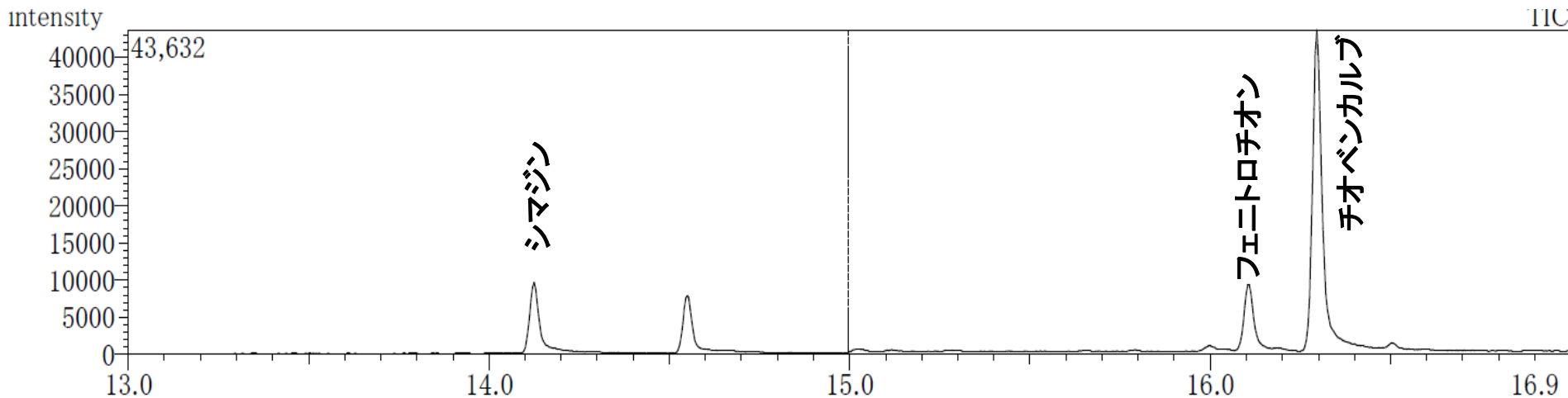
○外れ値:11回答

- Grubbsで大きい値:6回答
- Grubbsで大きい値:5回答

○想定される原因

- 計算誤り:7回答
 - 単位間違いや濃縮倍率の計算間違い・計算忘れを含む計算間違い。
- その他:4回答
 - 内標準溶液の添加ミスによるものが1回答あったが、他の3回答の原因については特定できなかった。

クロマトグラム等の例(1)



GC測定条件

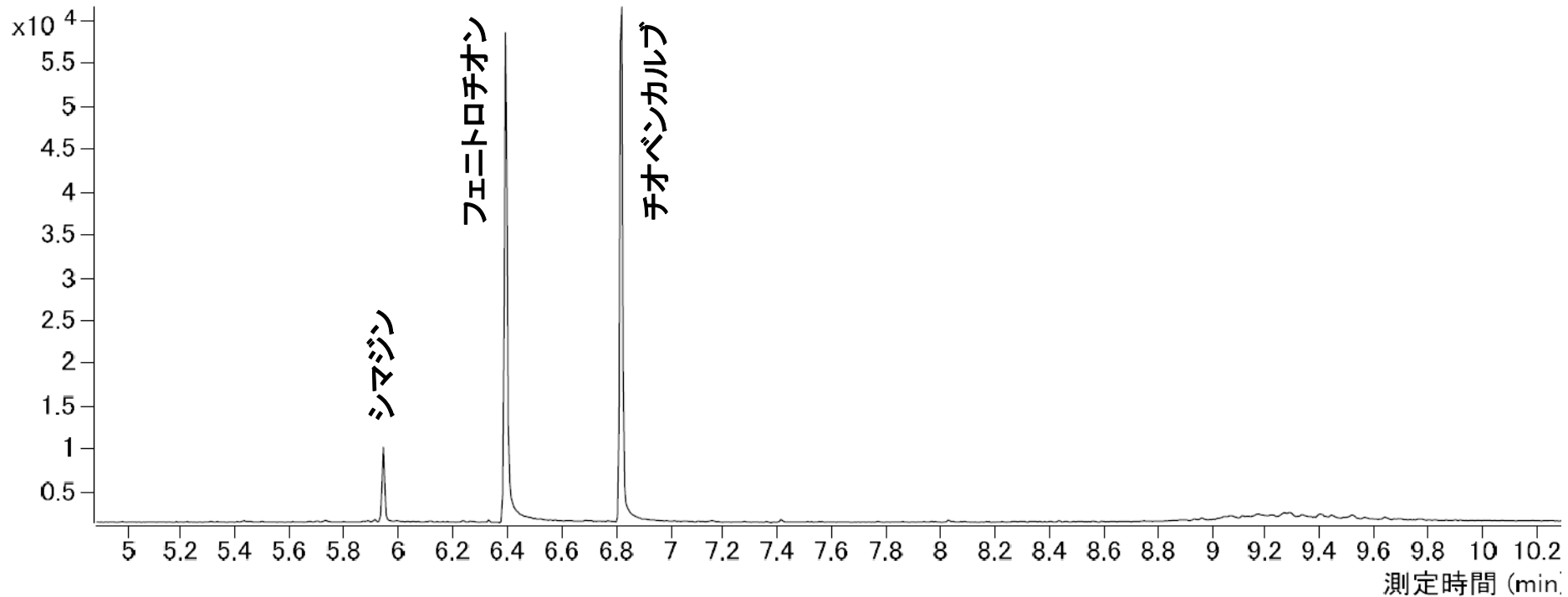
キャリアーガス: **ヘリウム**

カラム: Rtx-5MS (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)

昇温条件: 70°C(2min)-12°C/min-250°C-50°C/min-290°C(5.2min)

注入法: スプリットレス(注入口温度270°C)、1 μL

クロマトグラム等の例(2)



GC測定条件

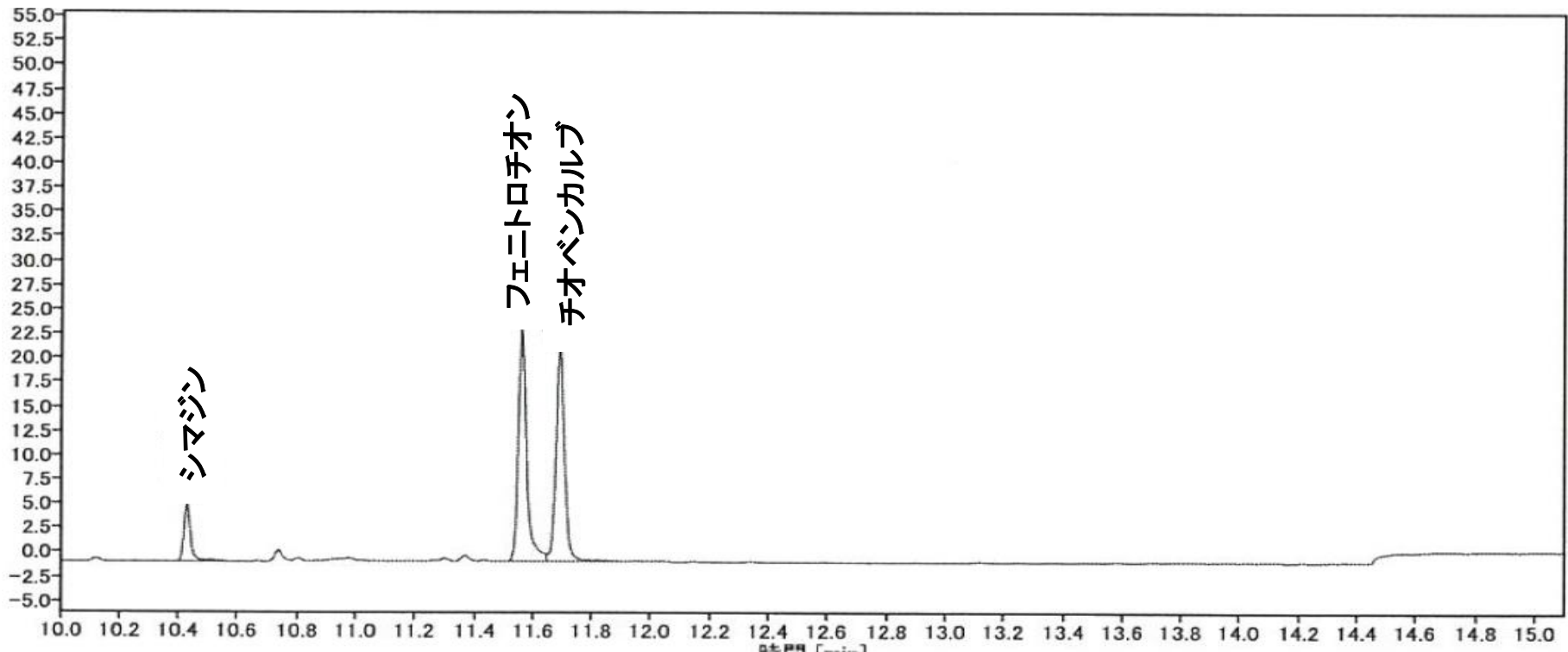
キャリアーガス: **水素**

カラム: DB-5系 (0.18 mm × 20 m, 0.36 μm)

昇温条件: 80°C(1min)-30°C/min-300°C (2min)

注入法: パルスドスプリットレス(注入口温度250°C)、1 μL

クロマトグラム等の例(3)



GC測定条件

キャリアーガス: **窒素**

カラム: HP-5 (0.32 mm × 29 m, 0.25 μm)

昇温条件: 50°C(2min)-20°C/min-230(3min)°C-20°C/min-260°C

注入法: スプリットレス(注入口温度250°C)、1 μL

要因別の解析(本編53～66頁)

○要因別の解析

- 分析精度に影響した要因を検討。詳細項目を横断して多重比較検定結果を整理した結果、下記項目について室間精度CVに有意差が見られた

要 因	項 目
国際的な認証等の取得等	全項目
分析主担当者の経験年数と年間分析試料数	全項目
分析開始までの試料保存日数(日)	チオベンカルブ
分析方法	全項目
試料前処理－固相抽出	全項目
GC条件	全項目
MS条件	チオベンカルブ
標準原液調製方法	シマジン
定量方法	全項目
装置検出下限値(IDL)、分析方法検出下限値(MDL)	全項目

要因別の解析(1) (本編54、61頁)

○国際的な認証等の取得等

- ・ 室間精度CV:全ての項目で「有り」の水準は小さい

(例:シマジン)

国際的な認証等の取得- 3. MLAP	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 有り	38	1.44	0.181	12.6	1.50
2. 無し	229	1.47	0.271	18.4	

(注)偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い:1と2

(例:チオベンカルブ)

国際的な認証等の取得-4. 品質マネジメントシステム (QMS)を構築している	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 有り	51	12.2	1.70	13.9	14.0
2. 無し	139	12.0	2.39	20.0	

(注)偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い:1と2

要因別の解析(2) (本編54、62頁)

○分析主担当者の経験年数

- 室間精度CV:「1年以上2年未満」で大きい

(例:チオベンカルブ)

分析主担当者-経験年数(年)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 1未満	48	11.8	1.85	15.7	14.0
2. 1以上2未満	40	12.2	2.65	21.7	
3. 2以上5未満	67	12.0	2.07	17.2	
4. 5以上10未満	42	12.1	1.37	11.3	
5. 10以上	68	12.4	2.42	19.6	

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

精度の違い:2と4、4と5

○年間分析試料数

- 室間精度CV:「500以上」は「50未満」と比べて小さい

(例:シマジン)

分析主担当者-実績(年間の分析試料数)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 50未満	90	1.47	0.308	20.9	1.50
2. 50以上100未満	59	1.45	0.256	17.7	
3. 100以上200未満	47	1.48	0.235	15.9	
4. 200以上500未満	39	1.46	0.267	18.2	
5. 500以上	35	1.42	0.169	11.9	

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

精度の違い:1と5

要因別の解析(3) (本編62頁)

○分析開始までの試料保存日数

- 平均値:28日以上で大きい
- 配布時から1ヶ月時点までの試料の安定性は確認されていること、シマジンではそのような傾向は見られていないことから、原因は特定できなかった。

(例:シマジン)

分析開始までの試料保存日数(日)	回答数	平均値(μg/L)	室間精度SD(μg/L)	室間精度CV(%)	添加濃度(μg/L)
1. 7未満	63	12.2	1.96	16.1	14.0
2. 7以上14未満	56	11.5	1.94	16.9	
3. 14以上21未満	64	12.1	1.89	15.6	
4. 21以上28未満	50	12.3	2.01	16.3	
5. 28以上	27	13.0	2.61	20.1	

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。
平均値の差:2と5

要因別の解析(4) (本編55、63頁)

○分析方法

- 室間精度CV:「直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法」で小さい
- 直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法は水質管理目標設定項目の検査方法として採用されているが、前処理が必要なマトリックスの多い試料には適用できないことに注意する必要がある。

(例:シマジン)

分析方法(質量分析法はタンデム型も含む)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ法	11	1.29	0.286	22.2	1.50
2. 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法	247	1.46	0.260	17.8	
3. 溶媒抽出又は固相抽出による液体クロマトグラフ質量分析法	6	1.64	0.340	20.7	
4. 直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法	6	1.45	0.0662	4.56	

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
平均値の差: 1と3 精度の違い: 1と4、2と4、3と4

要因別の解析(5) (本編56頁)

○試料前処理－固相抽出

- コンディショニング方法 室間精度CV:アセトニトリル-精製水で大きい
平均値:アセトニトリル-精製水で高い流下速度
- 試料液の流下速度 室間精度CV:20以上50 mL/minの水準で小さい

(例:シマジン)

固相抽出-コンディショニング方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 極性溶媒(アセトン又はメタノール)－精製水	212	1.45	0.268	18.5	1.50
2. 無極性溶媒(ジクロロメタン)－極性溶媒(アセトン又はメタノール)－精製水	28	1.47	0.181	12.3	
3. 極性溶媒(アセトニトリル)－精製水	6	1.77	0.435	24.5	
4. その他	8	1.45	0.232	15.9	

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差:1と3 精度の違い:2と3

(例:シマジン)

固相抽出-試料液の流下速度(mL/min)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 10未満	20	1.52	0.324	21.2	1.50
2. 10以上20未満	172	1.47	0.278	18.9	
3. 20以上50未満	48	1.43	0.198	13.9	
4. 50以上	2	1.45	－	－	

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

精度の違い:1と3、2と3

要因別の解析(6) (本編56頁)

○試料前処理－固相抽出

- 脱水方法 室間精度CV:遠心分離のみで大きい
- GC測定では試験液中の水分が分析を妨害する可能性が高く脱水は重要。
- 溶出溶媒がアセトン:溶出液の無水硫酸ナトリウムでの脱水は効果がない。
- 溶出溶媒がジクロロメタン:固相を十分に脱水しないと溶出力が下がる。
- 溶出前に固相抽出カラムの脱水を十分に行う必要がある。

(例:シマジン)

固相抽出-固相の脱水	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 遠心分離	15	1.36	0.404	29.8	1.50
2. 室内空気通気	96	1.45	0.278	19.1	
3. 窒素通気	95	1.49	0.251	16.9	
4. 遠心分離及び室内空気通気	8	1.49	0.104	6.97	
5. 遠心分離及び窒素通気	32	1.49	0.205	13.8	
6. その他	7	1.38	0.337	24.4	
7. 実施しなかった	0	－	－	－	

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

精度の違い:1と4、1と5

要因別の解析(7)

○固相抽出における留意点

- 脱水効率: 遠心分離 + マニホールド等で吸引し減圧下で窒素ガス通気
 > マニホールド等で吸引し減圧下で窒素ガス通気
 > マニホールド等で吸引し減圧下で室内空気通気
 > 窒素ガス通気 > 室内空気通気 > 遠心分離のみ
- 溶出効率
 比較的極性が高い農薬: アセトン > ジクロロメタン
 比較的極性が低い農薬: ジクロロメタン > アセトン
 固相の脱水が不十分なとき: アセトン > ジクロロメタン
- 脱水中の農薬の分解や異性化の可能性: 室内空気 > 窒素ガス
- 溶出液の脱水の難易: ジクロロメタン溶液は容易、アセトン溶液は手間がかかる(転溶操作が必要)

要因別の解析(8) (本編56頁)

○GC条件-カラム膜厚

- 室間精度CV: 薄い場合(0.25 μm 未満)に大きい
- 農薬分析で一般的に用いられる内径0.25 mmのカラムを装着し、**スプリットレス注入**で測定する場合にはGC初期温度を注入溶媒の沸点よりも低温にすることで溶媒効果によるピーク形状の向上が期待できる。

(例: シマジン)

GC条件-カラム膜厚(μm)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 0.25未満	7	1.50	0.373	24.9	1.50
2. 0.25以上0.33未満	223	1.46	0.267	18.3	
3. 0.33以上0.88未満	11	1.40	0.126	9.02	
4. 0.88以上	14	1.41	0.180	12.8	

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と3

要因別の解析(9) (本編64頁)

○GC条件-検出器種類

- 室間精度CV: MSを用いる方が、FTDを用いるよりも小さい
(例: チオベンカルブ)

GC条件-検出器種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. アルカリ熱イオン化検出 (FTD)	10	11.5	3.15	27.5	14.0
2. 炎光光度型検出器 (FPD)	1	12.0	—	—	
3. 電子捕獲型検出器 (ECD)	1	10.3	—	—	
4. 質量分析計 (MS)	241	12.1	2.10	17.4	

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と4

○GC条件-キャリアーガス種類

- 室間精度CV: 窒素を用いると大きい
- 窒素5回答のうち3回答はFTD、2回答はMSでの測定のため、検出器の違いが影響している可能性も考えられる。
(例: チオベンカルブ)

GC条件-キャリアーガス種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. ヘリウム	241	12.1	2.12	17.5	14.0
2. 水素	5	12.8	1.72	13.5	
3. 窒素	5	11.4	3.89	34.0	

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

要因別の解析(10) (本編64頁)

OMS条件(GC/MS)-装置型式

- 室間精度CV: タンデム四重極 (MS/MS) の方が、四重極よりも小さい

(例: チオベンカルブ)

MS条件(GC/MS)-装置型式	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精 度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 二重収束	0	—	—	—	14.0
2. 四重極	213	12.2	2.17	17.8	
3. イオントラップ	2	12.2	—	—	
4. タンデム四重極 (MS/MS)	27	11.7	1.47	12.6	
5. 飛行時間 (四重極—飛行時間を含む)	0	—	—	—	

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 2と4

要因別の解析(11) (本編57頁)

○標準原液-調製方法

- 室間精度CV: 混合標準液から調製の方が、単品標準液や原体から調製するよりも小さい
- 単品標準液や原体からの調製は作業工程が増えるため、ばらつきが大きくなっていると推測。
- 濃度保証期間を超えた使用、標準溶液調製からの保存期間について、結果に影響は見られなかったが、精確な定量を行う上で最も重要な標準物質については、保証期間内の使用を厳守すること。
- 原体を使う場合は、シマジンはアセトンに溶ける量が少ないので要注意。

(例: シマジン)

標準原液-調製方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 混合標準液を購入	168	1.43	0.232	16.2	1.50
2. 単品標準液を購入	48	1.53	0.312	20.4	
3. 原体から調製	45	1.51	0.298	19.8	

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と2

要因別の解析(12) (本編58、65頁)

○定量方法

- 室間精度CV: 絶対検量線法、検量線の点数が4点未満の場合に大きくなる傾向。また、試料応答値が検量線最高濃度を超えているにもかかわらず外挿で定量値を算出している場合も、同様に大きくなる傾向

(例: シマジン)

定量方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 絶対検量線法	149	1.49	0.295	19.9	1.50
2. 内標準法	113	1.44	0.209	14.5	
3. サロゲート内標準法	7	1.36	0.169	12.4	

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と2

(例: シマジン)

検量線作成点数	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 4未満	13	1.43	0.386	26.9	1.50
2. 4以上6以下	238	1.46	0.247	17.0	
3. 7以上9以下	16	1.61	0.318	19.7	

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と2

要因別の解析(13) (本編58、65頁)

○定量方法

- 室間精度CV: 試料応答値が検量線最高濃度を超えているにもかかわらず外挿で定量値を算出している場合も、同様に大きくなる傾向
- 内標準法やサロゲート内標準法では注入やマトリックス効果の補正が可能であるため、絶対検量線法よりも精度良い結果が得られると考えられる。
- 検量線は直線であっても4点以上、2次曲線になる場合にはより点数を多くして作成する。
- 精確な分析を行うため、検量線の範囲内におさまるように試料の希釈を行うか、より高濃度の標準を測定して検量線範囲を延ばすかのどちらかで再測定を行うこと。

(例: チオベンカルブ)

定量方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. 0.1未満	7	12.1	3.03	25.1	14.0
2. 0.1以上0.2未満	14	11.8	2.50	21.2	
3. 0.2以上0.5未満	104	12.0	2.20	18.4	
4. 0.5以上1未満	117	12.4	1.87	15.1	
5. 1以上	16	12.1	2.92	24.1	

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

要因別の解析(14) (本編65頁)

○装置検出下限値(IDL)算出方法

- 室間精度CV:「その他」の9回答で大きい結果となった
- 「算出していない」「不明」「検量線の下限濃度」などの回答も含まれるため、装置感度に合わせた適切な検量線濃度範囲を設定していない可能性がある。

(例:チオベンカルブ)

IDL算出方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 SD($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1. S/Nに基づく方法	11	12.6	1.48	11.8	14.0
2. 標準液の繰り返し測定値の標準偏差を用いた方法	169	12.1	2.06	17.0	
3. 装置ブランク試料繰り返し測定値の標準偏差を用いた方法	14	12.1	1.96	16.2	
4. その他	9	11.8	4.09	34.6	

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と4、2と4

要因別の解析(15) (本編58頁)

○分析方法検出下限値(MDL)

- 室間精度CV:「0.1 µg/L」以上の水準では大きくなった
- MDLは前処理から装置による測定まで、分析すべての工程を考慮した検出限界であるため、装置が変わった時だけではなく、分析者が変わった時にも算出する必要がある。新しい担当者の技術の確認のためにもMDLの算出を行うことを推奨。

(例:シマジン)

分析方法検出下限値(MDL) (µg/L)	回答数	平均値 (µg/L)	室間精度 SD(µg/L)	室間精度 CV(%)	添加濃度 (µg/L)
1. 0.01未満	14	1.34	0.333	24.8	1.50
2. 0.01以上0.02未満	14	1.62	0.228	14.1	
3. 0.02以上0.05未満	50	1.47	0.222	15.1	
4. 0.05以上0.1未満	21	1.37	0.159	11.6	
5. 0.1以上	85	1.44	0.298	20.7	

(注)偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差:1と2 精度の違い:1と4、4と5

要因別の解析のまとめ(本編69、70頁)

分析方法	直接注入-LC/MS法で室間精度CVが小さい
試料前処理ー固相抽出	固相抽出カラムの脱水方法が遠心分離のみで室間精度CVが大きい
キャリアーガス	GC測定で窒素の使用で室間精度CVが大きい
標準原液	混合標準液を使用した方が、単品標準液や原体から調製するより室間精度CVが小さい
定量方法	絶対検量線法で室間精度CVが大きい
検量線の点数	検量線の点数が4点未満で室間精度CVが大きい

過去の結果との比較(シマジン) (本編59頁)

○過去の結果との比較(外れ値棄却後の結果)

- 今年度の添加濃度は令和元年度と2年度の間の濃度であった。令和元年度から令和2年度にかけては、添加濃度が半分になったにもかかわらず室間精度CVが小さくなっていたが、今年度については前回よりも精度が悪くなっていた

表 過去の結果との比較(外れ値等棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度		添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
				SD	CV%	
H05	模擬河川水	196	4.99	1.59	31.8	5.00
H07	模擬排水	218	23.1	7.29	31.6	24.0
R01	模擬水質	142	1.89	0.275	14.5	2.00
R02	模擬水質	208	0.942	0.124	13.2	1.00
R06	模擬水質	270	1.46	0.263	18.0	1.50

過去の結果との比較(チオベンカルブ) (本編65頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 模擬河川水試料は河川水由来のマトリックスを含むため、本年度の模擬水質試料の結果と直接比較できるものではないが、本年度の調査の方が平成5年度より添加濃度は低いものの、室間精度CVは小さい値であった

表 過去の結果との比較(外れ値等棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度		添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)
				SD	CV%	
H05	模擬河川水	200	18.5	4.67	25.2	20.0
R06	模擬水質	266	12.1	2.13	17.6	14.0

2. 総括評価・今後の課題

総括評価・今後の課題(本編69、70頁)

○外れ値について

- 例年同様計算間違いよる外れ値が多い
- その他の原因として、標準原液の濃度変化や標準溶液の調製ミス等
- 標準原液はメーカー指定の保管方法を厳守し、保証期限内に使用する。希釈溶液は、前回調製した標準溶液と新しい標準溶液の濃度比較をすることで、調製時のミスや濃度変化の確認ができる。

総括評価・今後の課題 (本編69、70頁)

○外れ値を除いた回答について

- 品質マネジメントシステム(QMS)の構築、直接注入による液体クロマトグラフ質量分析法、GCの検出器がMSあるいはMS/MSの場合、LCの検出器がMS/MSの場合などは室間精度CVが小さい傾向
- 添加濃度(1.50 $\mu\text{g/L}$)に近い平均値(1.46 $\mu\text{g/L}$)を中心とした左右対称のヒストグラムは裾野が広く、マトリックスがないにもかかわらず、室間精度CV18.0%となり過去の調査と比較しても大きい(シマジン)
- 外れ値以外の回答でもピーク形状がテーリングしているものが散見されたため、正しい積分が行えず、設定値と測定結果に差が生じた可能性がある。
- ピークのテーリングはカラムやインサートの汚れが原因になることが多く、特にシマジンは注入口側のカラム汚れを評価するために使用されることもある。
- 顕著なテーリングが見られる場合にはカラムをカットする等のメンテナンスを行い、常に左右対称に近いピークを得られるよう注意する。

参加機関での留意事項1

○前処理(固相抽出)

- 固相カラムの乾燥を十分に行い、残留水分0.01g以下とした。窒素吹き付けは穏やかに行った。
- 一定のスピードで通水・溶出を実施。バックフラッシュ法を採用。チオベンカルブは残り易いため、アセトン溶出を10分間程度時間をかけて行った。
- アセトン溶出で回収率不足のため、溶出溶媒をヘキサン:酢酸エチル混合溶媒に変更したところ、80%以上の回収率を得た。
- 器具の洗浄:アセトン洗浄を徹底し、コンタミ防止を重視。
- 濃縮時は目的物質の揮散を防ぐため、穏やかに窒素を吹き付けた。

○試料処理

- 希釈操作の工夫:段階的な希釈による濃度確認。
- ホウケイ酸ガラス器具の不使用。テフロンやポリエチレン器具の使用。器具は酸洗浄・水洗浄を徹底。
- サンプルの性状確認:懸濁物の有無確認やpH調整(例:酸性試料の中和)など、適切な前処理を実施。

参加機関での留意事項2

○測定

- GC/MS分析では疑似マトリックスとして検量線用標準液及び試験液にPEGを加えた。
- チオベンカルブの検量線について800ppb以上の濃度範囲で直線性がでなかったため、二次曲線で近似し定量した。
- 水素キャリアはヘリウムの時よりも装置の安定時間をかなり長めに取る必要がある。
- キャリアガスに窒素を使用しているが、ヘリウムを使用した場合に比べて感度が1/2～1/5程度になる。
- 器具の洗浄：アセトン洗浄を徹底し、コンタミ防止を重視した。
- 濃縮時は目的物質の揮散を防ぐため、穏やかに窒素を吹き付けた。
- 高濃度域で検量線の傾きが大きくなるため、直線性を得られる検量点の設定に留意した。
- MSで測定値を出す場合は感度変動が大きいので内標準を使用するべきだと感じた。

参加機関での留意事項3

○測定

- LC/MS分析で、超純水にて、検量線を調製した際に、チオベンカルブの吸着が見られ、正確な検量線を作成することができなかったため、50%アセトニトリルにて検量線および試料の調製を実施した。
- 標準液作製時にアセトンで希釈したものを、さらにヘキサンで希釈するが、濃度が高くなるほどアセトン量が増え、二次曲線的になると感じています。

3. 質問と回答

質問と回答(農薬)

Q1

- ・固相抽出法において、アセトン3 mLでの溶出後、窒素ガスで2 mLに濃縮する際の容器として推奨されるものがあればご教示下さい。現在5 mL ミニバイアル(PTFE／シリコンセプトム・穴あきキャップ付)を使用していますが、目盛精度(規格値は3%)に不安があります。

A1

- ・ジーエルサイエンス社GL-SPE濃縮管(左)あるいは柴田科学SPC試験管・濃縮管(右)のように、校正されたメス目盛りが刻まれているものもありますので、参考にして下さい。



質問と回答(農薬)

Q2

- ・ 妨害物質の存在が不明な場合において、固相抽出後に着色がある場合や、定量イオンと参照イオンの比が標準物質と試料で差異がある場合以外で、クリーンアップが必要な場合というのは、どのようなときでしょうか。

A2

- ・ 妨害物質の存在が不明な場合、クリーンアップが必要かどうかは、測定してみないと分かりません。
- ・ 着色がなくてもカラムやイオン源等にダメージを与える夾雑物がある可能性もあります。定量イオンと参照イオンの比が標準物質と一致していても、夾雑物の影響でピーク形状が崩れたり、保持時間がズれることもあります。また、濃縮後に沈殿物が生成する場合があります。
- ・ 明らかに夾雑物が少ないとわかっている試料以外はクリーンアップを行ってから測定するべきと考えます。

質問と回答(農薬)

Q3

- ・絶対検量線法の場合、回収率を割り戻して測定値を算出することは可能でしょうか。

A3

- ・絶対検量線法では対象物質と同じ挙動をする安定同位体等の添加を行わないため、試料毎の回収率は分かりません。
- ・予め添加回収試験により回収率を求めているとしても、試料によって回収率は異なりますので、添加回収試験による回収率で割り戻しをしても正確な濃度を求めることはできません。

質問と回答(農薬)

Q4

- ・ 試料を固相抽出により濃縮して分析する場合、検量線作成に使用する標準液も同様に固相抽出で濃縮する必要があるでしょうか。使用している標準試料の溶媒がアセトンで、DISCの溶出液もアセトンであるため、回収率試験を実施することができませんでした。こういったケースの対応策を教えてください。

A4

- ・ 多くの場合、検量線作成に使用する標準液を固相抽出する必要はありません（回収率が非常に低く、内標が入手できない等の限られた場合にのみ適用されます）。
- ・ （多くの場合は不必要であるものの）もし検量線標準液を前処理して調製する場合は、精製水にごく少量の標準液を添加して、試料と同様の操作を行って濃縮します。アセトンを直接、DISCに通水することはできません。

質問と回答(農薬)

Q5

- ・測定値が検量線を大きく外れてましたが、すでに内部標準物質を添加していたため試験液の希釈ができませんでした。基本は内部標準物質を添加する前に試験液を分取するのが適切だと考えますが、内部標準物質の添加後に検量線範囲外になってしまった時の、リカバリー方法等があればご教示下さい。

A5

- ・内標を添加する前から前処理をやり直すのが適切ですが、内標の添加後にリカバリー（希釈）するには、希釈後の内標濃度が希釈前と同じになるように、希釈後に内標を添加する、あるいは希釈前と同濃度の内標を添加した希釈液を用いて希釈する方法があります。ただし、これらの方法で希釈した試料の分析結果は、公式な結果として報告することは適切ではありません。

質問と回答(農薬)

Q6

- ・検量線超過したため再測定を行いましたが、試料の残りが少なかったため、最初の測定に使用した検液をさらに10倍希釈する方法と注入量を1/10にする方法で検討し、10倍希釈を採用しました（stdを注入量1/10で測定すると2割程度高く測定されたため）。水質事故等で試料の量が限られる場合、どのような対応が望ましいでしょうか。

A6

- ・水質事故などで検量線の上限を超過する高濃度の試料であることが想定される場合は、再分析を考慮して試料量を確保することが必要です。あるいは、採水した試料のうち少量を用いて濃度の目安を付けた後、本試験を行うことが最も適切な方法と考えます。
- ・試料量が少なく、通常の前処理では再分析できない場合は、試料量を減らして前処理を行う方法もあります。

質問と回答(農薬)

Q7

- ・ 農薬類の分析においては、固相カラムからの溶出に毒性の高いジクロロメタンを使用しています。今後、農薬類の分析に限らずに使用されている溶媒等について、作業者への健康影響や環境負荷が小さい代替品への移行が検討されているものがあればご教示下さい。

A7

- ・ 農薬類の分析におけるジクロロメタンの代替溶媒としては、ヘキサン-アセトン混合液を用いる方法があります。
- ・ ただし、農薬によってはジクロロメタンを用いた場合よりも感度が低い、あるいはピークがテーリングしやすい等の問題が確認されているため、事前に十分な条件検討が必要です。

質問と回答(農薬)

Q8

- ・チオベンカルブ標準品の易分解性について。JISや告示には、10ppm標準液は-20℃暗所で保存とあります。標準品調製中、遮光し氷水につけるなどして作業する必要があるでしょうか。以前、うっかり室温に放置してしまい、30%ほどピークが減少したことがありました。

A8

- ・易分解性農薬は、標準液の調製時にも注意が必要です。
- ・作業時間や実験環境によっても状況は異なるので、一概には言えませんが、できるだけ手早く、温度の低い環境下で操作できるようにして下さい。
- ・定期的に新しい標準液に交換することや、ピーク面積に異常がないかどうかを確認することも重要です。