



平成30年度環境測定分析統一精度管理調査
ブロック会議

模擬大気試料
(VOCの分析)

目次

1. 調査の概要
2. 結果と解析
3. まとめ

1. 調査の概要 調査対象

- ・高等精度管理調査

測定回数1～5回

- ・共通試料2: 模擬大気試料(有害大気汚染物質分析用)

6Lのキャニスターに精製水100 μ Lと試料原ガス一定量を添加し純窒素ガスを約150 kPaまで充填した。

- ・分析対象項目

(詳細項目: 分析結果と共に分析条件、クロマトグラムなども提出)

1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、トリクロロエチレン、ジクロロメタン

(参照項目: 分析結果の提出のみ)

四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン

- ・設定濃度

濃度は、各物質の全国における環境大気の濃度レベルと過去の本調査における濃度設定を検討した上で設定した。

試料(設定濃度)

物質名	設定値 (pptv)	設定値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	基準値・指 針値	調査地点 数*	超過地点 数*	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)*
ベンゼン	245	0.812	3	402	1	0.91
トリクロロエチレン	75.8	0.414	200	356	0	0.40
テトラクロロエチレン	29.4	0.203	200	358	0	0.12
ジクロロメタン	501	1.77	150	363	0	1.3
アクリロニトリル	—	—	2	330	0	0.065
塩化ビニルモノマー	18.6	0.0483	10	337	0	0.030
クロロホルム	—	—	18	339	0	0.23
1,2-ジクロロエタン	38.4	0.158	1.6	344	1	0.15
1,3-ブタジエン	65.3	0.147	2.5	372	0	0.097
塩化メチル	—	—	—	330		1.5
トルエン	1500	5.75	—	365		6.3
四塩化炭素	93.6	0.599	—			
1,1,1-トリクロロエタン	47.2	0.262	—			
1,2-ジクロロプロパン	10.0	0.0471	—			
1,1,2-トリクロロエタン	84.5	0.469	—			

*H28年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果
https://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h28/index.html

分析方法

「ベンゼン等による大気の汚染に係る環境基準について」（平成9年環境庁告示第4号、別表）

有害大気汚染物質測定方法マニュアル
第1編 第2部第1章「大気中のベンゼン等揮発性有機化合物（VOCs）の測定方法」（平成23年3月改訂）

分析方法（推奨方法の例）

試料採取容器（キャニスター）
の準備

- リークチェック
- ブランクレベル確認
- 保存性と回収性確認

キャニスターを減圧



試料採取



試料希釈



（加湿）内標準ガスを濃縮部に濃縮



試料を濃縮部に濃縮



測定対象物質を濃縮部から加熱
脱着し冷却したトラップ管に再濃縮



測定対象物質をトラップ管から加熱脱着



GC/MS（選択イオン検出法又は、スキャン検出法）

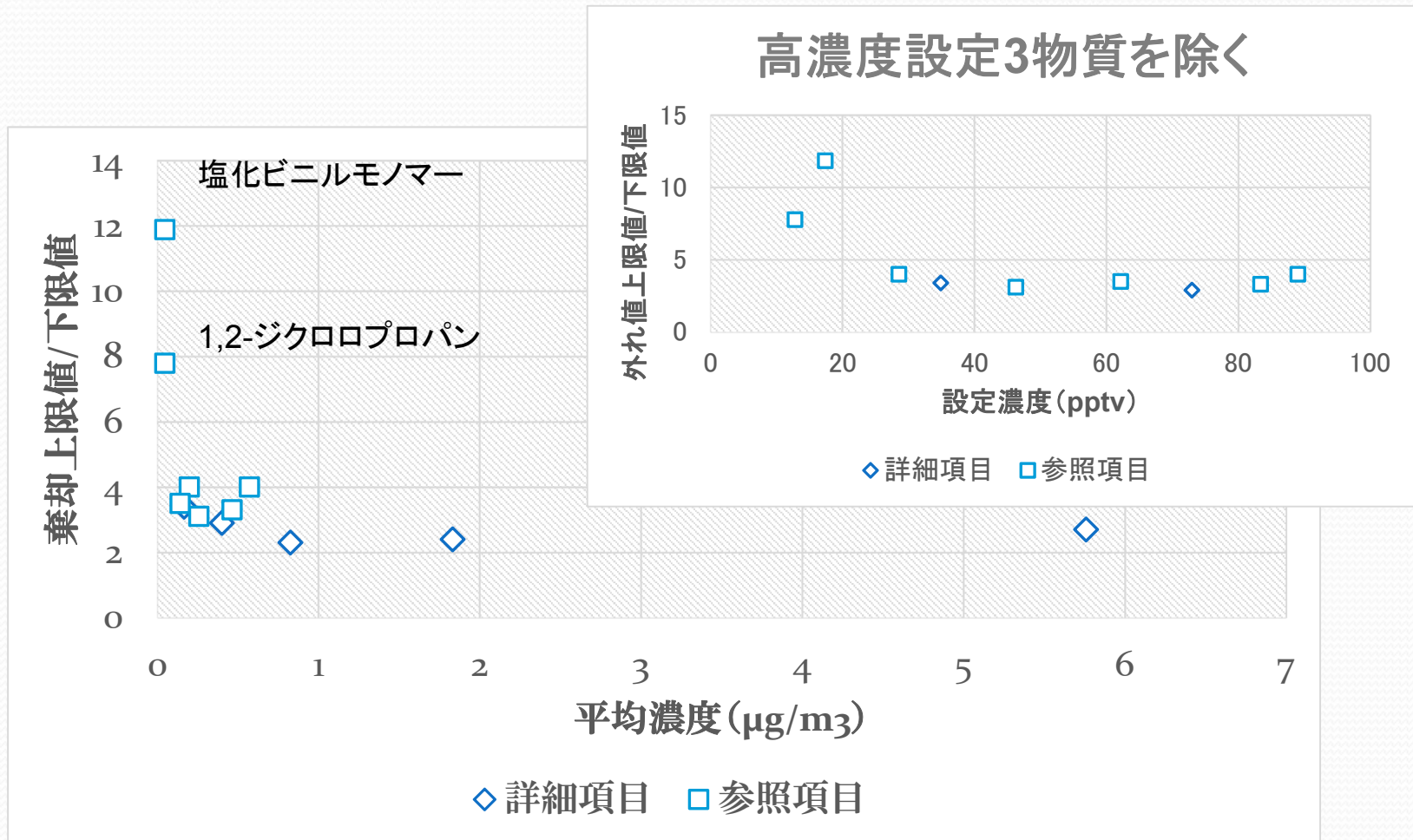
2. 結果と解析 回答(参加機関)数等

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
1,2-ジクロロエタン	72	0	1	1	1.39
ベンゼン	72	0	1	1	1.39
トルエン	70	0	2	2	2.86
トリクロロエチレン	73	0	1	1	1.36
ジクロロメタン	72	0	2	2	2.78
四塩化炭素	43	0	1	1	2.33
1,1,1-トリクロロエタン	39	0	2	2	5.13
1,2-ジクロロプロパン	36	2	3	5	14.7
1,1,2-トリクロロエタン	37	0	2	2	5.41
テトラクロロエチレン	61	0	3	3	4.92
塩化ビニルモノマー	59	1	2	3	5.08
1,3-ブタジエン	62	0	1	1	1.61 ₇

棄却限界値と平均値

分析項目	Grubbsの検定		上限値 / 下限値	(参考) 外れ値等 棄却後の平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	上限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
1,2-ジクロロエタン	0.0751	0.252	3.4	0.164
ベンゼン	0.501	1.15	2.3	0.824
トルエン	3.15	8.37	2.7	5.76
トリクロロエチレン	0.207	0.590	2.9	0.399
ジクロロメタン	1.07	2.59	2.4	1.83
四塩化炭素	0.228	0.912	4.0	0.570
1,1,1-トリクロロエタン	0.125	0.389	3.1	0.257
1,2-ジクロロプロパン	0.0103	0.0801	7.8	0.0452
1,1,2-トリクロロエタン	0.217	0.709	3.3	0.463
テトラクロロエチレン	0.0794	0.315	4.0	0.197
塩化ビニルモノマー	0.00701	0.0834	12	0.0452
1,3-ブタジエン	0.0617	0.218	3.5	0.140

濃度レベルと分析精度の関係



- 詳細項目の中では、設定濃度が比較的低い1,2-ジクロロエタンとトリクロロエチレンのGrubbs検定上限値と下限値の比が大きかった。
- さらに設定濃度が低い塩化ビニルモノマーと1, 2-ジクロロプロパンにおける上限値と下限値の比はさらに大きかった。

詳細項目空間精度等

分析項目	棄却 ^{*1}	回答数 ^{*2}	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	空間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%				
1,2-ジクロロエタン	前	72	0.174	0.0913	52.5	0.0920	0.904	0.161	0.158
	後	71	0.164	0.0271	16.5	0.0920	0.227	0.160	
ベンゼン	前	72	0.858	0.307	35.8	0.516	3.29	0.827	0.812
	後	71	0.824	0.0988	12.0	0.516	1.00	0.826	
トルエン	前	70	6.07	2.21	36.4	3.293	22.4	5.80	5.75
	後	68	5.76	0.806	14.0	3.293	7.69	5.77	
トリクロロエチレン	前	73	0.427	0.171	40.2	0.241	1.50	0.399	0.414
	後	72	0.399	0.0587	14.7	0.241	0.567	0.398	
ジクロロメタン	前	72	2.78	7.50	270	1.33	65.3	1.83	1.77
	後	70	1.83	0.233	12.8	1.33	2.51	1.82	

* 1:Grubbs検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、分析結果が「ND等」であるものは含まない。

* 2:測定結果の入力が無かった回答を棄却前の回答数から除外している。

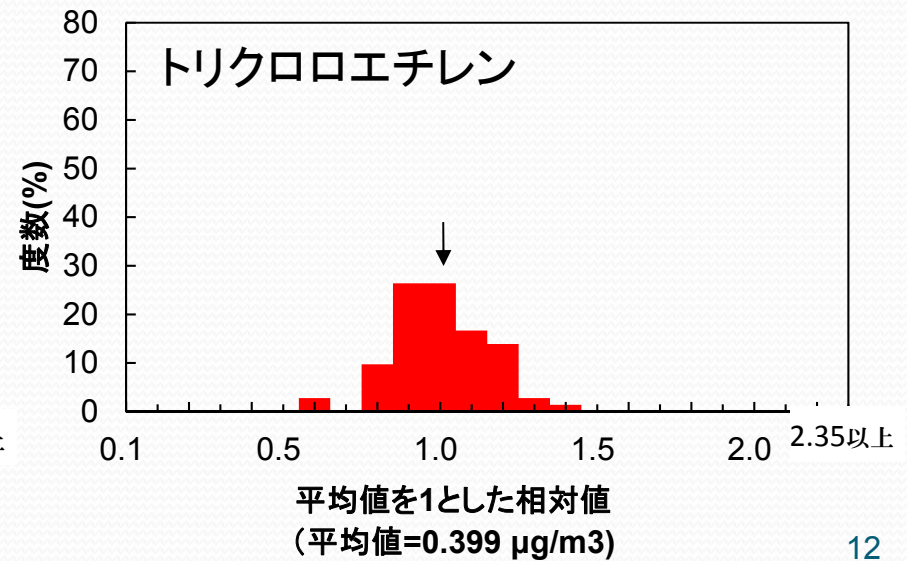
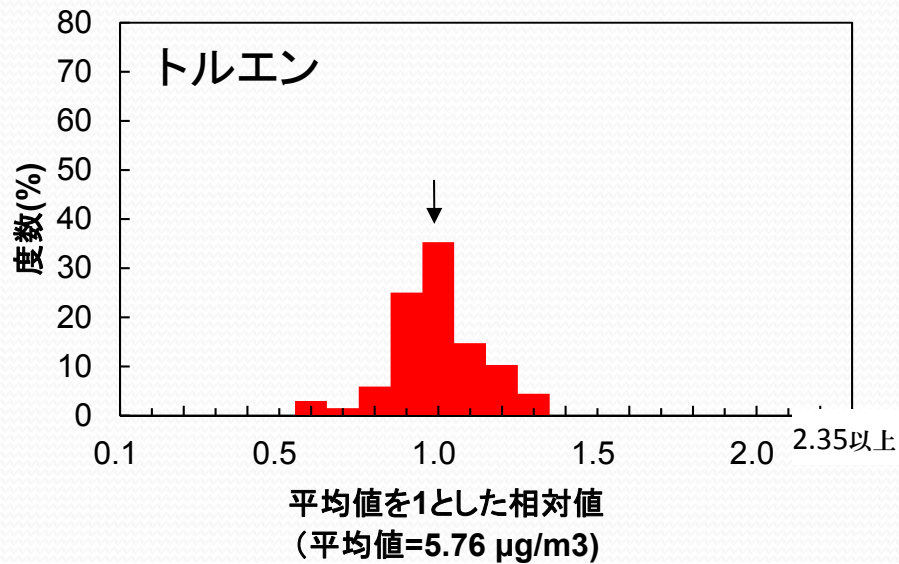
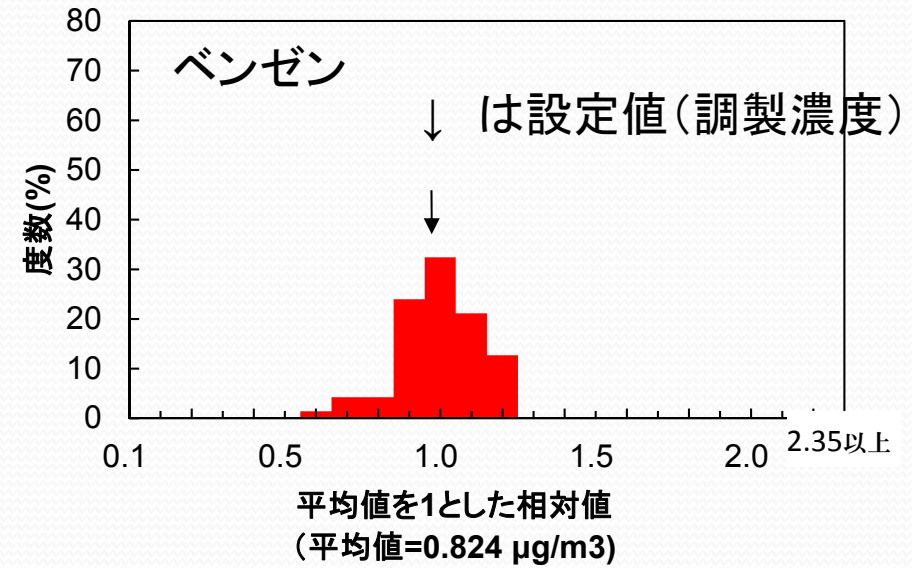
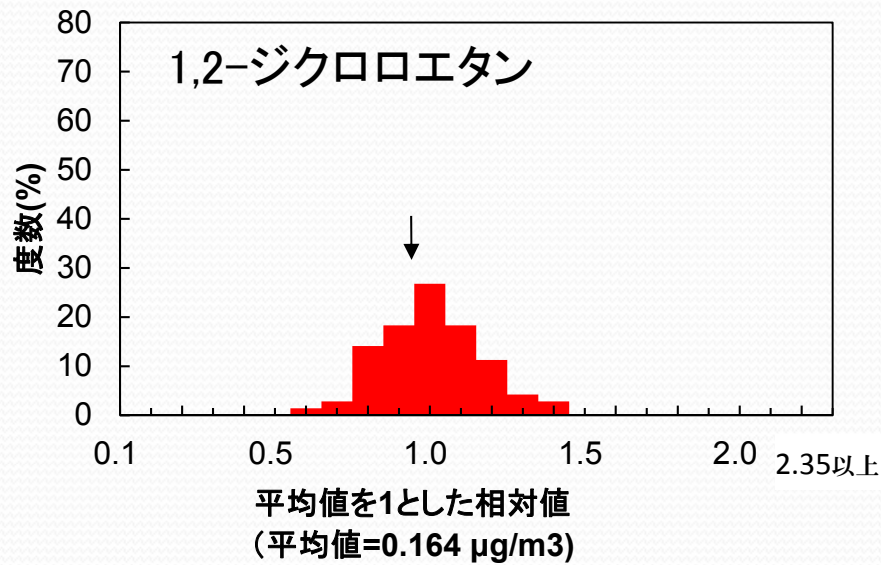
参照項目空間精度等

分析項目	棄却*1	回答数*2	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	空間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%				
四塩化炭素	前	43	0.618	0.336	54.4	0.334	2.65	0.558	0.599
	後	42	0.570	0.112	19.6	0.334	0.839	0.56	
1,1,1-トリクロロエタン	前	39	0.284	0.148	52.2	0.133	1.13	0.259	0.262
	後	37	0.257	0.0438	17.0	0.133	0.370	0.258	
1,2-ジクロロプロパン	前	34	0.0558	0.0420	75.2	0.0155	0.264	0.0480	0.0471
	後	31	0.0452	0.0119	26.4	0.0155	0.0635	0.0448	
1,1,2-トリクロロエタン	前	37	0.488	0.251	51.5	0.0245	1.83	0.463	0.469
	後	35	0.463	0.0826	17.8	0.239	0.689	0.463	
テトラクロロエチレン	前	61	0.212	0.0873	41.2	0.0886	0.785	0.204	0.203
	後	58	0.197	0.0370	18.8	0.0886	0.271	0.201	
塩化ビニルモノマー	前	58	0.0526	0.0523	99.5	0.0110	0.432	0.0479	0.0483
	後	56	0.0452	0.0120	26.6	0.0110	0.074	0.0471	
1,3-ブタジエン	前	62	0.150	0.0828	55.2	0.0782	0.764	0.140	0.147
	後	61	0.140	0.0244	17.5	0.0782	0.202	0.140	

* 1:Grubbs検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、分析結果が「ND等」であるものは含まない。

* 2:測定結果の入力が無かった回答を棄却前の回答数から除外している。

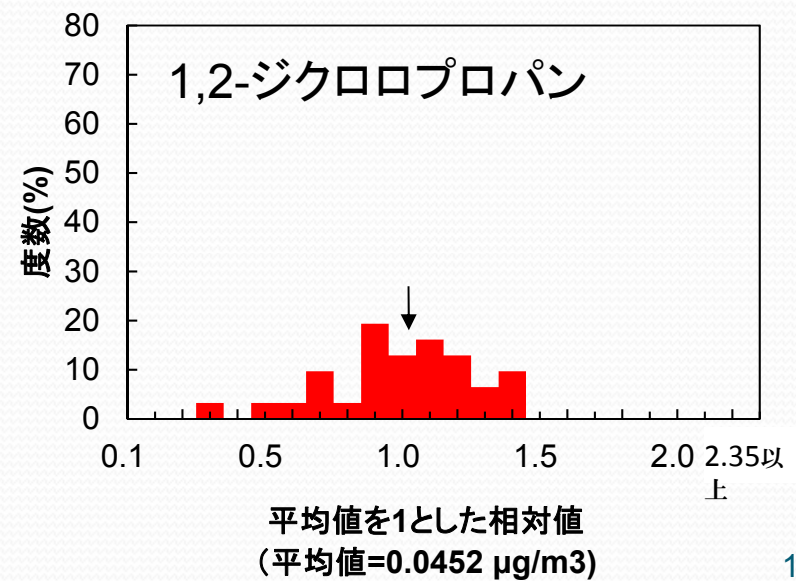
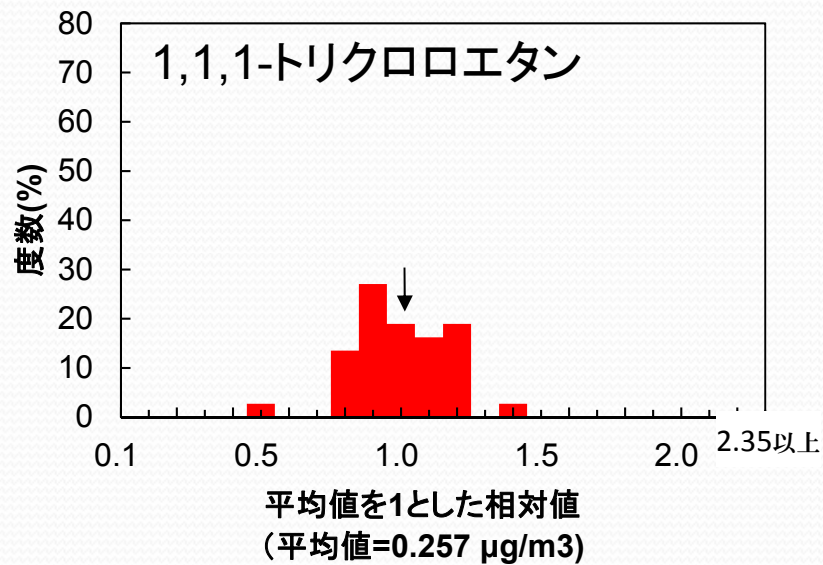
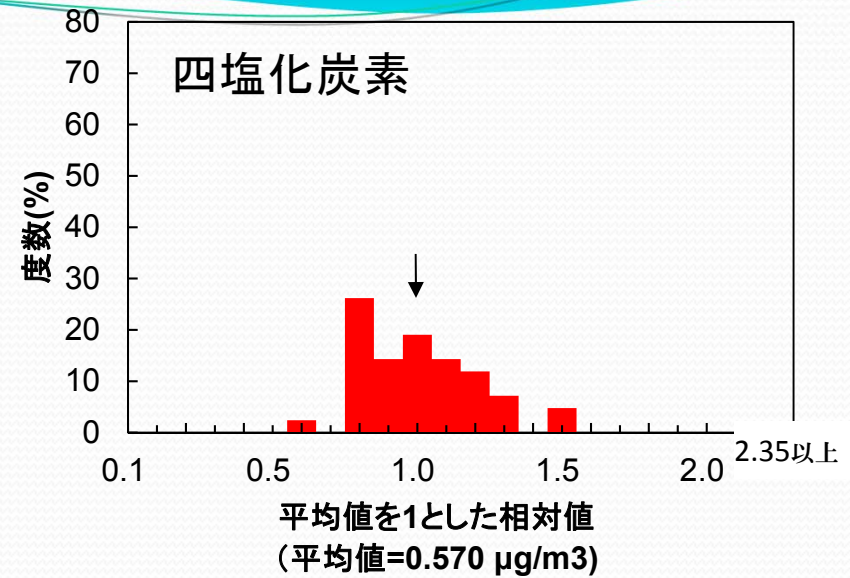
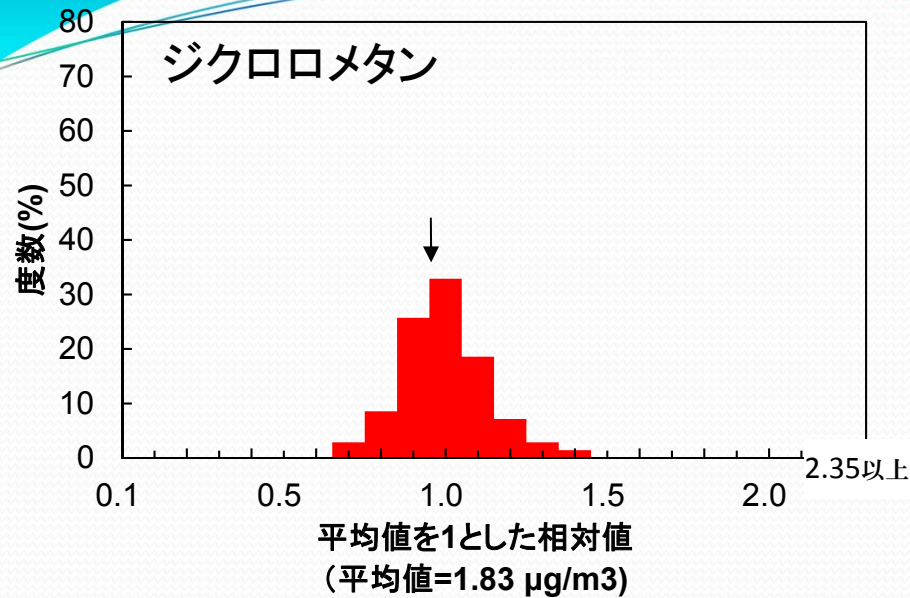
ヒストグラム(詳細項目-1)



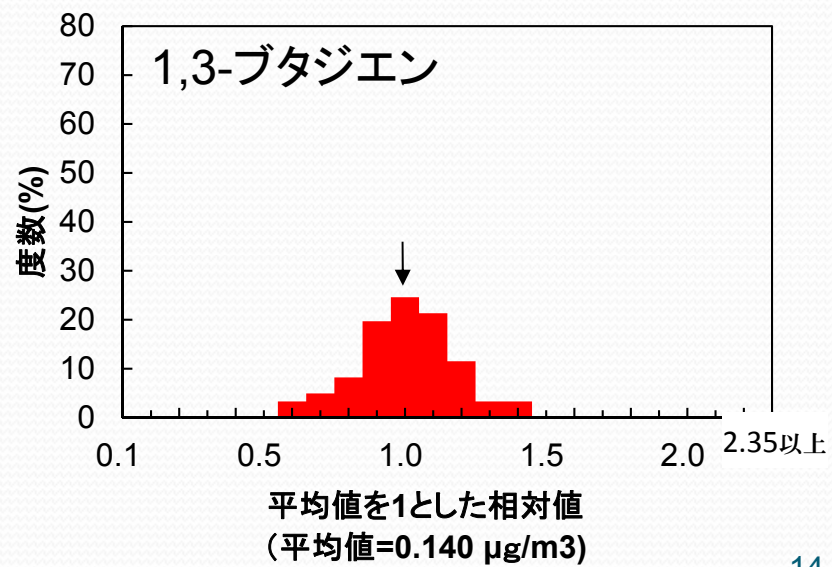
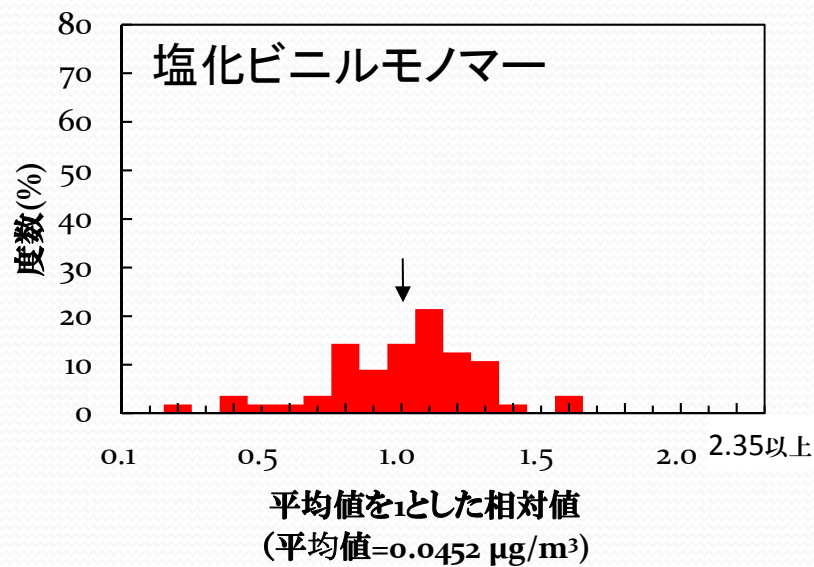
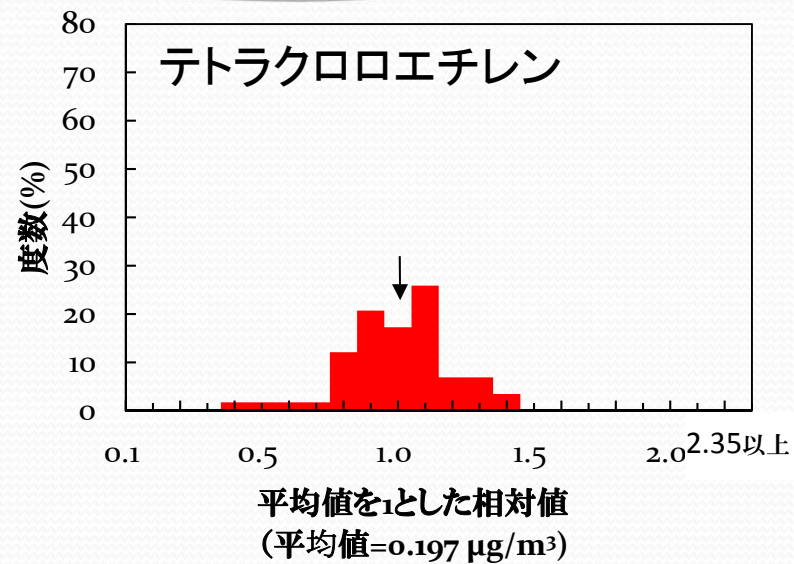
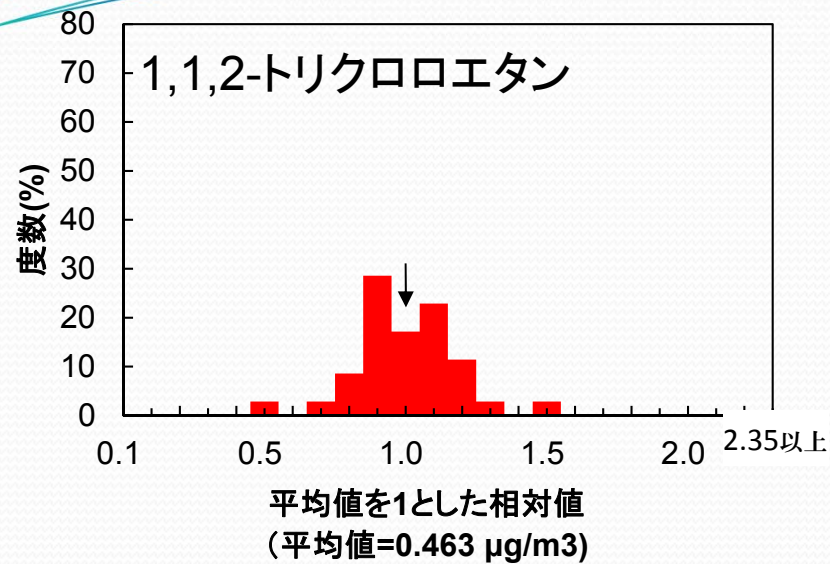
詳細項目-2

参照項目-1

↓ は設定値(調製濃度)



参照項目-2



詳細項目外れ値の原因

測定対象物質	分析結果	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
1,2-ジクロロエタン ベンゼン トルエン トリクロロエチレン ジクロロメタン	Grubbs 大	濃度算出に用いる表計算ソフトに入力した計算式の間違い。	1, 2-ジクロロエタンでは、分析値は設定値の5.7倍。他の項目の分析値も設定値の3.6～8.9倍であり、原因は調査項目全般に影響するものと考えられた。指示値から濃度を計算したところ、0.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値に近い値であった。他項目も設定値の3～9倍の値になっており 計算ミスや転記ミスと推定 。
トルエン	Grubbs 大	分析機器の調整不足。GC/MSの感度変動が大きく、測定値にばらつきがあったことによると考えられる。	検量点における内標準物質(トルエン- d_8)のピーク面積値のばらつきが大きく($\text{CV}\% \doteq 32\%$)、かつトルエンを含めた模擬大気試料の詳細項目全体のピーク形状が良くなかったため、アンケート回答のとおり機器の調整不足が疑われた。また、添付資料を基に フルオロベンゼン (ピーク面積値の $\text{CV}\% \doteq 16\%$)を内標準物質として定量すると、平均値よりやや高いものの外れ値とはならなかったこと、同時分析した他の項目は、テトラクロロエチレンを除いて外れ値となっていないことから、トルエン- d_8 の変動が特異的に大きかったと考えられるが、原因は特定できなかった。 定量イオンにベースピーク($m/z=98$)ではなく$m/z=65$を用いたためにS/Nが悪かったことも定量値の正確度を悪くするほうに作用した可能性が疑われる。
ジクロロメタン	Grubbs 大	不適切な検量線 検量線のガス濃度が設定よりも低いと考えられる。	3回の測定結果が1.94, 1.92, 1.93であることから、2回目の測定結果の 転記ミス と考えられる。

参照項目外れ値の原因(1)

棄却された物質	分析結果	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
四塩化炭素 1,2-ジクロロプロパン 1,1,2-トリクロロエタン	Grubbs大	詳細項目における報告資料等から 計算間違い と推察されたが、クロマトグラム等の添付資料がなく、その他の要因についての追跡ができなかった。
1,1,1-トリクロロエタン	Grubbs大	添付資料の情報を基に濃度を概算すると、平均値よりやや低い値となり、外れ値とはならなかった。 定量値をppbから$\mu\text{g}/\text{m}^3$に換算する際の計算式の誤り によると推測される。加えて、模擬大気試料の対象物質全体で検量線の切片が高いため、標準ガスの調製方法や測定条件、装置状態の再確認が必要と思われる。
1,1,1-トリクロロエタン	Grubbs大	詳細項目における報告資料等から 計算間違い と推察されたが、添付資料がなく、その他の要因についての追跡ができなかった。
1,2-ジクロロプロパン	Grubbs大	定量下限値 $0.092 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が棄却上限値を超えており、定量値=外れ値となっていた。また、測定回数3回のうち1回のみ定量値が得られていた。試料における1,2-ジクロロプロパンのクロマトグラムが添付されていなかったため、原因を特定することができなかった。なお、 検量線は原点を強制通過させており、低濃度域での検量点において実測値に対して検量線が下方にシフトしていたため、定量値が高めに算出されていたと 考えられた。
1,2-ジクロロプロパン	ND	報告書に記載があった定量値は、棄却後平均値の0.93倍程度で外れ値とはならず、室内精度も2.3%であり良好であった。しかし、 定量下限値を高く設定していた ($0.822 \mu\text{g}/\text{m}^3$)ため不検出となった。

参照項目外れ値の原因(2)

棄却された物質	分析結果	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
1,2-ジクロロプロパン	ND	添付のクロマトグラムではピークは検出されていたが、検量線最低濃度(3pptv)よりも面積値が小さかった。調製濃度から勘案するとピーク面積(比)が小さすぎることで、また検量線の切片が高いことから、標準ガスの調製、装置状態に原因がある可能性がある。
1,2-ジクロロプロパン	ND	添付のクロマトグラムを確認したところ、ピークは検出されていたものの、検量線の最低濃度よりも試料の応答値が低かった。ピーク面積値から濃度を概算するには情報が少なく、原因を特定できなかった。
1,1,2-トリクロロエタン	Grubbs小	添付資料の情報を基に濃度を概算すると、棄却後平均値付近となり、外れ値とはならなかった。定量値をppbから $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に換算する際の計算式の誤りによると推測される。加えて、模擬大気試料の対象物質全体で検量線の切片が高いため、標準ガスの調製方法や測定条件、装置状態の再確認が必要と思われる。
テトラクロロエチレン	Grubbs大	添付されたクロマトグラムのピーク形状及び検量線の直線性に問題はなかった。参照項目のため提出された情報が断片的で、原因を特定できなかった。
テトラクロロエチレン	Grubbs大	クロマトグラム等の添付がなかったため解析できなかったが、報告書記載のコメント及びトルエンの外れ値アンケート回答から、装置の調整不足が疑われる。
テトラクロロエチレン 塩化ビニルモノマー 1,3-ブタジエン	Grubbs大	詳細項目における報告資料等から計算間違いと推察されたが、添付資料がなく、その他の要因についての追跡ができなかった。

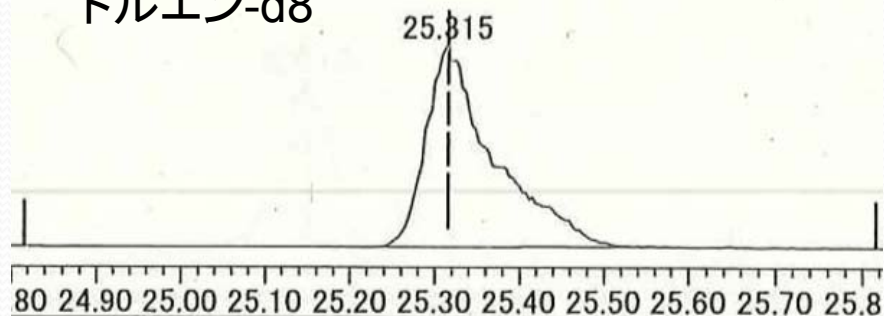
参照項目外れ値の原因(2)

棄却された物質	分析結果	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
塩化ビニルモノマー	ND	添付のクロマトグラムと検量線から濃度を計算すると、 切片が高いためマイナスの値になった 。同時分析した他の項目の検量線も切片が高く、かつ定量値は、外れ値ではないものの棄却後平均値の45～93%、平均73%と概して低い値であった。標準ガスの調製手順や装置状態の確認が必要と考えられる。
塩化ビニルモノマー	Grubbs大	試料のピーク面積値が検量線の最小濃度よりも小さく、 検量線の濃度範囲を外れていた 。また、原点強制通過にて検量線を作成しており、かつ低濃度域での検量点実測値に対して検量線が下方にシフトしていたため、濃度が高く算出されたと推測される。なお、模擬大気試料の他の対象物質にも、外れ値とはなっていないものの同様の理由で高めの値を示していたと思われるものがいくつかあった。また、保持時間の短い塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン及びジクロロメタンのピーク形状が悪く、装置状態や測定条件の再確認が必要と考えられた。
塩化ビニルモノマー	ND	報告書に記載されていた定量値は、棄却後平均値の1.1倍程度で外れ値とはならず、室内精度も3.5%であり良好であった。しかし、定量下限値が0.101 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったため、不検出となった。

外れ値を報告した機関で観察されたテーリングピーク

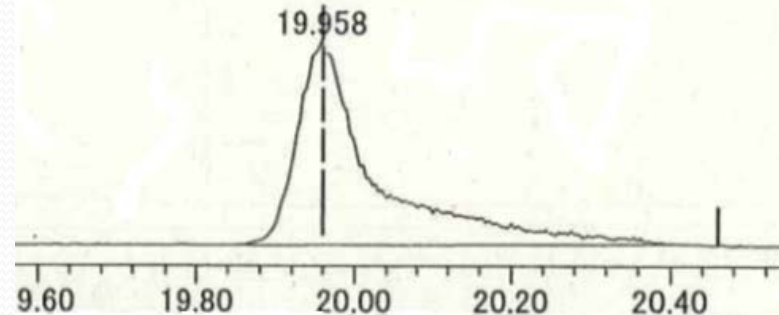
イオン 98.10 (97.80 ~ 98.80): 07_ST80.D\data.ms

トルエン-d8



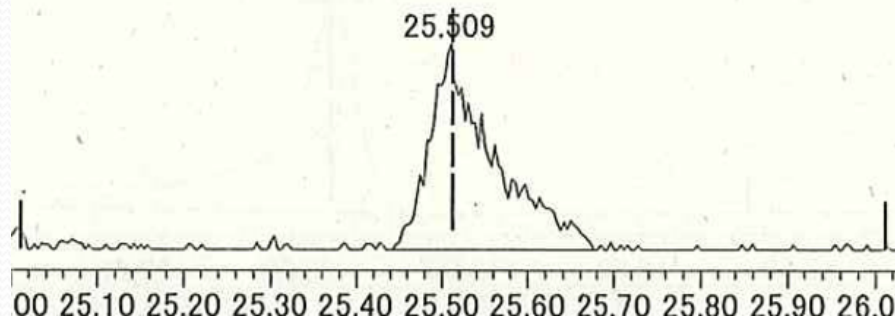
イオン 96.00 (95.70 ~ 96.70): 22_精度管理.D\data.ms

フルオロベンゼン



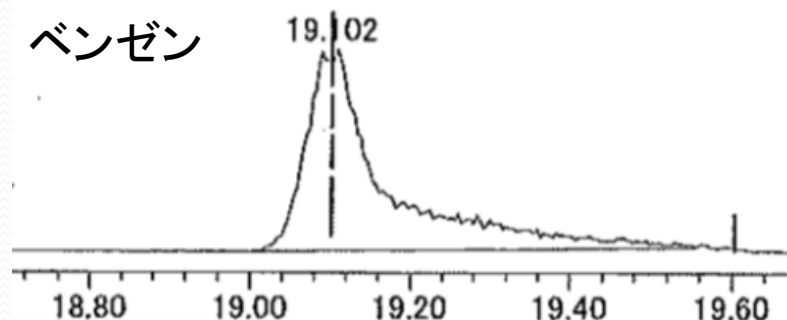
イオン 65.10 (64.80 ~ 65.80): 07_ST80.D\data.ms

トルエン

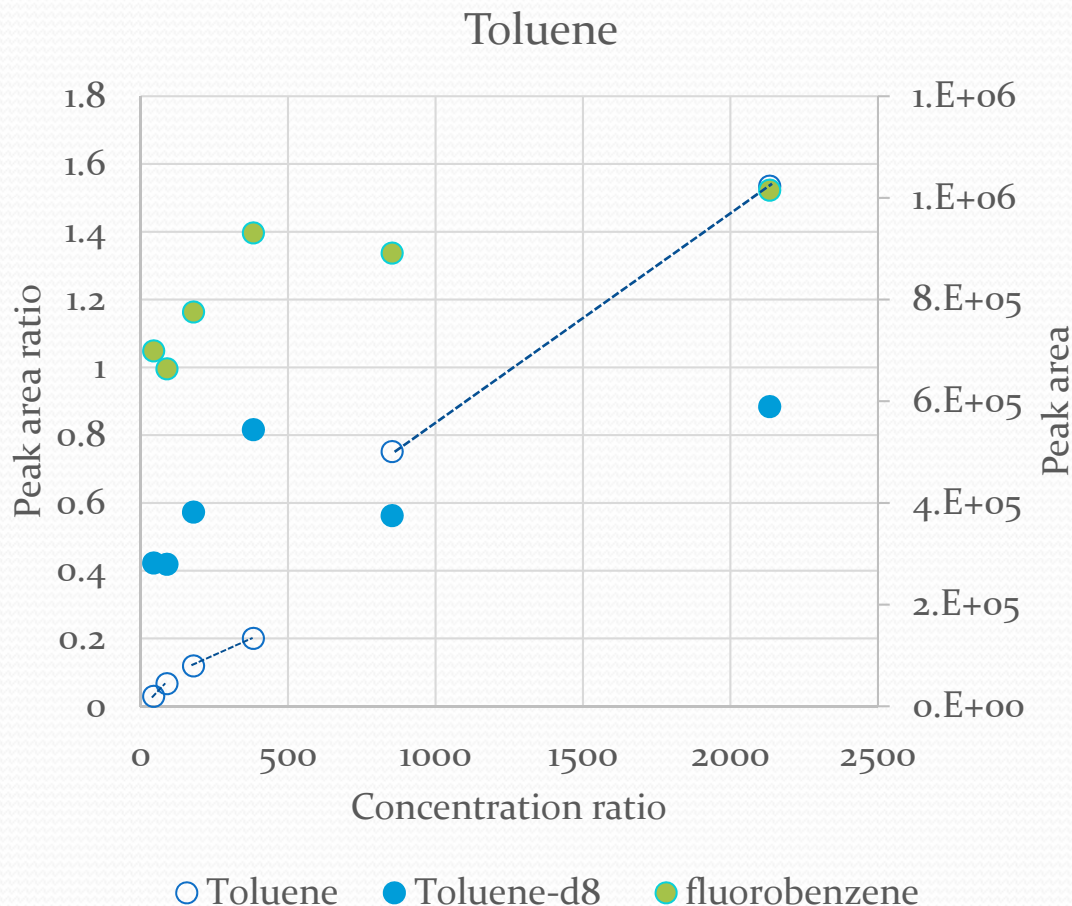


イオン 78.10 (77.80 ~ 78.80): 22_精度管理.D\data.ms

ベンゼン



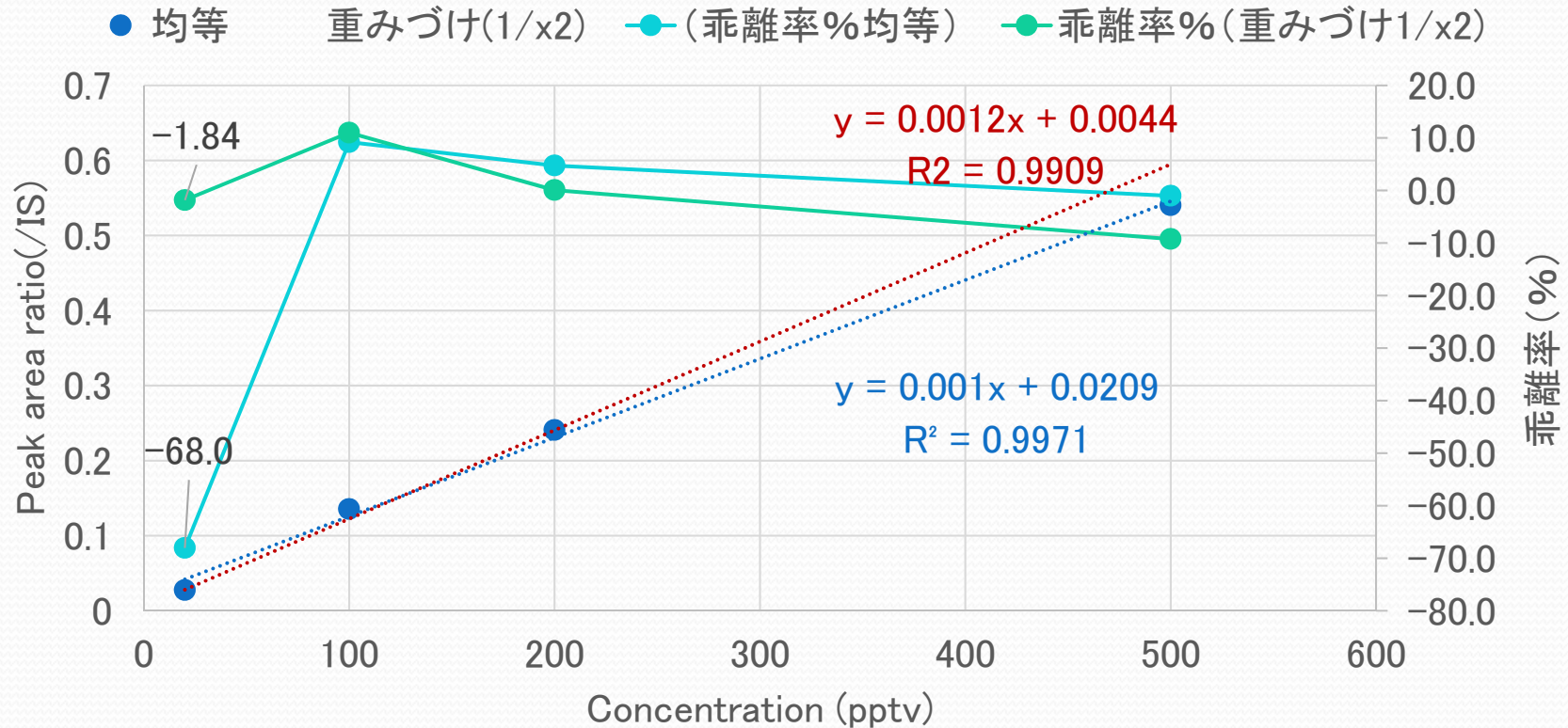
3種類の濃度系列標準ガス



- 当該参加機関は、標準ガスを3濃度段階調製し、それぞれを濃縮量を変えて測定し、6点検量線を作成している(実際は係数法を使って定量している)。
- 検量線の直線性が悪かった原因として、内標準ガスの応答値の変動が大きかった(トルエン-d8の変動係数32%)こと、ピークがテーリングしたために積分精度が悪くなったこと、3段階の標準ガスの調製濃度が不正確だった可能性、標準ガス調製に使用したキャニスターの性能(ブランクレベルと回収率の大小)に問題が可能性が考えられる。

検量線の正確度が不足しているためにNDになった事例

塩化ビニルモノマー報告値を基に作成した2種類の検量線



乖離率 (deviation%) = (検量線に各濃度のピーク面積比(/IS)を代入して算出した濃度一標準ガスの濃度) / 標準ガスの濃度 × 100

配布試料の面積比: 0.0189 検量線の範囲外

均等検量線を使って算出した濃度: -1.85pptv (当該機関希釈なし、設定濃度17.3pptv)

重みづけ検量線を使って算出した濃度: 12.3pptv (外れ値下限2.51pptv)

要因別解析結果の一覧-1

分析項目	国際的な認証		分析担当者の経験*		分析に要した日数		測定回数		室内CV%		希釈操作	
	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%
1,2-ジクロロエタン	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△ ¹	×	△ ²
ベンゼン	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
トルエン	×	×	×	○	×	×	×	×	×	○	×	×
トリクロロエチレン	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
ジクロロメタン	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

*主担当者の分析経験年数と昨年度分析した試料数について解析した。

1: 室間精度CVは5~10%の水準で大きいように見えたが、回答数が少ないためか有意差はなかった。

2: 1~1.5倍の水準で室間精度CVが小さいように見えたが、有意ではなかった。

分析項目	濃縮装置		濃縮量		除湿方式		濃縮条件*		クライオフォーカス部の実測温度	
	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%
1,2-ジクロロエタン	×	×	×	△ ¹	×	×	×	×	×	△ ³
ベンゼン	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
トルエン	×	×	×	×	×	△ ²	×	×	×	×
トリクロロエチレン	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
ジクロロメタン	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

1: 400 mLの水準で大きいように見えたが、有意差はなかった。

2: モイスチャーコントロールシステムとコールドトラップデハイドレーションに対してマイクロパージアンドトラップ及びその他の間で差があるように見えたが、検定の結果各水準間に有意差は見られなかった。

* パージガスの種類(ヘリウム、窒素)、キャリアガス流量制御(流量一定、圧力一定)

3: 200°C以上の水準で室間精度CVが大きいように見えたが、有意差はなかった。

分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ベンゼン

認証の種類	有無	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1.ISO 900X	有	18	0.848	0.114	13.5
	無	53	0.816	0.0928	11.4
2. ISO/IEC 17025	有	18	0.847	0.114	13.5
	無	53	0.816	0.0929	11.4
3. MLAP	有	18	0.860	0.120	13.9
	無	53	0.811	0.0885	10.9
4. 環境省受注資格審査	有	11	0.895	0.0921	10.3
	無	60	0.811	0.0950	11.7
5. 品質マネジメント	有	3	0.755	0.0716	9.49
	無	68	0.827	0.0991	12.0

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

平均値:4. 環境省受注資格 有と無

分析担当者の経験に関する解析

主担当者の経験年数(トルエン)

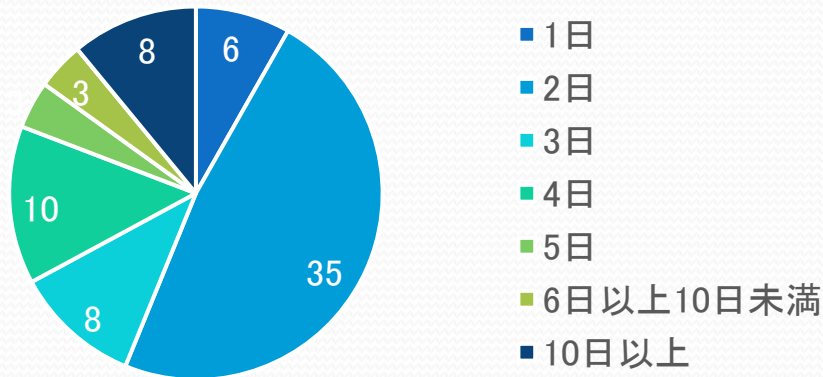
経験年数	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 2未満	21	5.53	0.883	16.0
2. 2以上5未満	22	5.78	0.855	14.8
3. 5以上10未満	10	5.77	0.519	9.00
4. 10以上	15	6.05	0.743	12.3

主担当者の実績(昨年度の試料数)(トルエン)

試料数(検体)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 50未満	27	5.61	0.788	14.0
2. 50以上100未満	18	5.80	0.675	11.6
3. 100以上500未満	20	5.99	0.956	16.0
4. 500以上	3	5.36	0.0570	1.06

分析操作の現状

分析に要した日数(トリクロロエチレン)

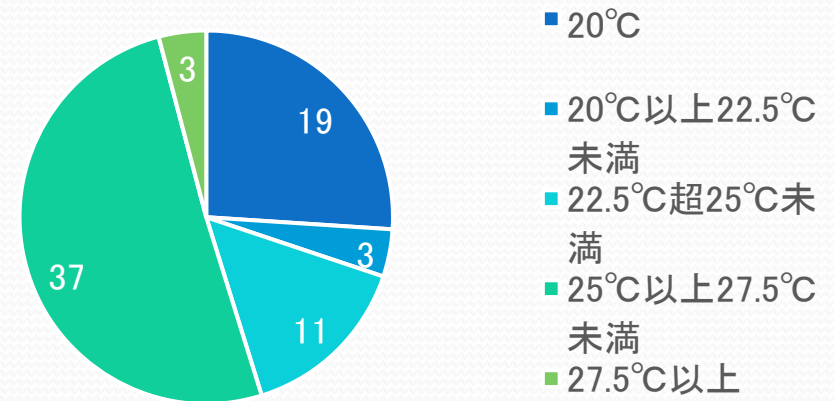


最長:13日、データは外れ値を報告した1機関を含む

検定は、1日、2日以上5日以下、6日以上10日以下、11日以上に設定した4水準間で行い、平均値、室間CVに有意差は見られなかった(試料の保存性は問題にならなかった)

本年度調査対象の底質中のPCB分析では、7~27日を要しており、本調査の室間CVが比較して小さかったことと関係していると考えられる。

平均室温(トリクロロエチレン)



最高温度:29°C、データは外れ値を報告した1機関を含む

キャニスターに採取した試料量をその内圧から算出する場合は、圧力測定時のキャニスターの温度が必要

圧希釈法で標準ガスを調製する間は、室温が一定であることが重要

測定回数と室内測定精度に関する解析

室内測定回数(トルエン)

回数	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 1回	9	5.68	0.875	15.4
2. 2回	11	6.20	0.864	13.9
3. 3回	20	5.56	0.829	14.9
4. 4回	2	5.74	-	-
5. 5回	26	5.76	0.744	12.9

室内測定精度(トルエン)

試料数(検体)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 2未満	51	5.82	0.719	12.4
2. 2以上5未満	7	5.57	1.29	23.2
3. 5以上10未満	1	4.74	-	-
4. 10以上	0	-	-	-

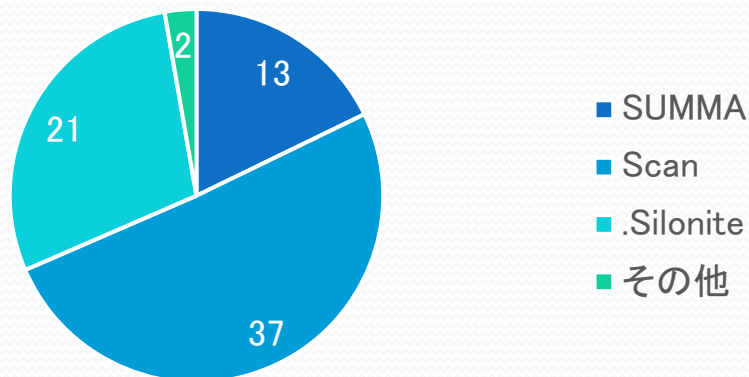
試料希釈に関する解析

希釈率(1, 2-ジクロロエタン)

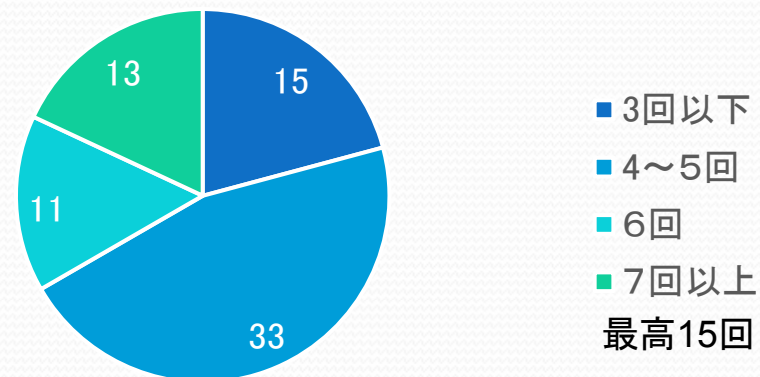
希釈率	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 1倍(希釈なし)	50	0.163	0.0281	17.2
2. 1超1.5倍未満	13	0.163	0.0246	15.1
3. 1.5倍以上2倍未満	2	0.182		
4. 2倍以上	6	0.164	0.0291	17.7

洗浄等の現状(トリクロロエチレンのデータに基づく)

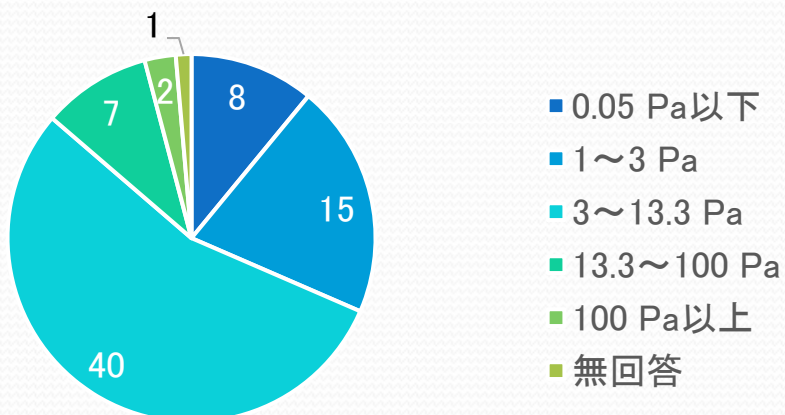
キャニスターの型式



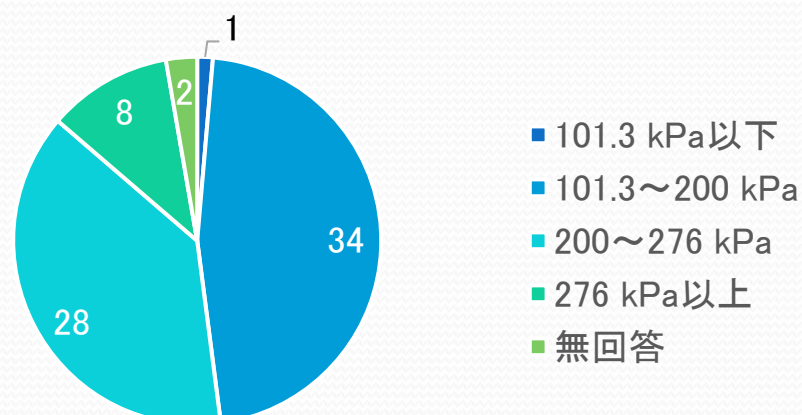
キャニスター洗浄回数



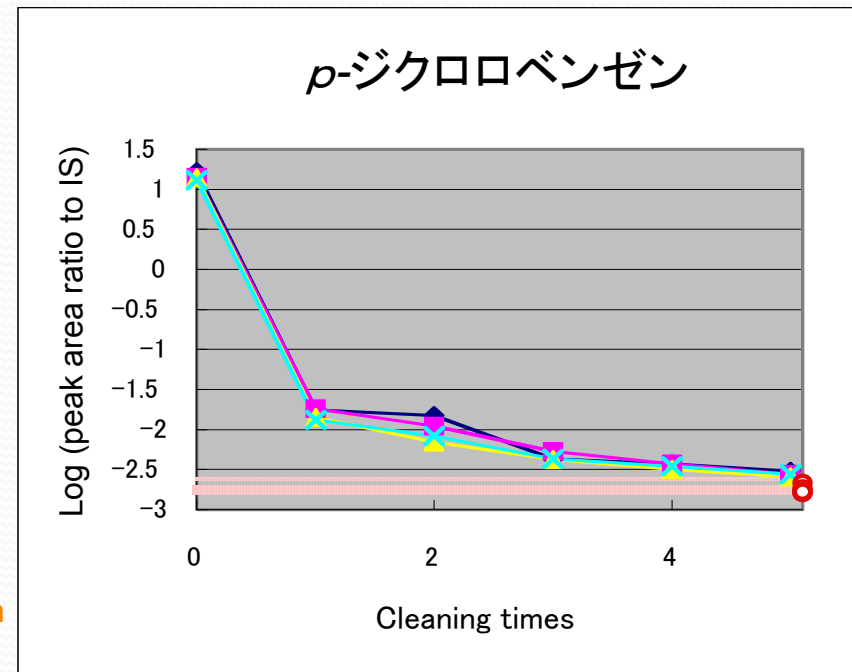
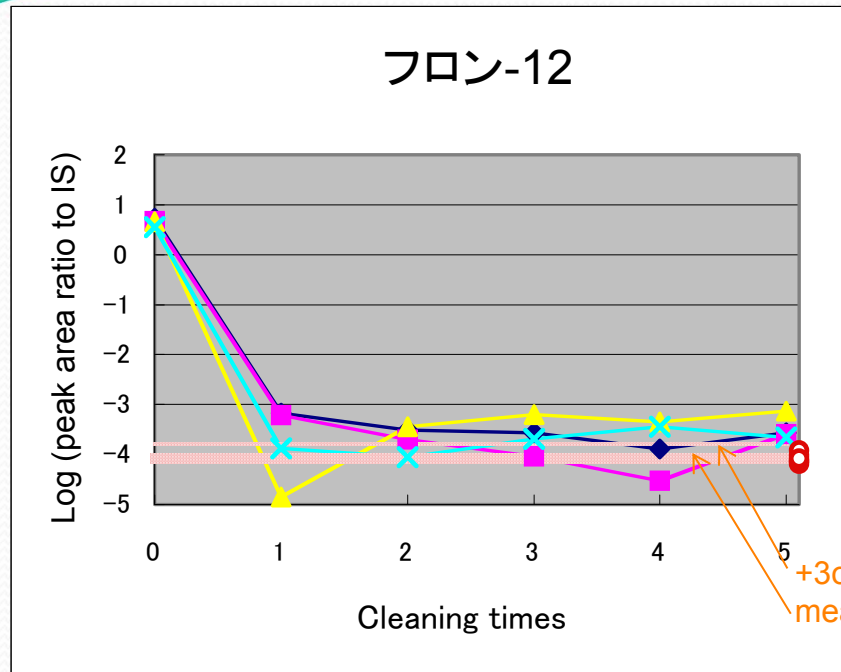
洗浄条件1: 減圧到達圧力



洗浄条件2: 加圧到達圧力



キャニスターの洗浄例

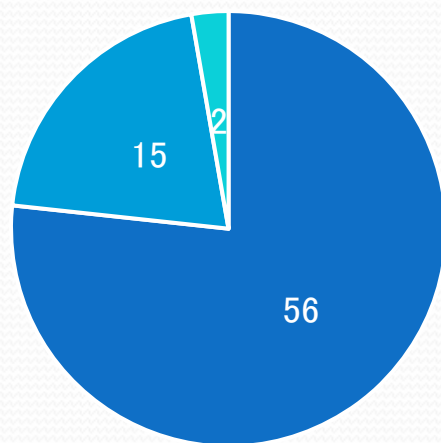


▲& × : SUUMA can; ◆& ■ : S-Can; ○ : Only internal standard 200 ml

- 洗浄前: 標準ガス (HAPs-J442ppbv)
- 1回の洗浄: 吸引減圧(0.003kPa)→加湿純窒素ガス充填(200kPa)
- 測定対象のVOC44成分のうち、トルエンまでに溶出する成分については、2・3回の洗浄以降に濃度減少が認められなくなった。一方、トルエンから後に溶出する成分については、洗浄3回目以降も濃度が斬減した。
- SUMMA缶、シリコ缶の間で、濃度減少カーブ(洗浄効果)に差は認められなかった。

測定準備の状況(トリクロロエチレン参加機関のデータに基づく)

キャニスターブランク試験

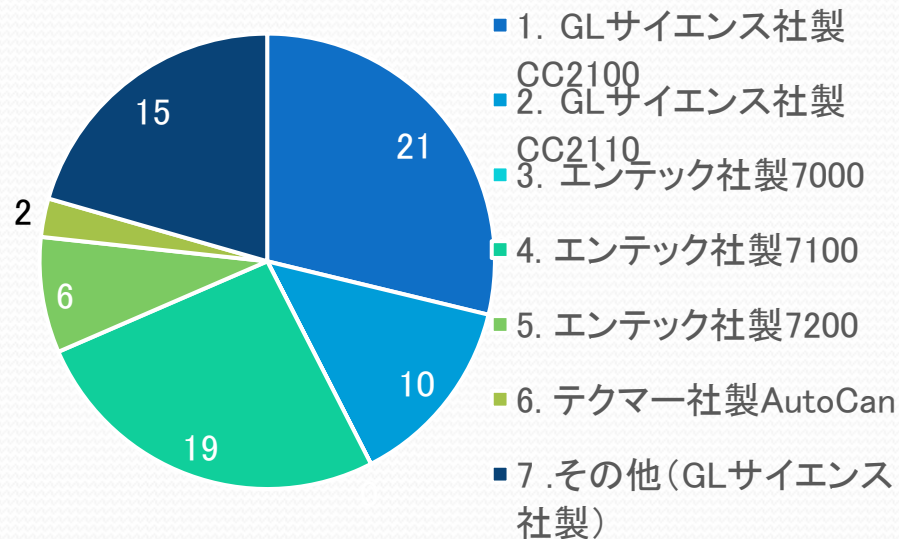


- 実施している
- 実施していない
- 未回答

洗浄回数3回以下でブランク試験を実施していない: 3機関
洗浄回数4・5回でブランク試験を実施していない: 6機関

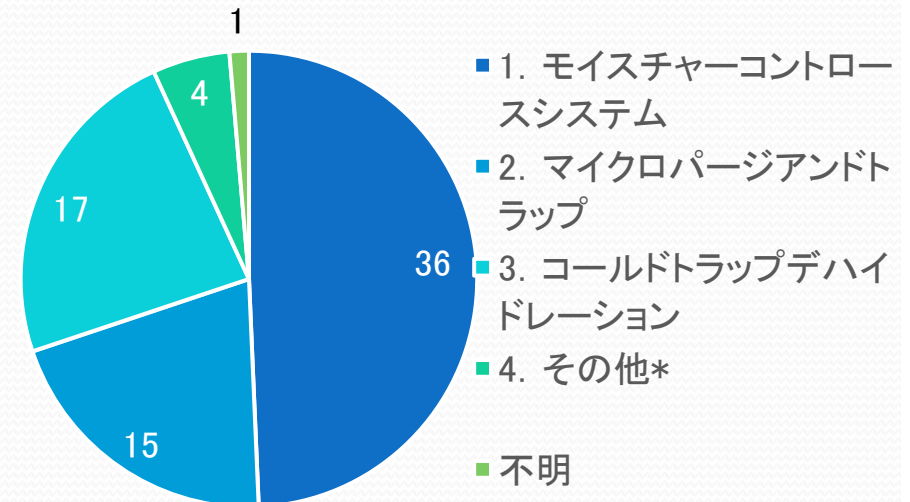
低温濃縮装置条件等1

低温濃縮装置モデル



機関総数=73:外れ値を報告した機関を含む
 エンテック7000を使用した機関は無かった
 その他と回答した15機関中7機関はGLサイエンス社製装置を使用したと推察された(一部はオートサンプラーのモデル名を回答)

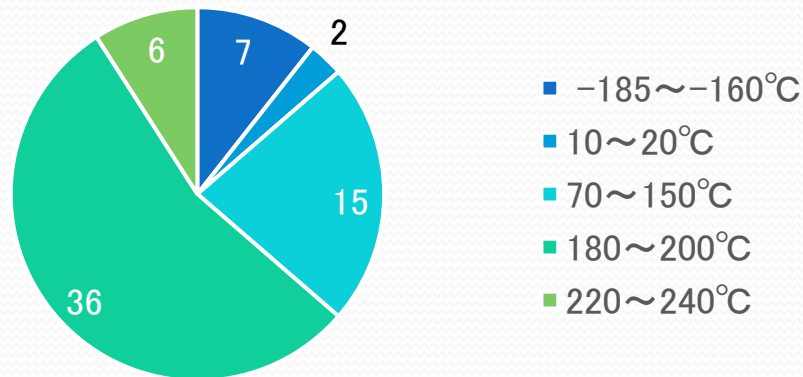
除湿方式



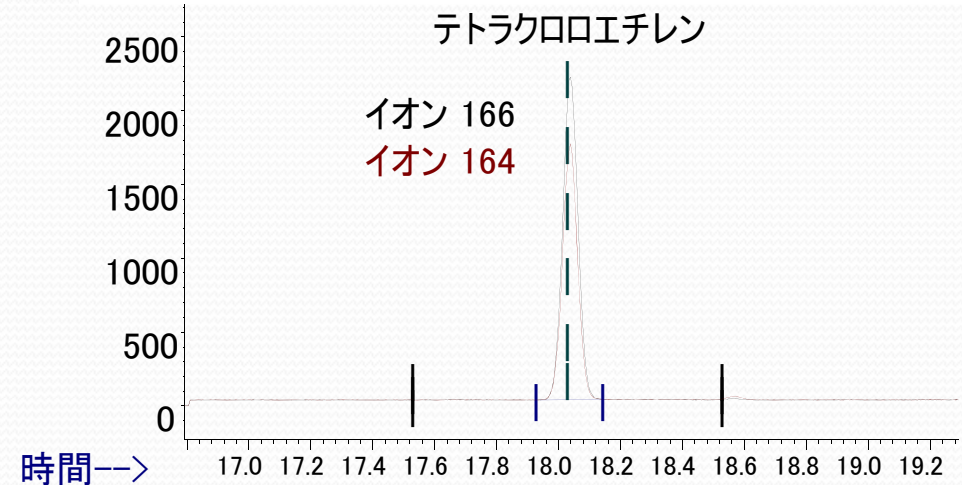
機関総数=73
 その他と回答した4機関が回答した低温濃縮装置のモデルを勘案すると、このうちの2機関はマイクロパーミアントラップ法をのこり2機関がモイスチャーコントロールシステムを採用したと推測される
 除湿方式は、使用した低温濃縮装置の機種とリンクするが、本調査の対象VOC測定値の精度とは関連性が認められなかった

低温濃縮装置条件等2

クライオフォーカス脱着温度(設定値)



実測値が設定値より87°C低い条件で測定した機関のイオンクロマトグラム



-160°C以下は、クライオフォーカストラップ管(中空のシリコステール管)の冷却用設定温度と間違えて回答、10~20°Cは、エンテック社製濃縮装置のモジュール1の脱着温度設定と間違えて回答したと推測される。70~150°Cは、エンテック製濃縮装置のクライオフォーカストラップの脱着温度設定、180~240°CはGLサイエンス社製濃縮装置のクライオフォーカストラップの脱着温度設定が正しく報告されたものと思われる。

クライオフォーカストラップ管の脱着設定温度と実測値との間には、最大で-87°Cの差があったが、当該機関のテトラクロロエチレン(測定対象物質の中で最も沸点が高い)のピーク形状に異常は見られなかった。

低温濃縮装置には、動作時の温度や圧力を記録する機能が備わっているので、定期的に設定値からずれがないかチェックすると装置の性能維持に有効である。

要因別解析結果の一覧-2

分析項目	GC-MSメーカー		カラムの型式		昇温プログラム*		イオン検出法		定量イオンの質量	
	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%
1,2-ジクロロエタン	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
ベンゼン	×	○	×	×	×	×	×	○	×	×
トルエン	×	×	×	○	×	×	×	×	×	×
トリクロロエチレン	×	×	○	×	×	×	○1	×	×	○
ジクロロメタン	×	×	×	×	×	×			×	×

*オープン温度プログラムにおける昇温回数(1回~4回)で水準を設定して検定

1: SIM法による測定がもっとも設定濃度に近い値となった

分析項目	標準原ガス*		標準ガス調製方法		標準ガス保存月数		内標準ガス**		定量方法	内標準物質の種類		
	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%	平均	室間CV%
1,2-ジクロロエタン	×	×	○	△ ¹	×	×	△ ³	△ ³	×	△ ⁵	△ ⁶	△ ⁶
ベンゼン	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
トルエン	×	×	○	△ ²	×	×	×	○ ⁴	×	△ ⁵	×	×
トリクロロエチレン	×	×	×	×	×	×	○	×	×	○	×	×
ジクロロメタン	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

*標準原ガスメーカー、保存月数

**自作・購入、メーカー、保存期間

1: 流量比混合や流量比混合と圧希釈の併用の場合に平均値が低く、室間精度CVが悪いように見えたが、有意差はなかった

2: 「流量比混合と圧希釈法」における室間精度CVが22.1%と他の水準(11.2~17.2%)より高い値を示した

3: 自作の場合に平均値が低く、室間精度CVが良好であるように見えた

4: 室間精度CVについては購入の方が有意に低かった。(1,2-ジクロロエタンで見られた傾向と逆の検定結果で、合理的な説明ができない)

5: 絶対検量線を使用した水準で室間CVがやや大きい傾向が見られたが有意差はなかった

6: フルオロベンゼンを使用した水準で平均値がやや低く、室間精度CVが小さいように見えたが有意差はなかった。

GC-MS条件に関する解析

GCカラム型式(トルエン)

カラム型式	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. Aquatic	27	5.75	0.605	10.5
2. Aquatic 2	10	5.94	0.660	11.1
3. DB-624	1	5.88	—	—
4. Rtx-624	5	5.42	0.298	5.50
5. DB-1	9	6.12	0.884	14.4
6. DB-5	1	4.75	—	—
7. その他	14	5.50	1.16	21.1

GCカラム内径(トルエン)

カラム型式	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 0.25mm	27	5.75	0.605	10.5
2. 0.32mm	10	5.94	0.660	11.1

GC-MS条件に関する解析-2

GCカラム長さ(トルエン)

長さ	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 30m	2	6.76	-	-
2. 60m	66	5.73	0.788	13.8

GCカラム膜厚(トルエン)

膜厚	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 0.25 μm	2	6.76	-	-
2. 1 μm	38	5.83	0.730	12.5
3. 1.4 μm	23	5.57	0.907	16.3
4. 1.8 μm	5	5.68	0.625	11.0

室温以上の初期温度で測定した温度標準ガスのTIC(採用した機関数63/70)

カラム: DB-1, 0.32mm × 60m, 1 μ m
40°C(4min), 5°C/min, 140°C, 15°C/min,
220°C(2min)

初期温度

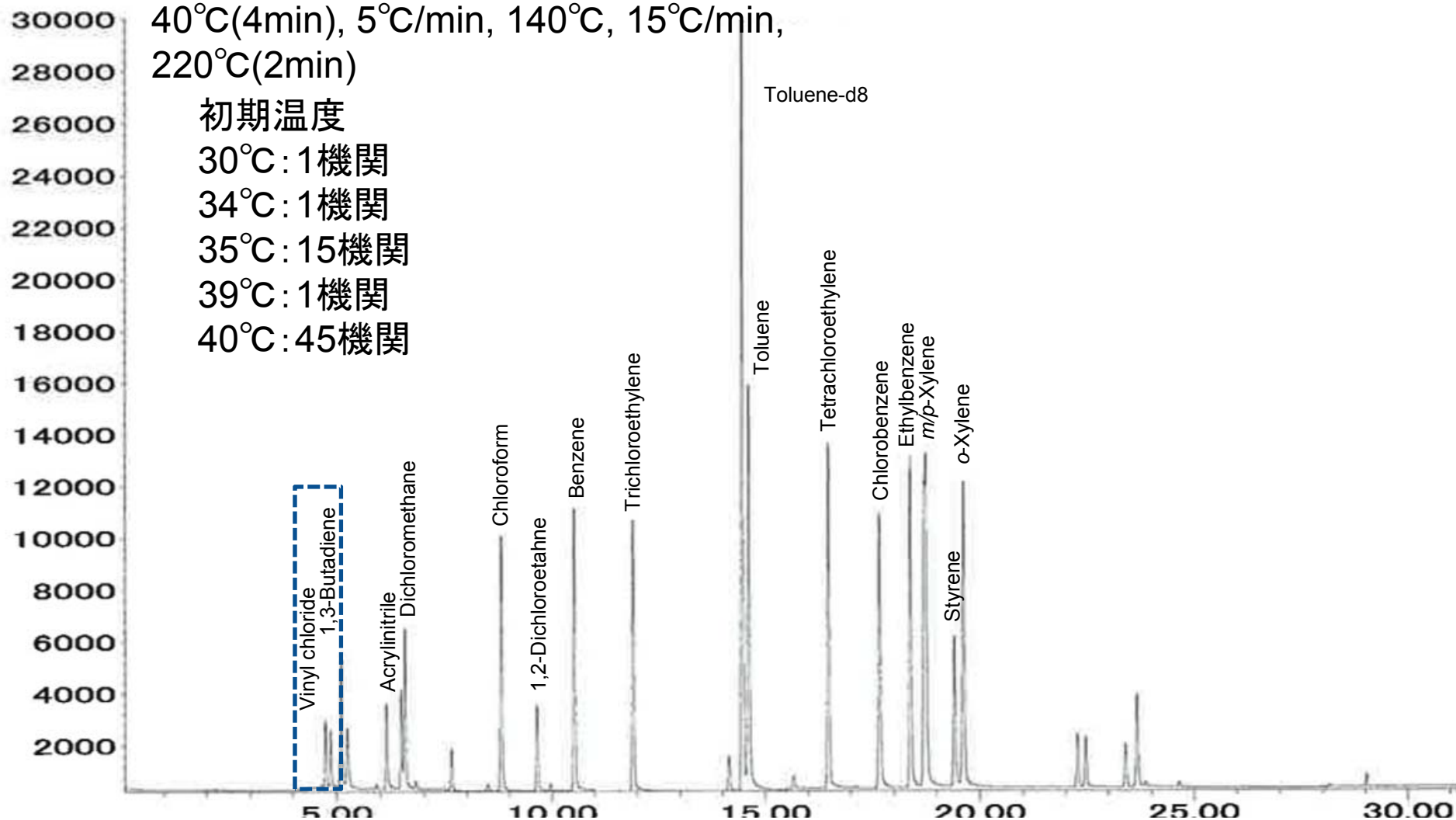
30°C: 1機関

34°C: 1機関

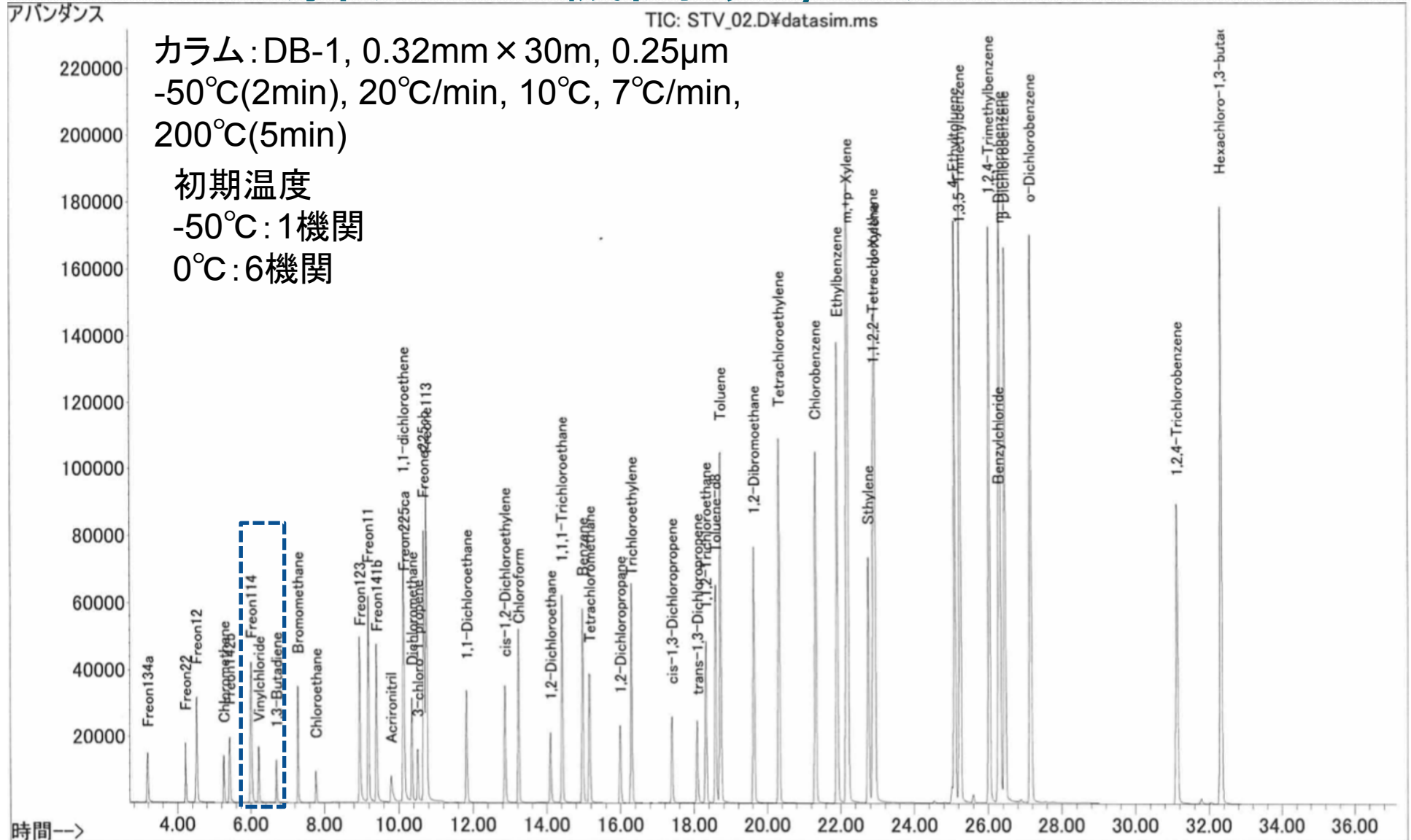
35°C: 15機関

39°C: 1機関

40°C: 45機関



0°C以下の初期温度で測定した標準ガスの のTIC(採用した機関数7/70)



イオン検出法に関する解析

イオン検出法(トリクロロエチレン)

検出法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. SIM法	58	0.398	0.0552	13.9
2. マスクロマトグラム法	5	0.363	0.0731	20.2
3. SRM(MRM)	1	0.333	-	-
4. その他*	5	0.450	0.0692	15.1

*その他の検出法の内訳は、SIM/SCAN法:1機関、SCAN法:4機関だった。SIM/SCAN法と回答した機関が提出したイオンクロマトグラムからは、SIM法で定量したと推測できた。SCAN法と回答したうち測定対象物質別のクロマトグラムを添付していた2機関はマスクロマトグラム法であることが判明した。残りの2機関は、マスクロマトグラム法を採用したか、TICのピークを定量に用いたのかどうか不明。

定量イオンの質量に関する解析

参加機関が選定した定量イオンの質量

分析項目	m/z (%比率)	m/z (%比率)	m/z (%比率)	小数点の位まで入力した回答数/総回答数
1, 2-ジクロロエタン	62 (97%)	64 (1.4%)	54* (1.4%)	1/71
ベンゼン	78 (100%)			4/71
トルエン	91 (92.5%)	92 (3.0%)	65 (2.9%)	2/67
トリクロロエチレン	130 (90%)	95 (6.9%)	132 (2.8%)	4/72
ジクロロメタン	84 (79%)	49 (20%)	88 (1.4%)	1/71

*記入ミスと推測。

トルエンのEIフラグメントイオン $m/z=65$ 、 92 、ジクロロメタンのEIフラグメントイオン $m/z=88$ はフラグメントイオンの中でマイナーなイオンである。これらのイオンが選定された理由は、これら2種類の化合物が他の測定対象物質に比べてGC/MS に対して高感度かつ環境中で高濃度であるため、検出器の応答が飽和するのを避けたかったためと推測される。使用したMSの質量分解能の設定によっては、QMSであっても小数点第1位まで指定することで強度が高くなる。

標準ガスの調製方法に関する解析

(トルエン)

調製方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 容量比混合	13	6.15	0.755	12.3
2. 圧希釈	32	5.80	0.688	11.9
3. 流量比混合	4	4.87	0.838	17.2
4. 容量比混合と圧希釈	12	5.95	0.667	11.2
5. 流量比混合と圧希釈	5	4.84	1.07	22.1

- 水準1. と3. ;水準1. と4. 及び水準4. と5. の平均値の間で有意差
- 平均値が流量比混合を行った調製で小さかった。
- 室間CVについては、流量比混合を行った調製で大きい傾向があるが、有意差は認められなかった。

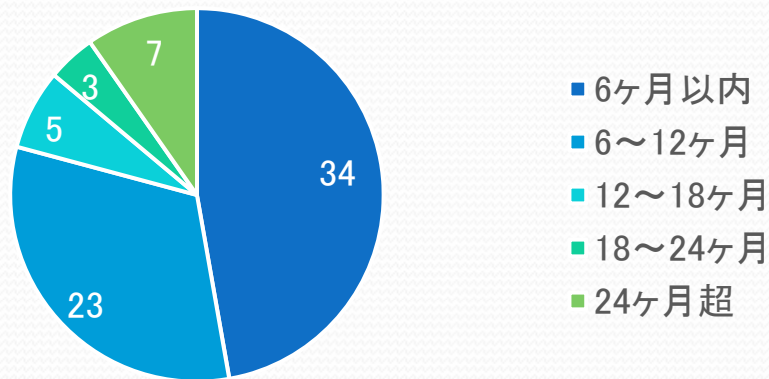
(1,2-ジクロロエタン)

方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 容量比混合	13	0.170	0.0233	13.7
2. 圧希釈	32	0.171	0.0274	16.0
3. 流量比混合	4	0.125	0.0294	23.5
4. 容量比混合と圧希釈	14	0.160	0.0178	11.1
5. 流量比混合と圧希釈	6	0.152	0.0298	19.6

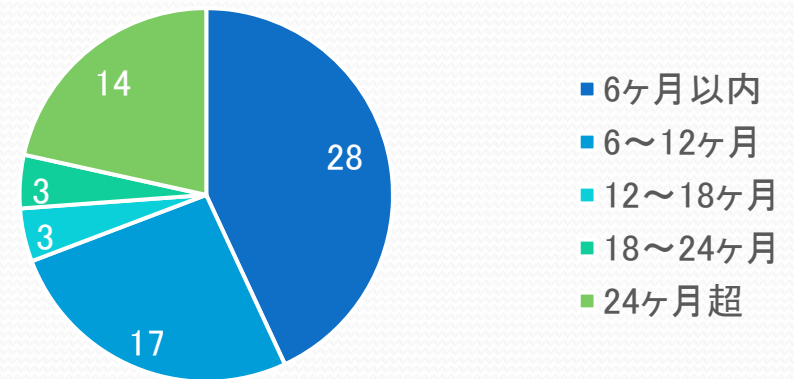
- 水準1. と3. , 水準2. と3. の平均値の間で有意差

標準ガス及び内標準ガスの調製に関する解析

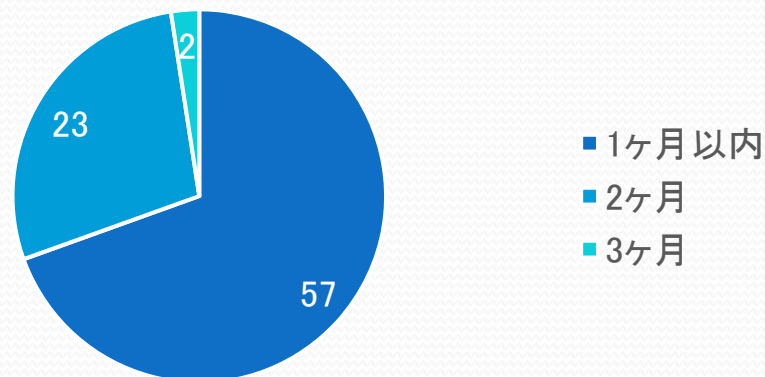
標準原ガス購入後経過時間(月)



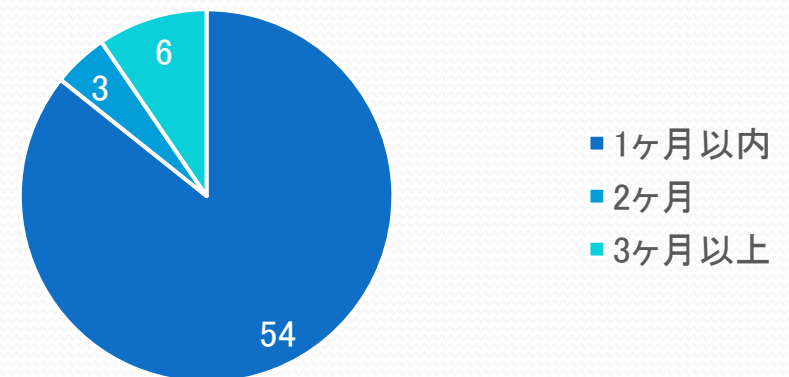
内標準原ガス購入後経過時間(月)



標準ガス調製後経過時間(月)



標準ガス調製後経過時間(月)



定量方法に関する解析

定量方法(1,2-ジクロロエタン)

定量方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 絶対検量線法	8	0.162	0.0335	20.7
2. 標準添加法	2	0.168	-	-
3. 内標準法	60	0.164	0.0267	16.3
4. その他	1	0.155	-	-

- 標準添加法と回答した2機関から提出された検量線を見る限りでは、内標準法を採用したと推察される。多成分同時分析では、実務上標準添加法を用いることは困難と思われる。
- 絶対検量線法に比べて内標準法の室間CVが低い傾向は、ベンゼンを除く3種の詳細項目で認められた
使用した内標準物質(1,2-ジクロロエタン)

	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. トルエン-d8	50*	0.165	0.0277	16.7
2. フルオロベンゼン	8*	0.151	0.0188	12.5
3. クロロベンゼン-d5	0	-	-	-
その他**	7	0.177	0.0254	14.4
使用しなかった(空欄)	6			

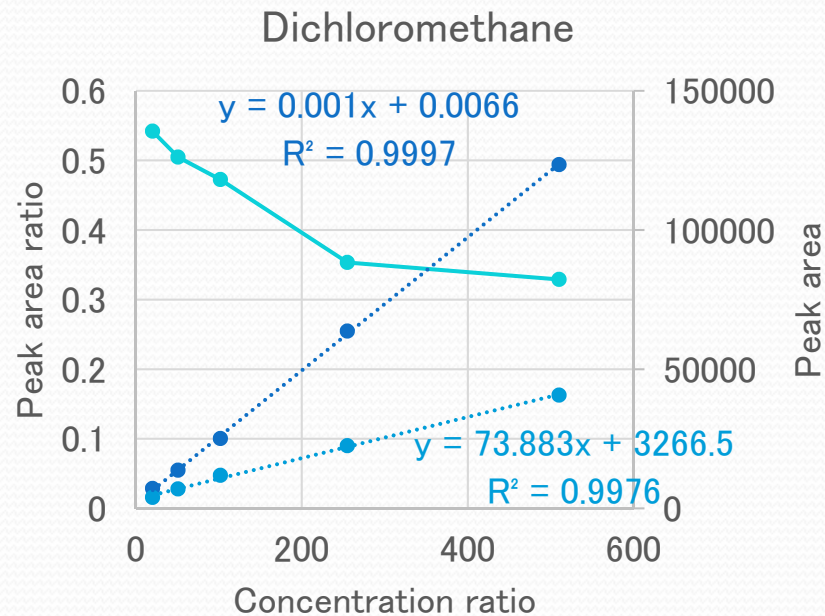
* 絶対検量線法を使用したと回答した機関で内標準物質名を回答した1機関を含む。このために上表の絶対検量線法を採用したと回答した機関数と使用しなかったと回答した機関数が一致しない。

** ISを使い分けた、混合ISと回答したため物質名を特定できなかった

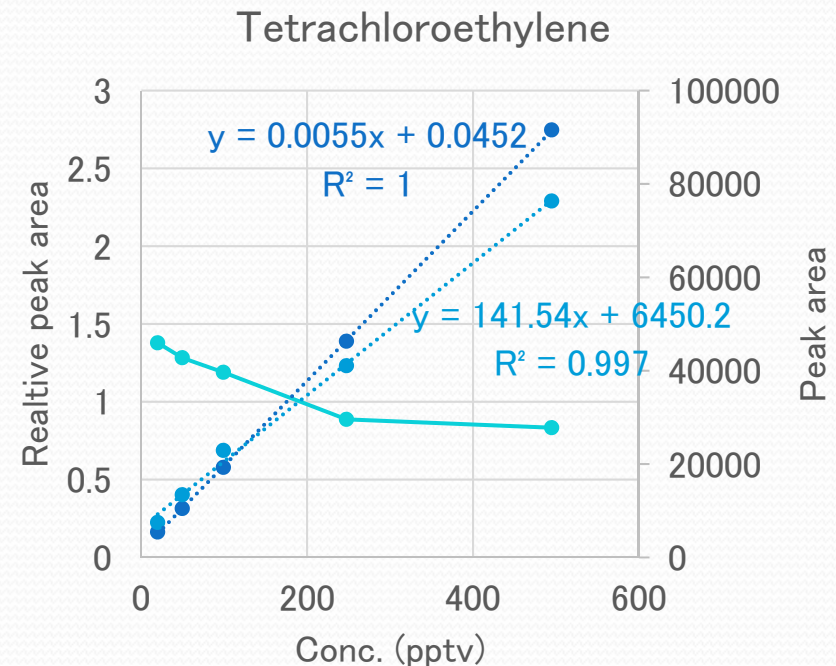
- トルエン-d8に比べてフルオロベンゼン用いた場合に平均値が低い傾向は他4種の詳細項目でも認められ、室間CVが低い傾向はベンゼンを除く他3種の詳細項目で認められた

絶対検量線と相対検量線の比較

- このデータを報告した機関では測定を繰り返すとIS(フルオロベンゼン、トルエン-d8)の強度が低下していた
- 下図の事例では、連続測定5回目で40%程度低下していた
- 内標準の種類を測定対象物質によって使い分けていた)
- 5回の測定の間の変化率は、フルオロベンゼン、トルエン-d8共に-40%だった
- 感度低下の原因としては、MSに導入された試料中の水分が測定成分のイオン化効率を低下させることが疑われている(イオン源を洗浄することによって感度が回復したという報告がある)
- 連続測定中に感度減少が発生した場合は、相対検量線を用いたほうが、検量線の直線性が良好になりやすい
- 一方の絶対検量線を使用するメリットは、経費削減、分析の省力化の他に、ブランクレベルの低減に効果をおげることができる



- Peak area ratio — Fluorobenzene
- Peak area



- Peak area
- Peak area ratio — Toluene-d8

要因別解析結果の一覧-2

分析項目	空試験と試料の指示値の比		試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比	
	平均	室間CV%	平均	室間CV%
1,2-ジクロロエタン	×	×	△ ²	△ ²
ベンゼン	×	×	×	×
トルエン	×	×	○ ³	×
トリクロロエチレン	×	×	×	×
ジクロロメタン	△ ¹	×	○	×

1: 0.1未満の方が設定値により近い値であった

2: 指示値の比が大きくなるのに従い平均値が小さくなり、室間CV%が小さくなる傾向が見られたが、有意差はなかった

3: 2:0.30以上1.0未満と1.0以上の間で平均値に有意な差が見られた

試料と空試験の指示値の比に関する解析

ジクロロメタン

指示値の比 空試験/試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 0.1未満	63	1.82	0.232	12.8
2. 0.1以上0.3未満	1	2.37	-	-
3. 0.3以上1未満	-	-	-	-
4. 1以上	-	-	-	-

- 0.1未満の方が設定値 $1.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ により近い値であった。

試料と標準ガスの指示値の比に関する解析

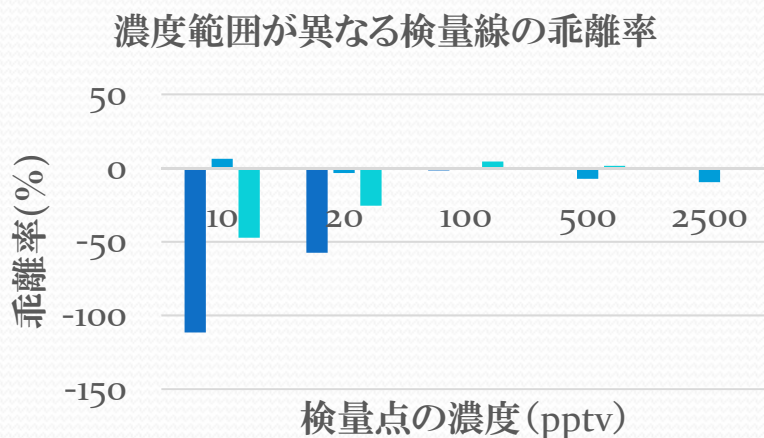
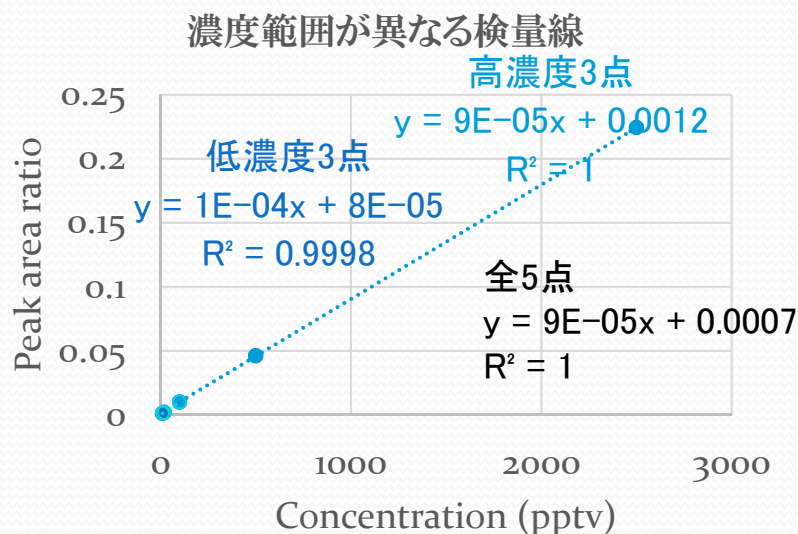
1,2-ジクロロエタン

指示値の比 試料/最高濃度標準ガス	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1. 0.1未満	41	0.164	0.0298	18.2
2. 0.1以上0.3未満	13	0.164	0.0278	16.9
3. 0.3以上1未満	12	0.158	0.0145	9.1
4. 1以上	0	-	-	-

1,2-ジクロロエタン

指示値の比 試料/最小濃度標準ガス	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%
1未満	5	0.175	0.0413	23.6
1以上2未満	22	0.156	0.0295	19.0
2以上10未満	28	0.168	0.0220	13.1
10以上100未満	5	0.164	0.0230	14.0
100以上	3	0.138	0.0286	20.8

検量濃度幅と乖離率の関係



■ 高濃度3点 ■ 低濃度3点 ■ 全濃度5点

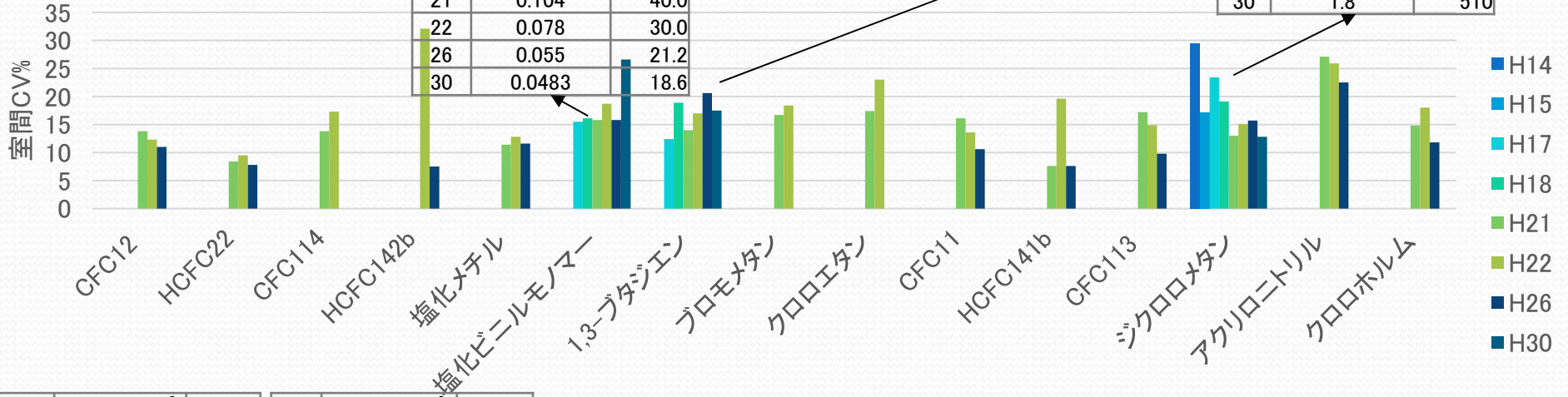
- 左記の検量線データを報告した機関は、5段階の標準ガスを測定し、上位3点と下位3点(100pptvが重複)の検量線を作成していた
- もし全5点の検量線を使った場合、得られる検量線の r^2 値は1になるが、10pptv、20pptvでの乖離率は、それぞれ-47%、-26%になる
- 予測されるように、高濃度3点の測定結果を使って作成した検量線では、低濃度域の乖離率はさらに大きくなる
- 当該参加機関が採用した2本の検量線の使い分けすることで、各検量点の乖離率は最大で10pptvでの-6.2%となり、定量値の確度を確保できる
- ただし、検量点の数がそれぞれ3点になるので、検量線の直線性についての裏付けが十分かどうか、直線性については5点の検量線について検討することで代用できるかどうかは、議論を詰める必要がある

空間CV%の推移

年度	濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(pptv)
17	0.268	119.1
18	0.218	96.9
21	0.248	110.2
22	0.113	50.2
26	0.164	72.9
30	0.147	65.3

年度	濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(pptv)
15	63.2	1790
17	1.54	436
18	1.05	297
21	1.34	379
22	2.12	600
26	1.41	399
30	1.8	510

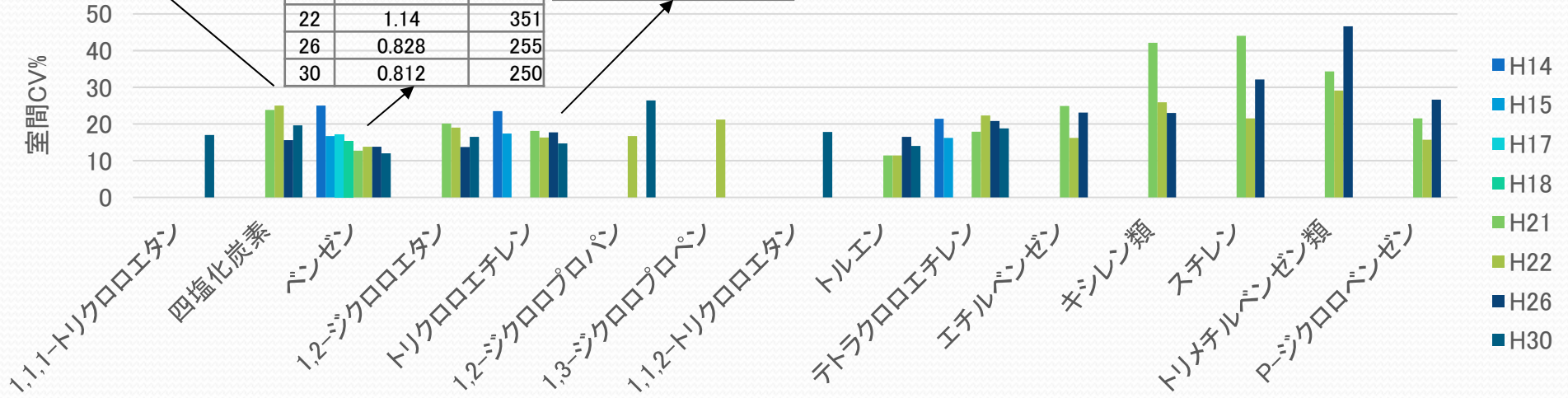
年度	濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(pptv)
17	0.143	55.0
18	0.19	73.1
21	0.104	40.0
22	0.078	30.0
26	0.055	21.2
30	0.0483	18.6



年度	濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(pptv)
21	0.64	100.0
22	0.321	50.2
26	0.39	61.0
30	0.599	93.6

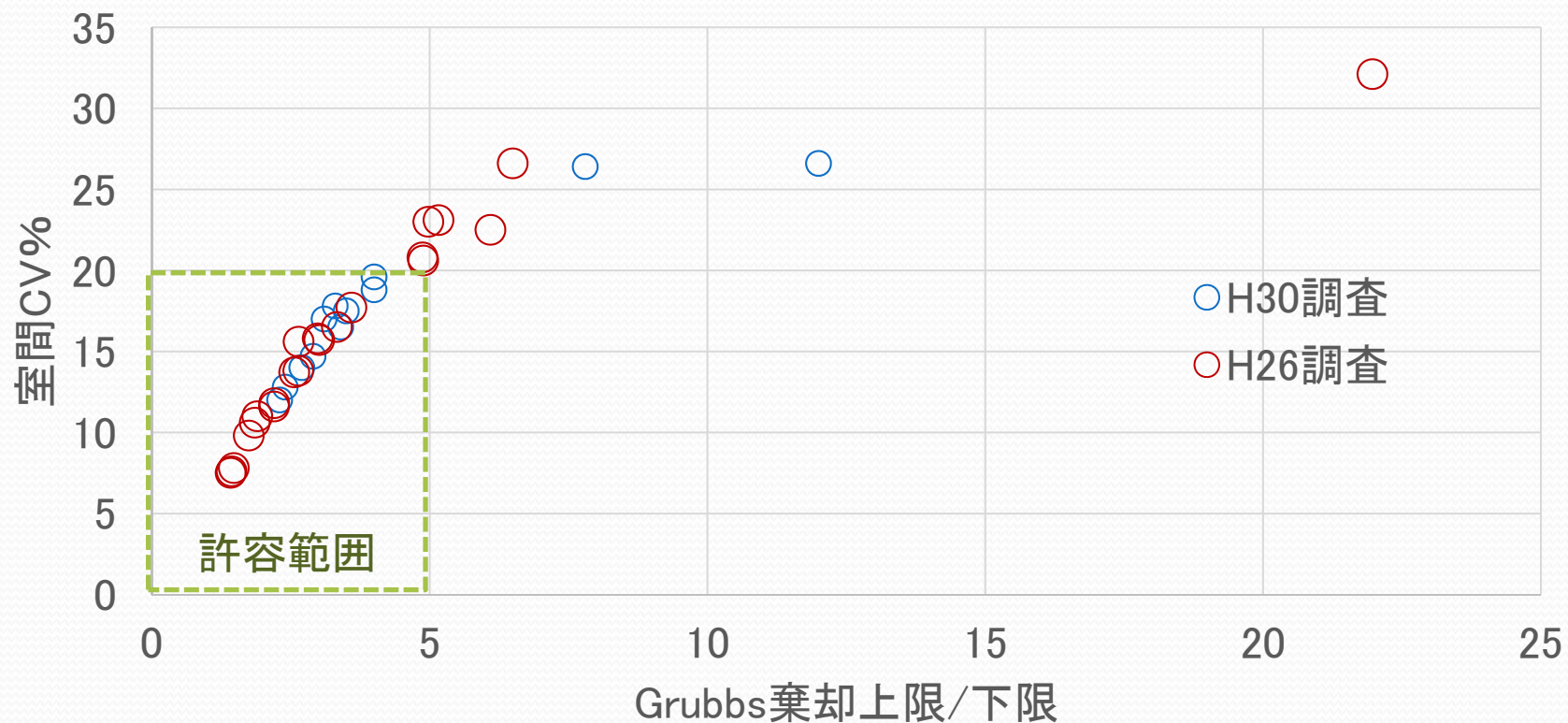
年度	濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(pptv)
14	41.6	12800
15	1.00	308
17	0.783	241
18	1.11	342
21	1.79	551
22	1.14	351
26	0.828	255
30	0.812	250

年度	濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(pptv)
22	0.141	30.0
30	0.0471	10.0



統一分析精度管理調査で得た空間CV%の活用

検定棄却上限と下限の比と空間CV%の関係



今後の課題

- これまでの調査において室間CV%が20%以上だった物質について、室間CVを大きくする要因を特定することができるように調査票を改良して再調査
- キャニスターからの回収率が低くなりやすい高沸点化合物(例えばトリクロロベンゼンやヘキサクロロブタジエン)の分析精度調査
- 水分の影響で測定結果が変動しやすいことが知られている塩化アリル(3-クロロ-1-プロペン)の分析精度調査
- 標準ガス調製や試料の希釈に使用可能な自動希釈装置が販売されるようになったので、その効果を確認できるように調査票の内容を変更して調査

多成分同時分析法
の改善・分析技能に
つながる情報の提供