

平成14年度環境測定分析統一精度 管理調査結果説明会

模擬大気試料
(揮発性有機物質の分析)

平成15年7月18日 福岡

平成15年7月23日 東京

平成15年7月29日 大阪

大気試料（揮発性有機物質分析用）



- ・ 高等精度管理調査

原則として1回の測定

- ・ 分析対象項目と調製濃度

揮発性有機物質

ベンゼン : 12.8ppb (41.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

トリクロロエチレン : 22.2ppb (121 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

テトラクロロエチレン : 25.4ppb (175 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ジクロロメタン : 17.9ppb (63.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

- ・ 共通試料3

窒素ベースのガス

分析対象項目が安定である濃度として調製（5～10ppb以上）

塩化ビニル、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタン各10ppb程度を含めて調製

分析方法（推奨方法）

- ・ 大気環境基準告示に定める方法
「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)
に定める「容器（キャニスター）採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」
- ・ 共通試料3（大気試料）に関する分析方法の概要

分析方法	揮発性有機物質
容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法	
捕集管採取(固体吸着)-ガスクロマトグラフ質量分析法	*
容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ法(FID)	* (ベンゼン)
捕集管採取(固体吸着)-ガスクロマトグラフ法(ECD)	* (トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン)

注1) : 大気環境基準告示
注3) * : 今年度の調査では適用しない。

分析方法（推奨方法）

< 容器（キャニスター）採取-GC / MS法 >

洗淨済みの減圧した試料採取容器を準備 6リットルキャニスター

13Pa以下に減圧、ブランク値の測定

試料採取（試料ガスの充てん） 調査実施者が充てん

水 100 μ l 添加、充てん圧力は大気圧

試料は加圧状態で保存、希釈倍率を算出

試料の適量（希釈試料の適量）

濃縮部に濃縮

検量線作成時と同量の内標準ガスの一定量を濃縮部に一緒に濃縮する

回答数等

外れ値等により棄却した回答数（大気試料）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D等	Grubbs	計	
ベンゼン	102	0	3	3	2.9(2.9)
トリクロエレン	103	0	4	4	3.9(3.9)
テトラクロエレン	102	0	6	6	5.9(5.9)
ジクロメタン	101	0	1	1	1.0(1.0)

注1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

注2) () 内は統計的外れ値 (Grubbsの方法による外れ値) の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値、調製濃度

棄却限界値（大気試料）

分析項目	Grubbsの方法		（参考） 外れ値棄却 後の平均値	（参考） 調製濃度 (設定値)
	下限値	上限値		
ベンゼン	6.69	79.3	43.0	41.6
トリクロロエレン	24.5	212	119	121
テトラクロロエレン	51.7	318	185	175
ジクロロメタン	0.0885	138	69.2	63.2

注) 単位は「 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 」である。

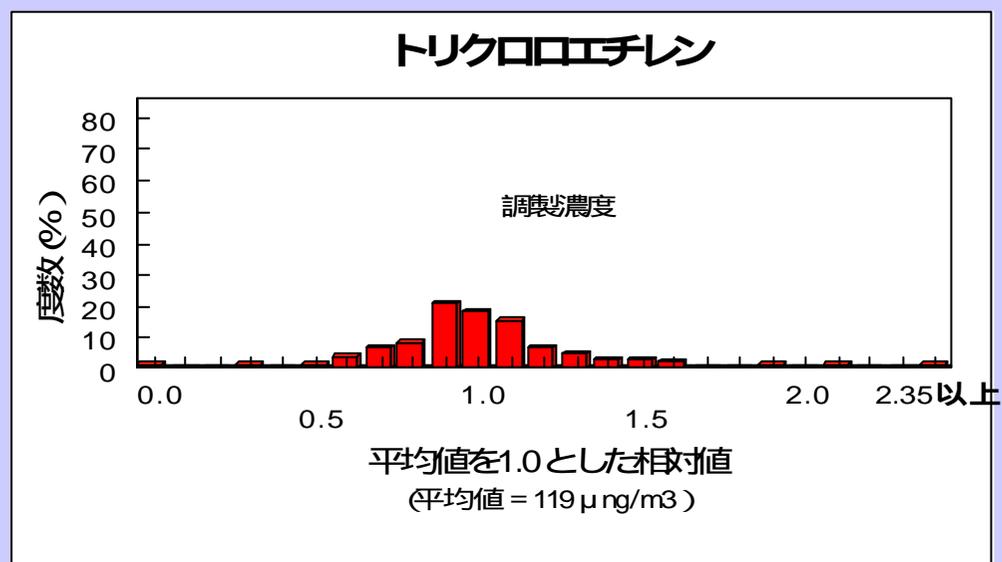
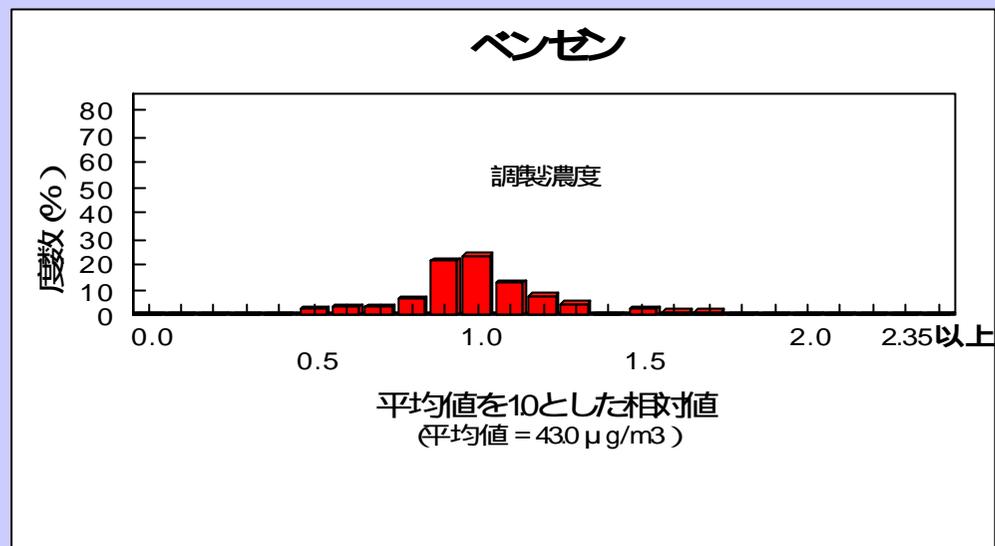
室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等（大気試料）

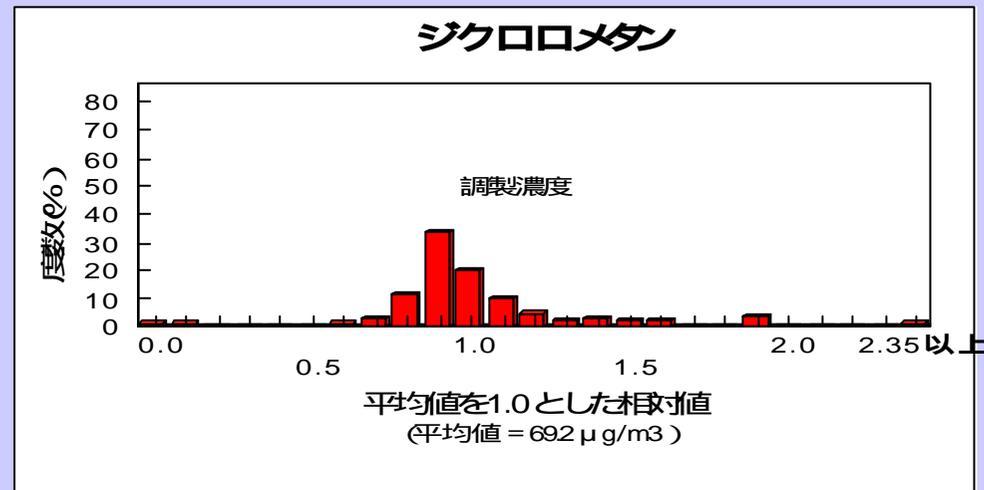
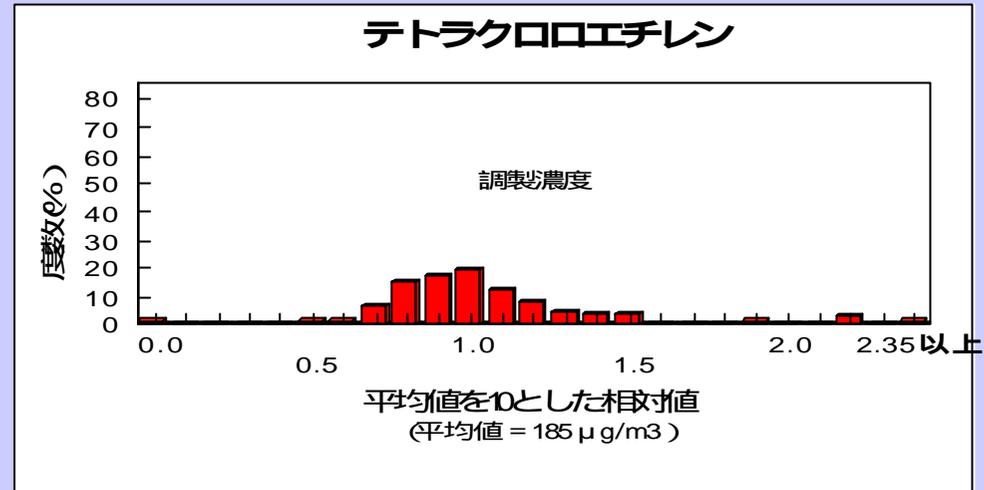
分析項目	棄却 *	回答 数	平均値	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %			
ベンゼン	前	102	43.9	14.7	33.6	0.112	123	41.6
	後	99	43.0	10.8	25.0	12.3	75.0	
トリクロロエレン	前	103	122	41.1	33.7	0.383	357	121
	後	99	119	27.8	23.5	40.0	194	
テトラクロロエレン	前	102	196	73.4	37.5	0.609	637	175
	後	96	185	39.6	21.4	95.5	280	
ジクロロメタン	前	101	70.7	25.4	35.9	0.247	222	63.2
	後	100	69.2	20.4	29.5	0.247	134	

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 (揮発性有機物質)



ヒストグラム（揮発性有機物質）



分析方法別回答数（揮発性有機物質）

分析方法	回答数	棄却された回答数		
		N D等	Grubbs	計
(ベンゼン)				
1. GC / MS	102	0	3	3
2. その他	0	0	0	0
(トリクロロエチレン)				
1. GC / MS	103	0	4	4
2. その他	0	0	0	0
(テトラクロロエチレン)				
1. GC / MS	102	0	6	6
2. その他	0	0	0	0
(ジクロロメタン)				
1. GC / MS	101	0	1	1
2. その他	0	0	0	0

棄却機関のデータ(1)

棄却機関のデータ										
ベンゼン										
			設定値に対					検量線範囲		
機関名	設定値	分析結果	する割合 (%)	測定回数	試料量	内標準	検出限界	空試験値 (%)	下値	上値
2	41.6	123	296	1	0.04	Hレエン-d8	0.0059	1.17	0.14	11.1
3		91.7	220	4	0.02	Hレエン-d8	0.086	2.94	0.06	2.79
6		0.112	0.269	1	0.05	クロロベンゼン	0.0086	0	0.13	2.55
トリクロロエチレン										
			設定値に対					検量線範囲		
機関名	設定値	分析結果	する割合 (%)	測定回数	試料量	内標準	検出限界	空試験値 (%)	下値	上値
1	121	223	184		0.4	フルオロベンゼン	0.01	0	0.1	14.1
2		357	295	1	0.04	Hレエン-d8	0.012	0	0.24	18.8
5		245	202	2	0.5	Hレエン-d8	0.02	0	0.03	2.7
6		0.383	0.317	1	0.05	クロロベンゼン	0.0079	0	0.24	4.29

棄却機関のデータ(2)

テトラクロロエチレン										
機関名	設定値	分析結果	設定値に対		試料量	内標準	検出限界	空試験値 (%)	検量線範囲	
			する割合 (%)	測定回数					下値	上値
1	175	400	229		0.4	フルオロベンゼン	0.01	0	0.1	17.8
2		637	364	1	0.04	トレン-d8	0.033	0	0.296	23.7
3		409	234	4	0.02	トレン-d8	0.178	0.603	0.0939	4.69
4		346	198	3	0.5	トレン-d8	0	0	1.48	29.6
5		400	229	2	0.5	トレン-d8	0.02	0	0.0338	3.39
6		0.609	0.348	1	0.05	クロロベンゼン	0.0099	0	0.271	4.42
ジクロロメタン										
機関名	設定値	分析結果	設定値に対		試料量	内標準	検出限界	空試験値 (%)	検量線範囲	
			する割合 (%)	測定回数					下値	上値
2	63.2	222	351	1	0.04	トレン-d8	0.023	0	0.152	12.1

はずれ値の原因は？

機関	棄却項目	コメント	外れ値の原因	改善点
1	トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、	添付データなし	自動調整器による標準調製 (検量線作成) に問題があると推測する。手調製に比較して小さい値と確認する。	手調製による検量線作成し、自動調整器の校正を行う。他の要因も検討する。
2	ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン	検量線の範囲内とするために、濃縮量40mlとする。通常分析の2倍濃度の標準液を調製し、注入量を2倍として分析した。	標準ガスを希釈する際のマスフローコントローラーが不調であり、作成したガス (2ppm) が低濃度となる。	標準ガスを作成するときは、フローメーター等を用いて流量のチェックを行う。
3	ベンゼン、テトラクロロエチレン	試料を高純度窒素で1.78倍に加圧希釈し、これを400ml濃縮して、未知濃度のチェックをした。濃度が高かったため、20ml希釈した操作。ブランクは特に問題はなかった。	高濃度のために20ml取ったが、既知濃度のガス20ml測定で約2倍の値となることがわかる。	高濃度は試料を希釈し、通常の160~800mlとする。
4	テトラクロロエチレン	試料を希釈してから濃縮を行った。	高濃度試料を分析したことがなかった。	高濃度試料について、検量線作成及び試料調整法を検討する。
5	トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、	試料の濃度が高すぎたため希釈した。	回答なし	回答なし
6	ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン	なし	計算間違いをする。	計算、解析等の確認を行う。

要因別の解析（揮発性有機物質）

外れ値等を棄却後の解析

- ・ 分析機関区分
- ・ 分析機関の国際的な認証の取得
- ・ 分析者の経験度：昨年度分析を行った試料数
分析業務経験年数
- ・ 分析に要した日数
- ・ 室内測定精度（CV%）
- ・ 室内測定回数
- ・ 分析方法
- ・ 試料量
- ・ 濃縮部の種類
- ・ **パージガスの種類**
- ・ 空試験と試料の指示値の比
- ・ **分析方法別の定量方法**
- ・ 測定質量数
- ・ 装置の型式
- ・ イオン検出法
- ・ **標準原ガスの調製**

パージガスの種類に関する解析（揮発性有機物質）

外れ値等を棄却後の解析

（ベンゼン）

パージガス	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D.	CV %
1.窒素	20	47.3	10.6	22.4
2.ヘリウム	74	41.4	9.91	23.9
3.その他	2	55.1	-	-

注) 偏り(平均値の差): 1と2
(トリクロロエチレン)

1.窒素	19	128	24.2	18.9
2.ヘリウム	75	115	27.8	24.1
3.その他	2	151	-	-

注) 偏り(平均値の差): 1と2
(テトラクロロエチレン)

1.窒素	18	192	36.1	18.8
2.ヘリウム	74	184	40.6	22.1
3.その他	1	174	-	-

（ジクロロメタン）

1.窒素	22	71.6	32.3	45.1
2.ヘリウム	73	67.7	14.1	20.8
3.その他	2	94.5	-	-

注) 偏り(平均値の差): 1と2

分析方法別の定量方法に関する解析（揮発性有機物質）

外れ値等を棄却後の解析

（ベンゼン）

定量方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D.	CV %
GC / MS				
1. 絶対検量線	17	43.4	13.1	30.1
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	80	42.8	10.2	23.8

（トリクロロエチレン）

1. 絶対検量線	17	113	32.6	28.8
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	80	119	26.9	22.6

（テトラクロロエチレン）

1. 絶対検量線	16	183	44.4	24.2
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	78	185	38.7	21.0

（ジクロロメタン）

1. 絶対検量線	16	69.3	13.6	19.7
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	82	69.1	21.7	31.3

注) 精度の違い: 1と2

標準ガスの種類に関する解析（揮発性有機物質）

外れ値等を棄却後の解析

（ベンゼン）

標準原ガス	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D.	CV %
1.購入	92	42.9	11.0	25.6
2.自作	5	41.7	2.69	6.4

注) 精度の違い: 1と2

（トリクロロエチレン）

1.購入	92	118	28.2	24.0
2.自作	5	124	22.0	17.7

（テトラクロロエチレン）

1.購入	89	184	39.8	21.6
2.自作	5	185	37.9	20.6

（ジクロロメタン）

1.購入	93	69.0	21.0	30.4
2.自作	5	67.7	11.9	17.6

高度解析（ジクロロメタン）

ジクロロメタンのGC/M S法に適用

ただし、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンのいずれかの分析結果が外れ値である回答は除く（4項目は同じ分析方法である）。

1) 極端な分析結果（外れ値等）の原因解析

- ・ 分析結果が大きくなる傾向
 - 「試料の希釈を行わなかった」
 - 「試料の希釈を行わなかった」 & 「試料量0.06リットル以下」
 - 「試料の希釈を行った」 & 「試料量0.4リットル以下」

2) システムティックな誤差要因解析の概要

- ・ 分析結果が大きくなる傾向
 - 「試料の希釈を行わなかった」
- ・ 分析結果は小さくなる傾向
 - 「試料の希釈を行った」 & 「試料と検量線の最高濃度の指示値の比が0.493以上0.662未満」

3) ばらつきの発生原因解析の概要

- ・ ばらつきが大きくなる要因
 - 「内標準物質の種類（トルエンd₈）」
 - 「パージガス（He）」 & 「内標準物質の種類（トルエンd₈）」
 - 「パージガス（He）」 & 「試料の希釈の有無（有）」
 - 「パージガス（He）」 & 「試料量（0.2以上0.4リットル未満）」
- ・ 「パージガス（He）」単独では、ばらつきが小さくなる要因

過去の結果との比較（揮発性有機物質）

年度	方法	項目	棄却後の 平均値	設定値に対 する割合(%)	棄却後の室間 のばらつき (%)
9	捕集管採取 (固体吸着) *	ベンゼン	0.000856mg	95.1	30.1
		トリクロロエチレン	0.00299 mg	103.1	21.3
		テトラクロロエチレン	0.00325 mg	101.6	20.0
14	容器採取 (キャニスター採取) **	ベンゼン	43.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	103.4	25.0
		トリクロロエチレン	119 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	98.3	23.5
		テトラクロロエチレン	185 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	105.7	21.4
		ジクロロメタン	69.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	109.5	29.5

(注)*：環境基準値の1/10程度の大気を0.1リットル/分で24時間捕集した量に相当活性炭へ吸着させた量（mg）を測定（溶媒抽出法）

**：ベンゼンは環境基準値の10倍程度、他は環境基準値程度窒素ベースの模擬大気中の濃度を測定

代表的な分析実施上の留意点等（揮発性有機物質）

「試験溶液の調製について」

- ・ 試料濃度が高い
試料量の減少
希釈操作の実施

「測定方法について」

- ・ 測定工程の試料による汚染
- ・ 試料濃度が高い
- ・ スキャン定量
- ・ MSの感度を低くする

「空試験値を低くするために注意した点について」

- ・ 日常は環境レベルの分析を実施
- ・ ベンゼンの環境基準は $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、それにあわせて機器調整。今回の試料は高濃度すぎであり、実際分析には不適切
- ・ 精度管理用試料の濃度が普段測定している環境大気濃度よりかなり高濃度のため、通常分析を行う検量線では定量不可
- ・ 高濃度であり、また実際の環境試料よりはるかに高いレベルのものであったため、分析ラインの一部または全体を汚染
- ・ 一般環境濃度の数百倍の物質があり、キャニスターが汚染され、今後の測定に使用不可

棄却機関と棄却項目

棄却値				
機関コード	ベンゼン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	ジクロロメタン
1	66.8	223	400	100
2	123	357	637	222
3	91.7	161	409	133
4	75	179	346	134
5	71.6	245	400	131
6	0.112	0.383	0.609	0.247

棄却値を除いた平均値等					
物質名	回答数	平均値	SD	CV%	設定値に対する割合%
ベンゼン	99	43.0	10.7	24.9	103
トリクロロエチレン	99	119	27.7	23.4	98.3
テトラクロロエチレン	96	185	39.3	21.3	106
ジクロロメタン	100	70.2	19.7	28.0	111
棄却機関を除いた平均値等					
物質名	回答数	平均値	SD	CV%	設定値に対する割合%
ベンゼン	96	42.1	9.60	22.8	101
トリクロロエチレン	97	117	26.9	22.9	96.7
テトラクロロエチレン	96	185	39.3	21.3	106
ジクロロメタン	95	68.6	14.7	21.4	109