

平成15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

(揮発性有機化合物の分析)

平成16年7月14日	仙台
平成16年7月20日	東京
平成16年7月26日	大阪
平成16年8月 4日	岡山
平成16年8月 9日	福岡

試料

- ・高等精度管理調査

- ・分析対象項目と調製濃度

 - 揮発性有機化合物

 - ベンゼン : 0.308ppb(1.00 μ g/m³)

 - トリクロロエチレン : 0.220ppb(1.20 μ g/m³)

 - テトラクロロエチレン : 0.272ppb(1.88 μ g/m³)

 - ジクロロメタン : 0.435ppb(1.54 μ g/m³)

- ・共通試料2

 - 人工空気(窒素と酸素)ベースのガス

 - 分析対象項目の安定性が確認された濃度として調製(0.2ppb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0.2ppb程度を含めて調製

追跡調査

大気試料の比較

揮発性有機化合物	15年度調製濃度	14年度調製濃度	環境基準 *	目標定量下限値
ベンゼン	1.00 (μg/m ³)	44.6 (μg/m ³)	0.003(mg/m ³)	0.3 (μg/m ³)
トリクロロエチレン	1.20	130	0.2	20
テトラクロロエチレン	1.88	188	0.2	20
ジクロロメタン	1.54	67.9	0.15	2

* 環告四 1年平均値が基準値以下

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2(大気試料)に関する分析方法の概要

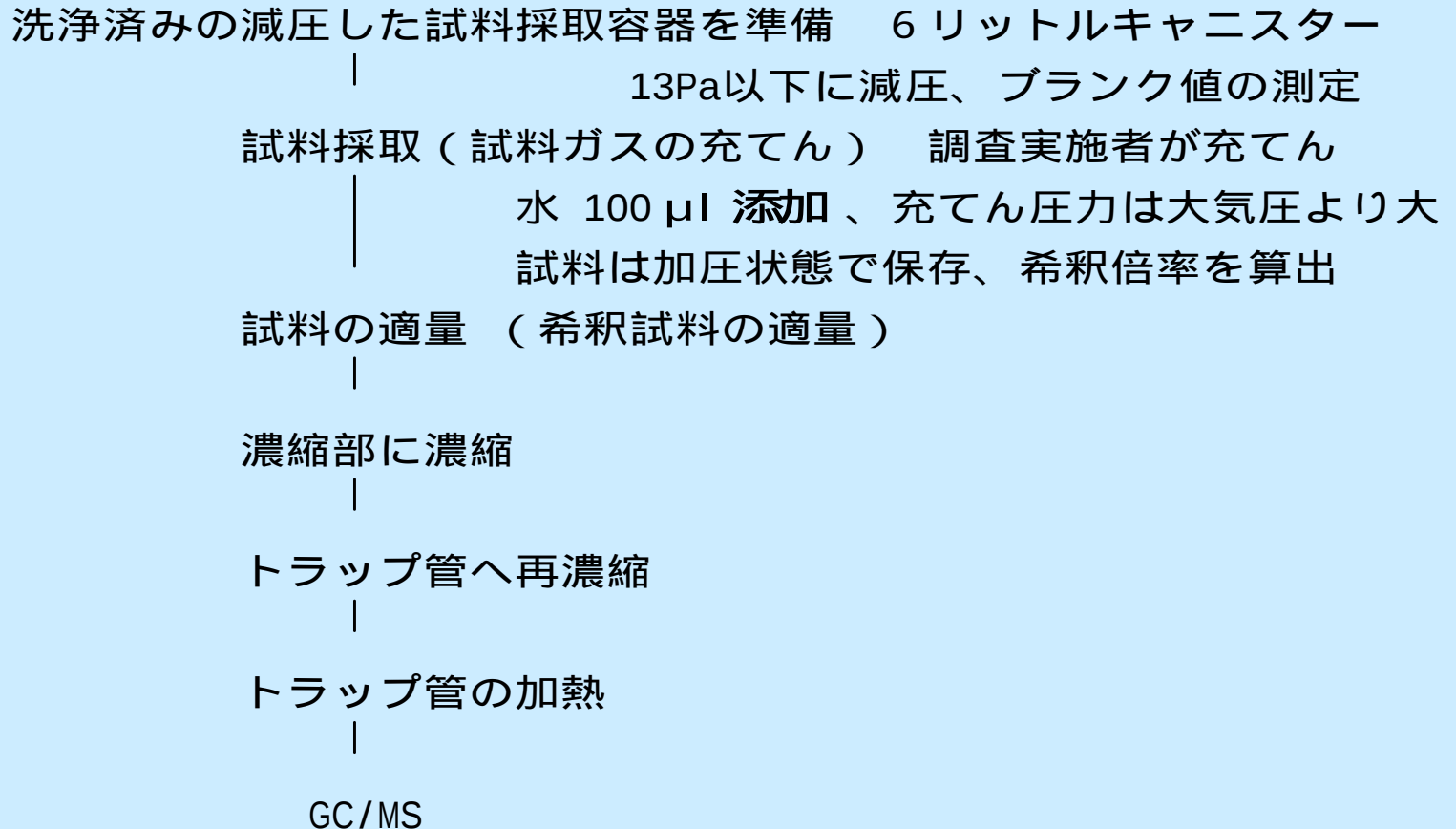
分析方法	揮発性有機化合物
容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法	○
捕集管採取(固体吸着)-ガスクロマトグラフ質量分析法	○ *
容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ法(FID)	○ * (ベンゼン)
捕集管採取(固体吸着)-ガスクロマトグラフ法(ECD)	○ * (トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン)

注1) ○ : 大気環境基準告示

注2) * : 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 >



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	109	0	1	1	0.9(0.9)
トリクロエレン	109	0	0	0	0.0(0.0)
テトラクロエレン	110	0	0	0	0.0(0.0)
ジクロメタン	107	0	1	1	0.9(0.9)

注 1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 1 0 0。

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	0.443	1.61	1.02	1.00
トリクロロエチレン	0.462	1.79	1.13	1.20
テトラクロロエチレン	0.840	2.91	1.88	1.88
ジクロロメタン	0.650	2.46	1.56	1.54

注）単位は「 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 」である。

室間精度等

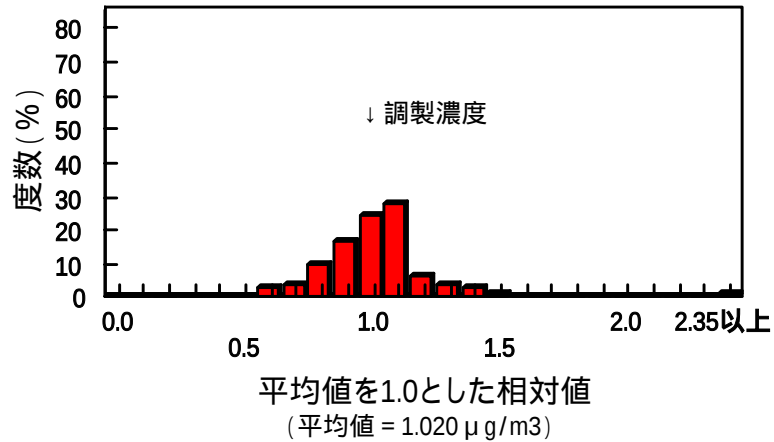
外れ値棄却前後の平均値及び精度等（大気試料）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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	前後	109	1.04	0.218	21.0	0.602	2.45	1.00
		108	1.02	0.171	16.7	0.602	1.50	
トリクロロエ レン	前後	109	1.13	0.196	17.4	0.628	1.73	1.20
		109	1.13	0.196	17.4	0.628	1.73	
テトラクロロエ レン	前後	110	1.88	0.304	16.2	1.01	2.52	1.88
		110	1.88	0.304	16.2	1.01	2.52	
ジクロロメタン	前後	107	1.57	0.312	19.8	0.881	3.24	1.54
		106	1.56	0.267	17.1	0.881	2.35	

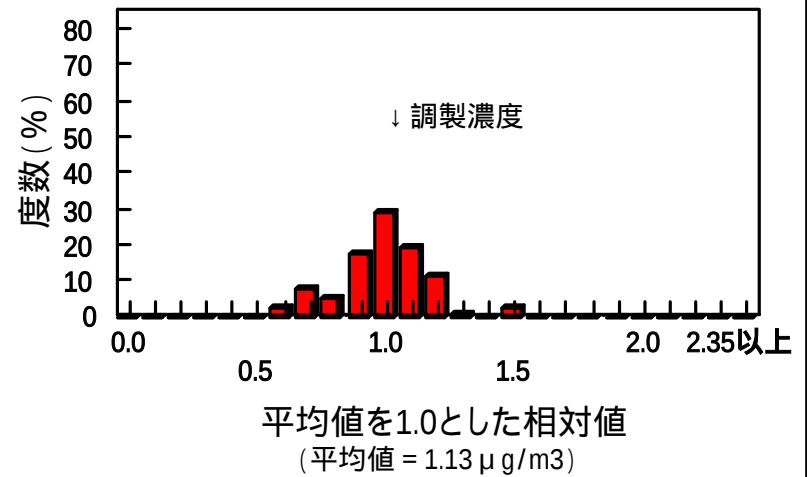
注) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

ヒストグラム

ベンゼン

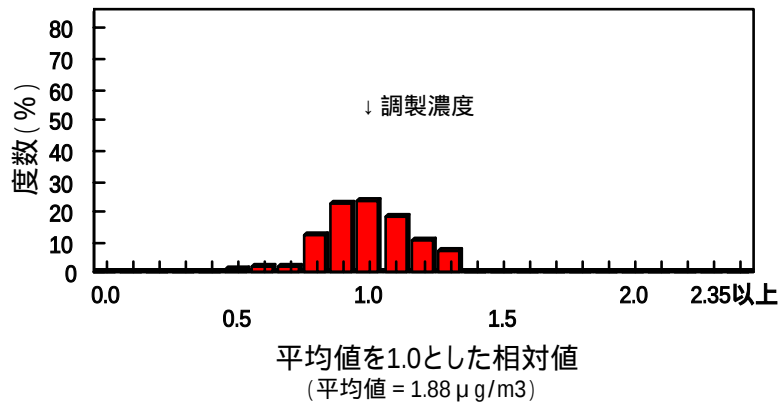


トリクロロエチレン

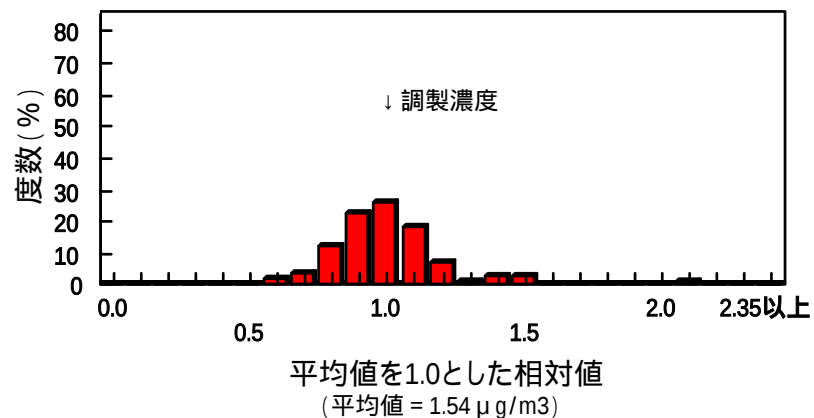


ヒストグラム

テトラクロロエチレン



ジクロロメタン



分析方法別回答数

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. G C / M S 2. その他	109 0	0 0	1 0	1 0
(トリクロロエチレン) 1. G C / M S 2. その他	109 0	0 0	0 0	0 0
(テトラクロロエチレン) 1. G C / M S 2. その他	110 0	0 0	0 0	0 0
(ジクロロメタン) 1. G C / M S 2. その他	107 0	0 0	1 0	1 0

外れ値の原因

1 機関の結果

トリクロロエチレンは設定値の68.3%

テトラクロロエチレンは設定値の79.8%

ベンゼンは設定値の2.45倍 → 外れ値

ジクロロメタンは設定値の2.10倍 → 外れ値

ベンゼン、ジクロロメタンが外れ値となった原因

希釈操作やGC/MS測定等の4物質の共通過程ではない

検量線作成等の個々の過程に原因があると考えられる

添付された検量線から、

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは相関係数1.00

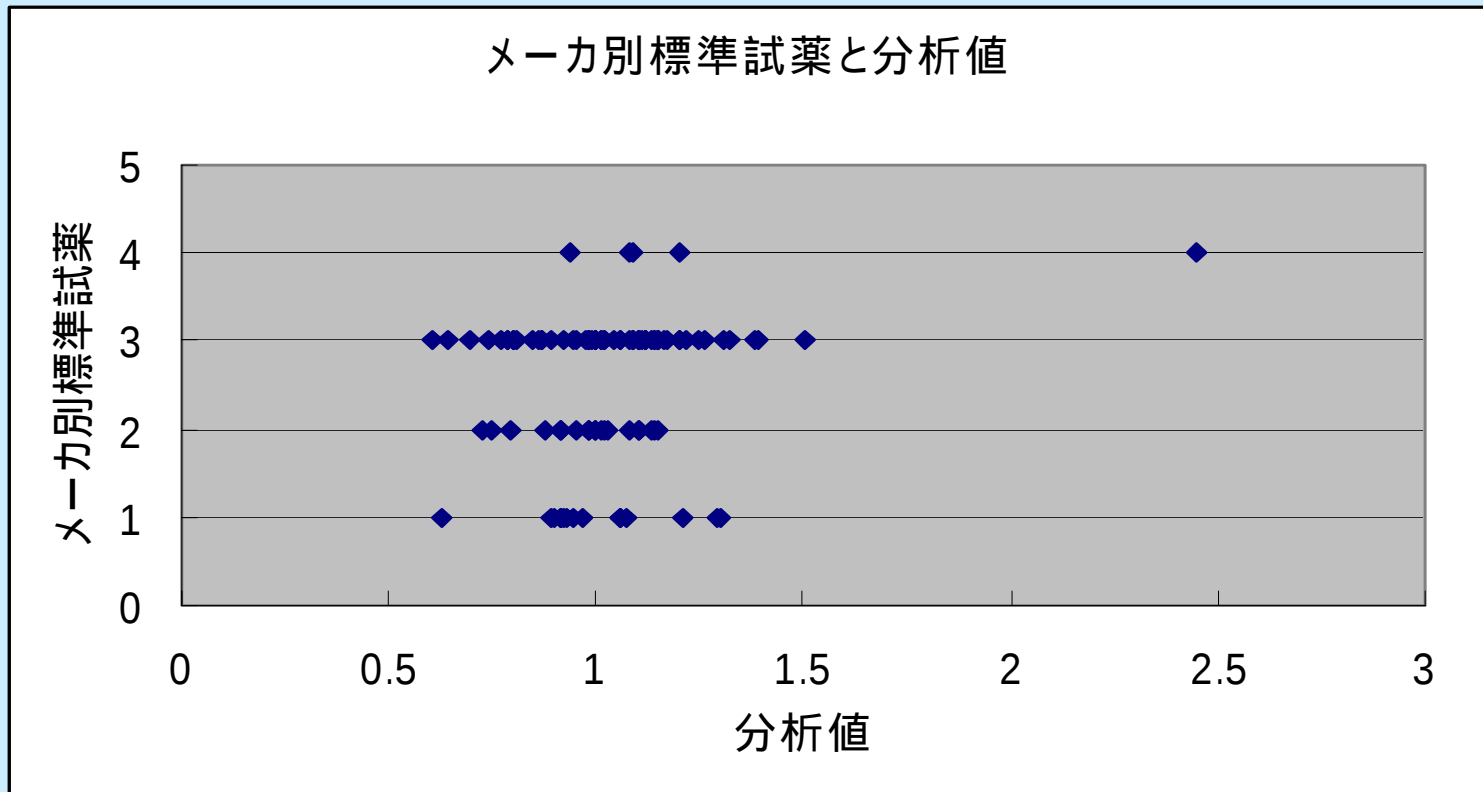
ベンゼンは0.989、ジクロロメタンは0.996 → 相関係数が良くない

検量線の7点のうち濃度の高い方の2点が大きく外れている

検量点の取り方が濃度の低い方に偏っている

標準ガス

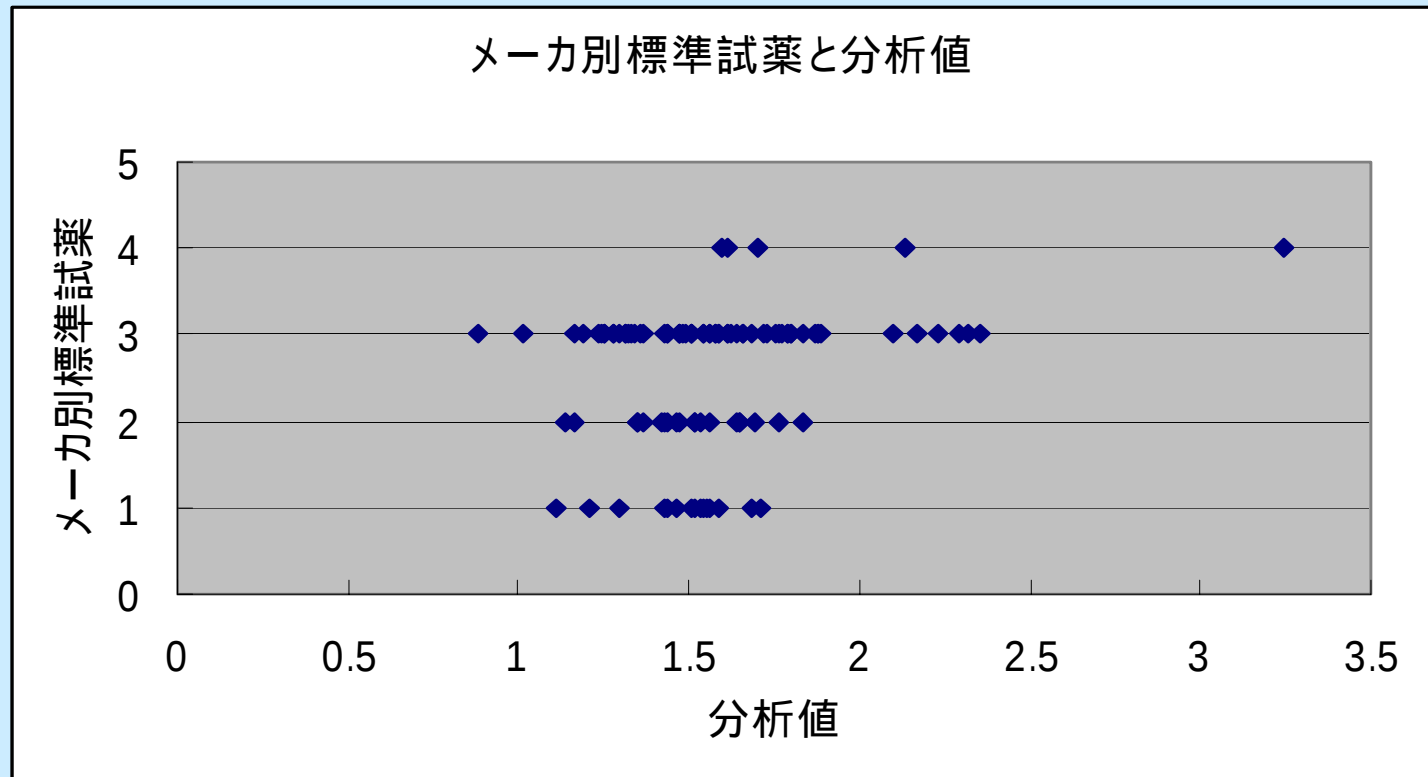
メーカー別標準と測定値(ベンゼン)



4: その他のメーカー (3社)

標準ガス

メーカー別標準と測定値(ジクロロメタン)



4: その他のメーカー (3社)

要因別の解析

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響のあった要因

- ・分析機関区分
- ・分析機関の国際的な認証等の取得
- ・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
- ・室内測定回数
- ・*試料量*
- ・濃縮部の種類
- ・GC / MS装置の型式
- ・GC / MSイオン検出法
- ・*分析方法別の定量方法*
- ・標準原ガスの調製
- ・測定質量数
- ・*空試験と試料の指示値の比*
- ・試料採取容器(キャニスター)の減圧状況
- ・*室内測定精度(CV%)*
- ・分析方法
- ・試料の希釈操作(希釈倍率)
- ・パージガスの種類

室内測定精度に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

(ベンゼン)

C V (%)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. 2未満	24	1.08	0.168	15.4
2. 2以上 5未満	9	1.06	0.101	9.6
3. 5以上10未満	4	1.14	0.135	11.9
4. 10以上	1	1.11	-	-

(トリクロロエチレン)

1. 2未満	24	1.15	0.176	15.2
2. 2以上 5未満	9	1.23	0.300	24.5
3. 5以上10未満	3	1.02	0.259	25.4
4. 10以上	2	1.18	-	-

注) 精度の違い: 1と2

室内測定精度に関する解析

外れ値等を棄却後の解析
(テトラクロロエチレン)

C V (%)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. 2未満	26	1.92	0.261	13.6
2. 2以上 5未満	7	1.73	0.276	15.9
3. 5以上10未満	3	2.22	0.228	10.3
4. 10以上	2	1.80	-	-

注) 偏り (平均値の差): 2と3
(ジクロロメタン)

1. 2未満	24	1.62	0.272	16.9
2. 2以上 5未満	8	1.68	0.282	16.8
3. 5以上10未満	5	1.60	0.232	14.5
4. 10以上	1	1.59	-	-

試料量に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

(ベンゼン)

試料量 (ml)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
200未満	7	1.02	0.112	11.1
400未満	14	0.984	0.145	14.8
400	50	1.07	0.149	13.9
500	17	0.982	0.221	22.5
600以上	20	0.982	0.195	19.9

(トリクロロエチレン)

200未満	7	1.21	0.149	12.3
400未満	13	1.13	0.109	9.62
400	51	1.11	0.178	16.0
500	18	1.13	0.252	22.4
600以上	20	1.14	0.245	21.5

試料量に関する解析

外れ値等を棄却後の解析
(テトラクロロエチレン)

試料量 (ml)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
200未満	7	1.89	0.221	11.7
400未満	13	1.82	0.292	16.0
400	51	1.90	0.246	13.0
500	19	1.88	0.390	20.7
600以上	20	1.83	0.390	21.3

(ジクロロメタン)

200未満	7	1.50	0.191	12.7
400未満	13	1.53	0.287	18.7
400	50	1.60	0.211	13.2
500	17	1.75	0.533	30.4
600以上	20	1.42	0.259	18.2

分析方法別の定量方法に関する解析

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. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
GC / MS				
1. 絶対検量線	12	0.954	0.213	22.3
2. 標準添加	2	1.18	-	-
3. 内標準	91	1.03	0.161	15.6

(トリクロロエチレン)

GC / MS				
1. 絶対検量線	15	1.05	0.212	20.3
2. 標準添加	2	1.42	-	-
3. 内標準	92	1.14	0.185	16.3

(テトラクロロエチレン)

GC / MS				
1. 絶対検量線	15	1.74	0.358	20.6
2. 標準添加	2	2.15	-	-
3. 内標準	93	1.89	0.287	15.1

(ジクロロメタン)

GC / MS				
1. 絶対検量線	14	1.47	0.350	23.8
2. 標準添加	2	1.64	-	-
3. 内標準	90	1.57	0.254	16.2

空試験と試料の指示値の比に関する 解析

外れ値等を棄却後の解析
(ベンゼン)

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	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. 0.05未満	66	1.00	0.179	17.9
2. 0.05以上0.1未満	20	1.04	0.114	11.0
3. 0.1 以上0.2未満	14	1.12	0.166	14.8
4. 0.2 以上	7	0.993	0.201	20.3

注) 精度の違い: 2と4
(トリクロロエチレン)

1. 0.05未満	90	1.13	0.186	16.5
2. 0.05以上0.1未満	9	1.25	0.203	16.2
3. 0.1 以上0.2未満	5	1.03	0.265	25.7
4. 0.2 以上	4	1.01	0.253	25.0

注) 偏り (平均値の差): 1と3、1と4、2と3、2と4
精度の違い : 1と3、1と4、2と3、2と4

空試験と試料の指示値の比に関する 解析

外れ値等を棄却後の解析
(テトラクロロエチレン)

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	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. 0.05未満	103	1.89	0.300	15.9
2. 0.05以上0.1未満	3	1.80	0.0751	4.2
3. 0.1 以上0.2未満	2	1.30	-	-
4. 0.2 以上	1	1.88	-	-

注) 精度の違い: 1と2
(ジクロロメタン)

1. 0.05未満	80	1.54	0.250	16.2
2. 0.05以上0.1未満	13	1.65	0.371	22.4
3. 0.1 以上0.2未満	11	1.56	0.275	17.6
4. 0.2 以上	1	1.52	-	-

高度解析

大気試料中のベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジクロロメタンに適用

解析内容

- ・外れ値候補の自動検出 → 結果を示す
マハラノビスの汎距離を用いてGrubbsの方法の多次元への拡張
- ・分析結果の概観と傾向の把握
散布図、分散分析による検定等
- ・誤差要因の解析
誤差の類型化を行い、4項目共通の誤差要因と個別の誤差要因を抽出
 - 共通誤差要因の抽出(検量線作成前) 重回帰分析
 - 個別誤差要因の抽出(検量線作成後) 樹形モデル(分類樹)
→ 結果を示す

高度解析

・誤差の類型化と外れ値候補の自動検出

類型	マハラビスの汎距離		分析結果の概要	回答数	
カテゴリ 0	4以上		外れ値候補	4	
カテゴリ 1	2～4		一部の項目が個別の誤差を含むと想定される	28	
カテゴリ 2	2未満	(A)0～0.75 (B)0.75～2	4項目とも平均値に近い 共通の誤差を含むと想定される	13 57	70

外れ値候補 → カテゴリ 0（4 回答）

・外れ値候補

→ 該当機関の検量線等を調べたところ

例示：試料濃度にあった検量線の作成でない

（検量線の点の取り方が濃度の低い方に偏っている

検量線の低値側で定量している等）

→ 外れ値と同様の原因と想定される結果がある

高度解析

誤差要因の解析

樹形モデル(分類樹)

「試料と検量線の最高濃度の指示値の比が0.192以下」の回答

→ 分析誤差が大きくなる傾向

「試料と検量線の最高濃度の指示値の比が0.292以上」

→ 分析誤差が小さくなる傾向

→ 「試料と検量線の最高濃度の指示値の比が小さい」

→ 検量線の作成範囲で低濃度付近で定量していること

→ 検量線の下限に近いところで定量することは誤差が大きくなる原因の可能性

過去の結果との比較

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 トリクロロエレン テトラクロロエレン	0.000856mg 0.00299 mg 0.00325 mg	95.1 103.1 101.6	30.1 21.3 20.0
14	容器採取 (キャニスター採取) **	ベンゼン トリクロロエレン テトラクロロエレン ジクロロメタン	43.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 119 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 185 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 69.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	103.4 98.3 105.7 109.5	25.0 23.5 21.4 29.5
15	容器採取 (キャニスター採取) ***	ベンゼン トリクロロエレン テトラクロロエレン ジクロロメタン	1.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	102.0 94.2 100.0 101.3	16.7 17.4 16.2 17.1

(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

*** : ベンゼンは環境基準値の1/3倍程度、他は環境基準値1/100 ~ 1/200程度
人工空気 (窒素と酸素) ベースの模擬大気中の濃度を測定

分析実施上の留意点等

- ・もう少し試料量があれば、繰り返し分析ができる。
- ・通常測定のとおり、送付された試料の希釈を行った。その際キャニスターからの試料漏れがないことを確認している。問題点は、通常行っている内標準法が機器の不具合により実施できなかったこと。
- ・定量下限値の算出に際し、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンは50 ppt、ベンゼンおよびジクロロメタンについては250 pptの濃度で行ったため、定量下限値は計算上、検量線の最小濃度よりも高くなっている。しかし、実際の分析においては、問題とならないレベルである。
- ・試料採取容器は最初に13 Pa以下に減圧することになっているが、容器洗浄装置の圧力計がMPaスケールのため読み取れませんでした。センターによる試料充填時は20 Paとのことでしたが、減圧誤差による結果への影響が不安。
- ・操作ブランク値の低減に留意した。
- ・繰り返し分析を行うために試料の充填圧力をもう少し高くしてほしい(150 kPa程度)。 圧力の表記単位を統一してほしい。
- ・内部標準ガスが不安定のため、絶対検量法により計算。各標準ガス、試料とも2回繰り返し分析し、2回目のデータを使用。

分析実施上の留意点等

- ・昨年度の試料が高濃度であったため、1回目の試料注入量を50 mL、2回目を100 mLとした。標準ガスは普段どおり200 mLの注入とした。
- ・ジクロロメタンについては、空試験値が大きかったため欠測とした。
- ・通常の大気試料の場合は2倍程度の加圧希釈を行うが、今回の試料は既に加圧状態であったため、希釈しないで分析に供した。
- ・ブランクでのベンゼンおよびトリクロロエチレンのクロマトグラムの面積値がゼロでないため、試料が定量下限値付近の場合は特に注意する必要がある。今回は日常業務での値と比較し、ベンゼンは同程度であったが、トリクロロエチレンはかなり高いものであった。
- ・四つの化合物以外にかなりの数の化合物が検出されています。
- ・今回推奨している標準ガス導入量は最大約10 ngであるが、当所では濃縮管、配管及びカラム等の汚染防止から従来最大3～6 ngにしている。
- ・使用したキャニスターはブランク値が十分下がるまで洗浄を行った。スタンダードを調整するときにはドラフト内で行い汚染がおこらないよう十分注意した。

分析実施上の留意点等

- ・手動で希釈をおこないスタンダードを作成するとき、リークやガスの入れすぎなどに留意した。
- ・この分析作業前後には、有機溶剤を用いる他の作業場所に近づかないように配慮した。
- ・キャニスターの操作は素手で行わなかった
- ・キャニスター取付時のパージ時間を長めにとった、数回、標準物質を分析したが、ジクロロメタン(低沸点化合物)の検量線が上手く引けなかった(濃度との相関性がよくなかった)
- ・前回は高濃度の試料であったので希釈して分析したが、測定した結果濃度が低いことが分かったので、希釈しないままでも十分測定できたと思われる。ただ、希釈しても目標定量下限値の1 / 10程度までは検出できる感度は得られているので問題はないと思われる。
- ・内標準物質でトルエン-d₈を使用しているが、不純物でベンゼンを微量に含む場合がある。このため、標準列測定値より操作ブランク値を差し引いて原点を通る検量線を作成している。
- ・雰囲気からの汚染に注意して測定を行った。
- ・試料到着後から、測定実施日まで日数が空いてしまった。
- ・試料濃縮部とGCカラム接続部をしっかりと接続する
- ・試料充填用キャニスターの十分な洗浄
- ・検量線の濃度範囲

分析実施上の留意点等

- ・各成分ごとの濃度が同程度であったため、比較的分析はやりやすかったが、実際の試料ではこのようなケースはないので、ある程度実際の試料で見られるような比率にしても良いのではないのでしょうか。
- ・溶剤による室内空気の汚染に注意した。
- ・検量線を二次曲線とした。
- ・感度が変わりやすかった。
- ・昨年度の試料と濃度差がかなりあると感じた。
- ・希釈作業があるため充填圧力は2～3気圧程度に設定してほしい。(1.5気圧で試料充填されていた。)
- ・試料測定前は、何度か空試験を行った。MSの感度が若干下がっていた。
- ・今回の模擬大気試料濃度は環境大気レベルという事前情報があったが、模擬大気試料を充填されたキャニスターの圧力は、大気圧より高めであった為、希釈倍率を通常操作よりも低めに抑えた。それにより測定結果に影響が出ないように計算式等に留意した。
- ・配管の洗浄に留意した。
- ・コンタミネーションを防止するため、試料導入部(キャニスター接続部)の洗浄(窒素パージ)を入念に実施した。
- ・ブランク値が目標定量下限を上回ることはないが、高く感じる。何度洗浄しても下がらないことがある。