

平成17年度環境測定分析統一精度管理調査 結果説明会

大気試料
(揮発性有機化合物の分析)

平成18年8月 8日	仙台
平成18年8月23日	東京
平成18年8月29日	大阪
平成18年9月 5日	岡山
平成18年9月13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	: 0.241ppb	(0.783 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ジクロロメタン	: 0.296ppb	(1.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
塩化ビニルモノマー	: 0.055ppb	(0.143 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1,3-ブタジエン	: 0.119ppb	(0.268 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

- ・共通試料2

- 人工空気(窒素79%と酸素21%)ベースのガス

- トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロホルム、
1,2-ジクロロエタン、アクリロニトリル各0.1ppb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」

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	○
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)

注) ○ : 大気環境基準告示又は有害大気汚染物質測定方法マニュアルに
規定する容器採取による方法

分析方法(推奨方法)

試料採取容器の準備(洗淨済みの6Lキャニスター)



減 圧



試料採取(容器の送付、試料ガスの充てん)



(調査実施者が充てん)
(試料の希釈)



試料の適量(又は希釈試料の適量)



濃縮部に濃縮



濃縮管の加熱



トラップ管へ再濃縮



トラップ管の加熱



GC/MS,GC/FIDで測定

回答数等

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D 等	Grubbs	計	
ベンゼン	96	0	3	3	3.1(3.1)
ジクロロメタン	95	1	1	2	2.1(1.0)
塩化ビニルモノマー	94	0	2	2	2.1(2.1)
1,3-ブタジエン	94	0	8	8	8.5(8.5)

注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

() 内は統計的外れ値 (Grubbsの検定による外れ値) の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
ベンゼン	0.342	1.28	0.809
ジクロロメタン	0.223	1.86	1.04
塩化ビニルモノマー	0.0720	0.229	0.151
1,3-ブタジーン	0.150	0.364	0.257

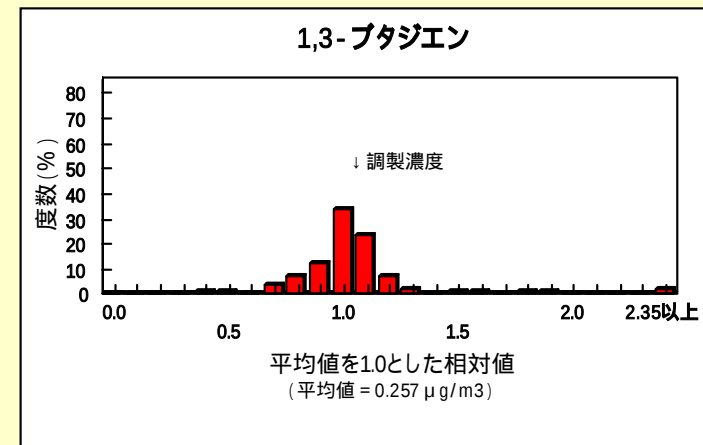
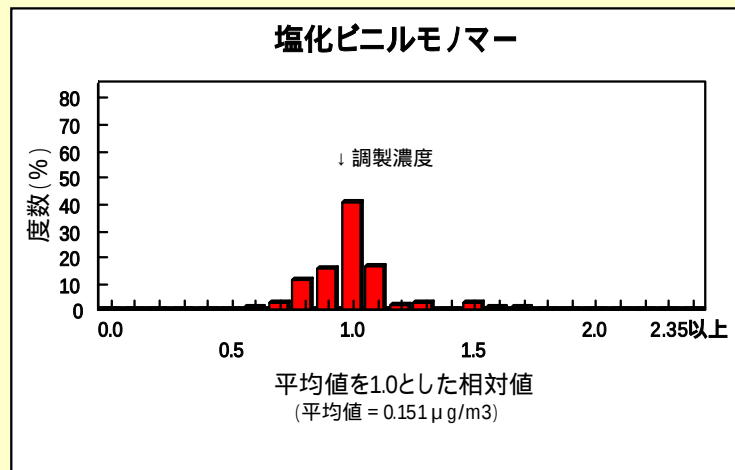
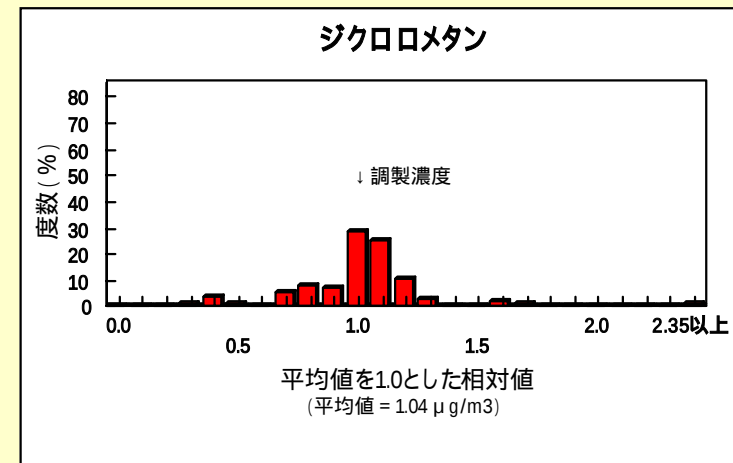
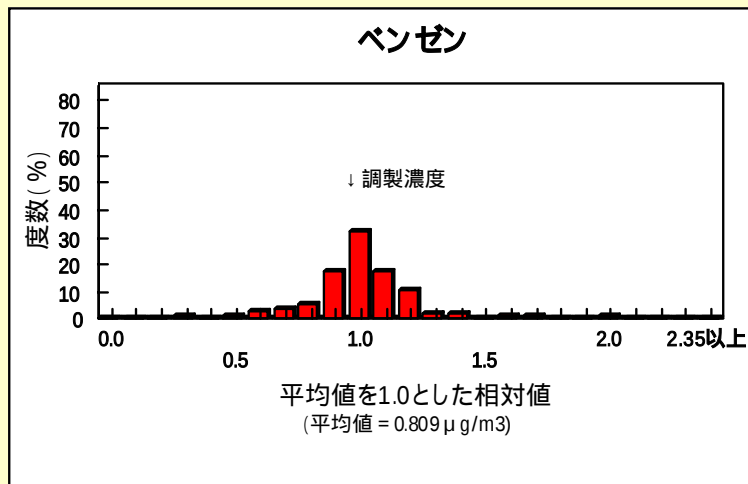
注) 単位は「 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 」である。

室間精度等

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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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	96	0.818	0.178	21.7	0.270	1.58	0.820	0.780
	後	93	0.809	0.139	17.2	0.426	1.27	0.819	
ジクロロメタン	前	94	1.06	0.297	28.1	0.309	2.71	1.07	1.06
	後	93	1.04	0.243	23.4	0.309	1.80	1.07	
塩化ビニルモノマー	前	94	0.153	0.0273	17.9	0.0924	0.256	0.151	0.143
	後	92	0.151	0.0234	15.5	0.0924	0.225	0.150	
1,3-ブタジエン	前	94	0.270	0.0760	28.2	0.105	0.650	0.260	0.268
	後	86	0.257	0.0320	12.4	0.173	0.330	0.258	

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



分析方法別回答数

項目	分析方法	回答数	棄却された回答数			
			N D 等	Grubbs		計
				小さい値	大きな値	
ベンゼン	1. G C / M S	96	0	1	2	3
	2. G C / F I D	0	-	-	-	-
	3. その他	0	-	-	-	-
ジクロロメタン	1. G C / M S	95	1	0	1	2
	2. その他	0	-	-	-	-
塩化ビニルモノマー	1. G C / M S	94	0	0	2	2
	2. その他	0	-	-	-	-
1,3-ブタジエン	1. G C / M S	94	0	2	6	8
	2. その他	0	-	-	-	-

外れ値の原因例(ベンゼン)

Grubbs 3回答

・アンケートの回答

- 1) 分析機器の感度変動が大きい状態で測定した
- 2) 分析機器の汚染といった分析機器の維持管理の不適切さ

・添付資料からの推測

クロマトグラム等のみから要因を推測することは難しい

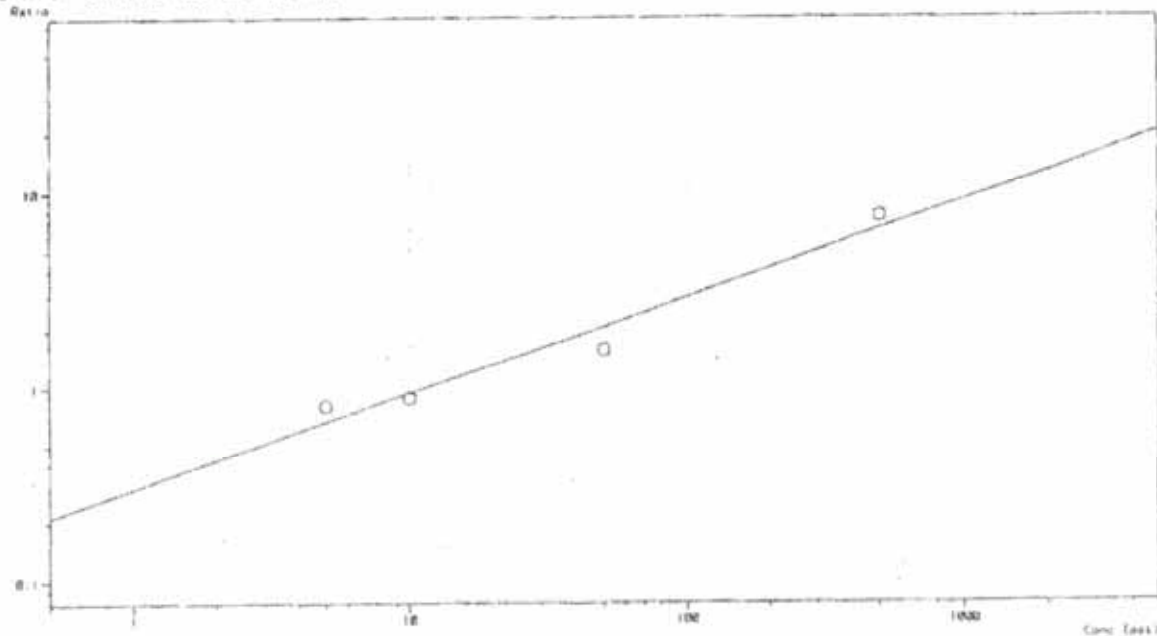
問題点としては、次のこと等が挙げられる

- 1) 空試験値大きく、検量線の直線性良くない → 検量線例
- 2) 試料濃度に対して検量線の濃度幅の設定が不適切である
(低濃度に偏っている)
- 3) 試料量が100mlと通常よりも少なく、感度と再現性が十分保証
できているかどうかの確認が重要である

検量線例

ベンゼン

[Quantitation Table]
Data: H17-10-001 Date: 14-Oct-2005 03:10 TO: 14-Oct-2005 07:45
Compound: Benzene (m/z 78.0933) R.T.: 12.45 (min)
IS: TOLUENE (m/z 92.0939) R.T.: 22.25 (min)
Inte: 49 Int Method: 154C Conc: Units: ug/L



外れ値: 小さな値

Log-Logで検量線を作成
直線性も良好ではない

外れ値の原因例(ジクロロメタン)

ND 1回答

- ・検出下限値($2 \mu\text{g}/\text{m}^3$)は、一般環境大気をモニタリングするには十分とはいえない。
- ・その原因はブランク値が高いためであると推測される

Grubbs 1回答

- ・アンケートの回答
希釈ガスの圧力ゲージの確認不足。単位の見間違い等
- ・クロマトグラム等のみから要因を推測することは難しい
試料量が1mlと記載されているが、使用量が非常に少ないことから感度と再現性の確認をすることが必要

外れ値の原因例(塩化ビニルモノマー)

Grubbs 2回答

- ・アンケートの回答

- 1) 感度の変動が大きい状態で測定
- 2) 濃縮装置内で汚染が発生

- ・クロマトグラム等のみから要因を推測することは難しい

検量線の濃度範囲もしくは設定濃度が今回の試料の濃度に適切でなく、濃度算出に誤差を生じる可能性 及び

検量線を作成するための測定値の正確さ、標準物質の濃度、内標準物質の濃度などの要因が関わり、最終的に試料濃度の算出に影響を及ぼした結果

2回答とも、複数の物質の濃度で外れ値を出していることより、装置の維持管理を含めた一連の測定操作を検討することが望まれる

外れ値の原因例(1,3-ブタジエン)

Grubbs 8回答

・塩化ビニルモノマーの結果と取り違えて報告 1回答

・その他は、クロマトグラム等のみから要因を推測することは難しい
共通する要因となる可能性として、

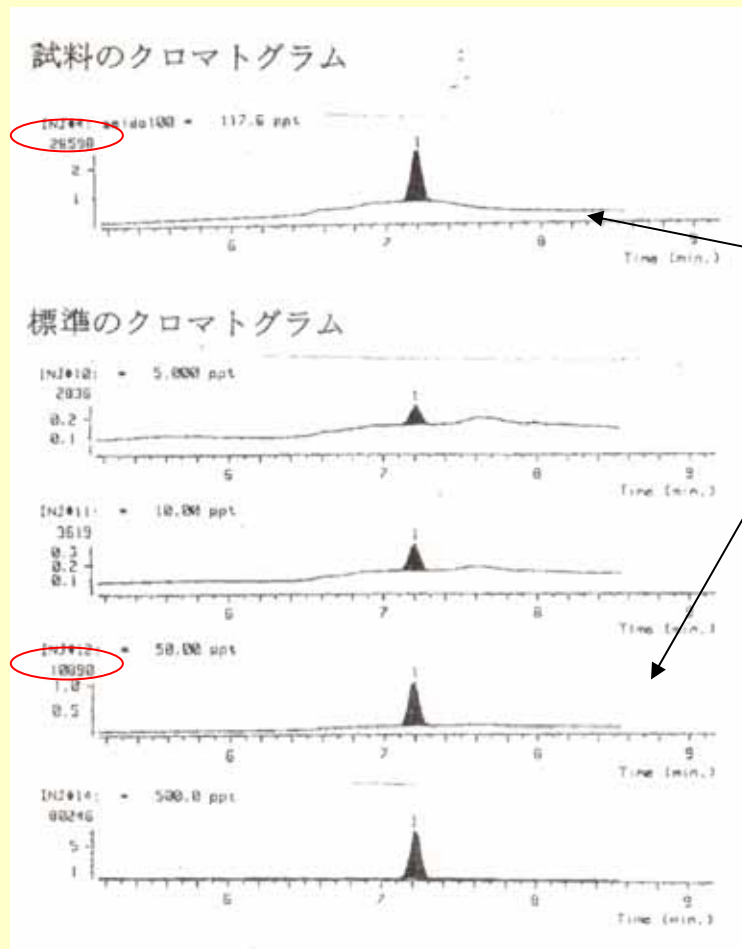
- 感度の変動が大きい状態で測定(ベースラインの変動)
(検量線の作成では感度変動は大きくない)

→クロマトグラム例1、クロマトグラム例2

- 検量線の濃度範囲もしくは設定濃度が今回の試料の濃度に適切でない
- 検量線を作成するための測定値の正確さ、標準物質の濃度、内標準物質の濃度など
- 複数の物質の濃度で外れ値を出している機関もあることより、装置の維持管理を含めた一連の測定の操作を検討することが望まれる

クロマトグラム例1

1,3 - ブタジエン



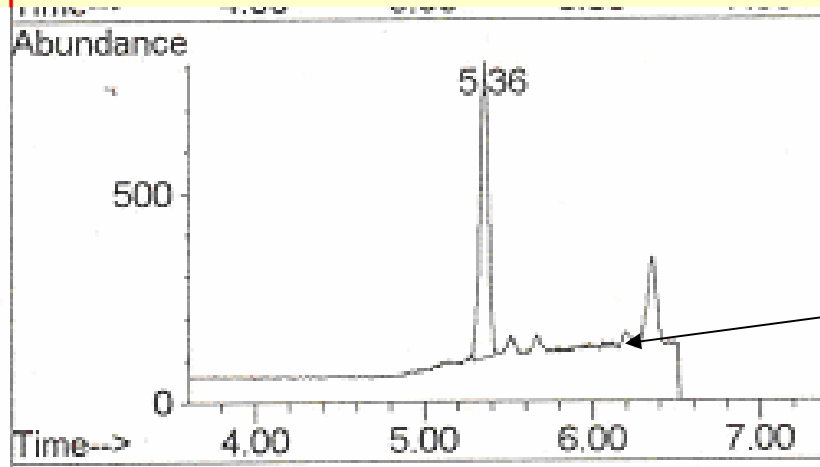
外れ値: 大きな値

ベースラインが上昇
(STDのベースラインはあまり上昇していない)

クロマトグラム例 2

1,3 - ブタジエン

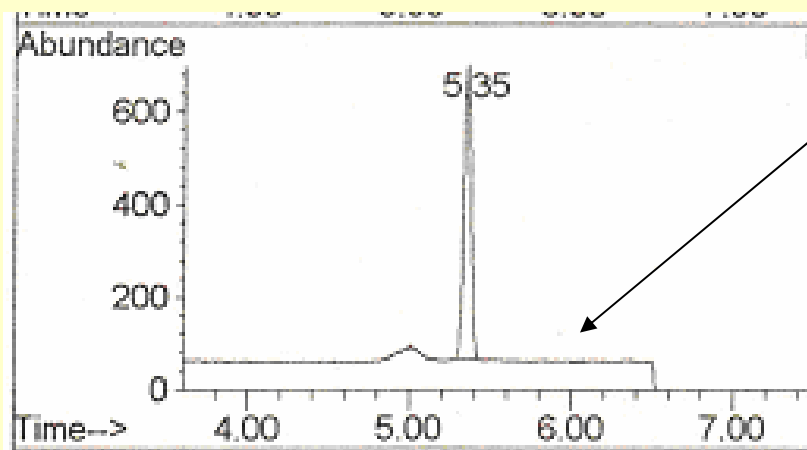
試料



外れ値: 大きな値

ベースラインが上昇
近辺に妨害ピークあり

標準



(STDのベースラインは
あまり上昇していない)

要因別の解析

外れ値等を棄却後の解析

解析において、分析結果に明らかな影響がみられた要因はなかった。

- ・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
- ・試料と標準液の最高濃度の指示値の比
- ・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

試料量、希釈倍率に関する解析例

例: 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 %
1. 100未満	2	0.631	-	-
2. 100以上 200未満	0	-	-	-
3. 200以上 500未満	51	0.844	0.146	17.3
4. 500以上1000未満	32	0.772	0.126	16.3
5. 1000以上	6	0.775	0.0625	8.1

希釈倍率	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. 1(希釈なし)	34	0.812	0.186	22.9
2. 1を超え ~ 2以下	52	0.806	0.108	13.4
3. 2を超え ~ 5以下	7	0.817	0.724	8.9
4. 5を超え ~ 10以下	0	-	-	-
5. 10を超える	0	-	-	-

濃縮部、パージガスに関する解析例

例: ベンゼン

濃縮部	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. 吸着濃縮管	13	0.857	0.123	14.4
2. 低温濃縮管	79	0.804	0.139	17.3
3. その他(1&2)	1	0.578	-	-

パージガス	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. 窒素	18	0.779	0.172	22.1
2. ヘリウム	74	0.818	0.130	15.9
3. その他	0	-	-	-

定量方法に関する解析例

例: ベンゼン

定量方法	回答 数	平均値 (μ g / m ³)	室間精度	
			S.D. (μ g / m ³)	CV %
G C / M S				
1. 絶対検量線	16	0.686	0.120	17.5
2. 標準添加	1	0.869	-	-
3. 内標準	74	0.834	0.132	15.8
G C / F I D				
1. 絶対検量線	0	-	-	-
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	0	-	-	-

空試験と試料の指示値の比、 試料と標準液の最高濃度の指示値の比 に関する解析

例: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	89	0.809	0.140	16.7
2. 0.05以上0.1未満	0	-	-	-
3. 0.1 以上0.2未満	0	-	-	-
4. 0.2 以上	0	-	-	-

指示値の比 (試料 / 標準液の最高濃 度)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{l}$)	CV %
1. 0.25未満	42	0.774	0.129	16.7
2. 0.25以上0.50未満	33	0.840	0.131	15.7
3. 0.50以上0.75未満	11	0.816	0.141	17.3
4. 0.75以上1.0 未満	2	0.990	-	-
5. 1.0 以上1.25未満	0	-	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	0	-	-	-

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 と の 割 合 (%)	棄 却 後 の 室 間 CV (%)	備考
9	捕集管採取 (固体吸着) *	ベンゼン トリクロロエチレン テトラクロロエチレン	0.000856mg 0.00299 mg 0.00325 mg	95.1 103.1 101.6	30.1 21.3 20.0	活性炭へ吸着さ せた量 (mg) を測 定 (溶媒抽出法)
14	容器採取 (キャニスター) **	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	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	窒素ベースの模 擬大気
15	容器採取 (キャニスター) ***	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	1.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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	人工空気 (窒素 79%と酸素21%) ベースの模擬大 気
17	容器採取 (キャニスター) ****	ベンゼン ジクロロメタン 塩化ビニル 1,3-ブタジエン	0.809 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.151 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.257 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	103.7 98.1 105.6 95.9	17.2 23.4 15.5 12.4	人工空気 (窒素 79%と酸素21%) ベースの模擬大 気

(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

** : ベンゼンは環境基準値の10倍程度、他は環境基準値程度

*** : ベンゼンは環境基準値の1/3倍程度、他は環境基準値の1/100 ~ 1/200程度

**** : ベンゼンは環境基準値の1/4倍程度、ジクロロメタンは環境基準値の1/100程度、

塩化ビニルモノマーは指針値の1/50程度、1,3-ブタジエンは基準値等なし

(4 項目とも平成16年度全国平均大気濃度の1/2 ~ 2倍程度)

分析実施上の留意点等

[汚染等]

- ・分析室内の汚染に留意した。(2)
- ・有機溶剤等の使用状況に注意し、有機溶剤を使用している分析室とは別の建屋で分析を行った。(2)
- ・標準の作成時や試料希釈時には汚染が起こらないように配管のリークに十分注意した。
- ・試験前の容器洗浄と外部からの汚染について特に留意した。
- ・塩化ビニルモノマー、ブタジエンについては特にブランクの管理に注意した。
- ・ベンゼン、ジクロロメタンのブランクに留意した。
- ・ジクロロメタンの汚染に注意した。
- ・試料等の汚染防止に留意した(測定室内雰囲気、装置等焼き出しなど)。

[試料]

- ・あらかじめ濃度範囲、圧力がわかっていたほうが分析しやすい。特に、圧力範囲は普段の分析時(サンプリングでの時点)でわかっているなので、精度管理の際も既知で問題はないと思われる。
- ・キャニスター返送時には充填前と後の圧力値がなかったため、移動中の圧力変動が分からなかった。
- ・試料がいつ送付(返送)されてくるのかわからなくて、分析の日程立てが難しかった。

分析実施上の留意点等

[希釈]

- ・試料を充填した後のキャニスターの圧力がどの程度かわからないため、希釈を必要とするかどうか判断に困った。(2)
- ・充填圧を明記されていると助かる。試料の保存のために希釈操作を行ったが、結果として意味のない作業になった。
- ・圧力をあらかじめ設定して通知してもらえれば、より正確な圧力希釈が可能になると思った。
- ・ブランク値の増加を避けるために、加圧希釈を行わなかった。
- ・加圧試料に圧希釈操作を行った。
- ・検量線用のスタンダードは200kPaに加圧しているため、試料も同様に200kPaまで加圧した。

[濃縮]

- ・試料採取量については、濃縮装置においてマスフローコントローラーを用いているため温度・圧力が標準化されており、周囲の影響を受けないことから、大気圧については測定していない。
- ・試料濃縮装置に導入する標準、試料等の採取量をすべて一定量(400ml)とした。
- ・試料量(濃縮量)は400mlと800mlで分析した。

分析実施上の留意点等

[測定]

- ・内標準ガスが不安定のため、絶対検量線法により定量した。
- ・一連の測定で感度の変動しないようISガスの残存量と装置の状態に留意した。
- ・試料濃度に合わせて検量線範囲を設定した。
- ・ベンゼン、ジクロロメタンの検量線については、空試験値(ゼロ点検量値)が高いため低濃度の部分をカットせざるをえなかった。
- ・塩化ビニルモノマーおよび1,3-ブタジエンは、空試験がゼロのため原点を通る直線を検量線とした。

[標準]

- ・標準物質を作成する際、ガスの注入量の誤差がないように気を付けた。

[内標準]

- ・今回は内標準物質の添加量が高かったため、今回は前回の4分の1で調製した。
- ・内標準(トルエン-d8)の指示値が各試料毎に変動し易いため、機器条件等留意して行った。
トルエンは、変動し易いとのことであり安定性の良い内標準物質はないか。

分析実施上の留意点等

[その他]

- ・希釈操作を行わない試料については操作ブランクは差し引かなかった。試みに希釈操作を行って分析したが、その結果は操作ブランクを差し引いて評価した。
- ・ジクロロメタンは最低濃度と2番目の濃度で指示値が逆転するので検量線は4点で、検出下限は操作ブランクから求めた。
- ・標準物質及び内標準物質ともに、ppbv表示の標準ガスであるため、検量線作成範囲及び添加量をpptv表示とした。また、試料及び空試験の指示値も、Area等のレスポンス値でなく、濃度測定値(pptv)とした。
- ・ジクロロメタンのブランクが他の物質より高い。したがって、検出下限値も大きいので今回の試料では定量値を算出することができなかった。4物質とも濃度が低く、結果からみれば希釈しない方が良いと思った。
- ・内標準物質でトルエン-d8を使用しているが、不純物としてベンゼン、ジクロロメタンを微量に含む場合がある。このため、操作ブランク値を差し引いて算出を行っている。
- ・操作ブランク値の採用に問題がある。分析した缶のブランク値と複数缶の平均値のどちらを採用すべきか。
- ・希釈に使う高純度窒素が違ふ場合のブランク値採用方法も疑問がある。
- ・測定日が遅かったため容器内部壁面に測定対象物質が吸着したかもしれない。
- ・今回の対象項目ではないが、アクリロニトリルのブランク値が安定しない。
- ・ブランクキャニスターの準備(洗浄)に時間がかかる。