

平成18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19年7月10日 | 広島 |
| 平成19年7月18日 | 大阪 |
| 平成19年7月24日 | 東京 |
| 平成19年8月1日 | 仙台 |
| 平成19年8月7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 : 1.11 (0.783) $\mu\text{g}/\text{m}^3$

 - ジクロロメタン : 1.34 (1.05) $\mu\text{g}/\text{m}^3$

 - 塩化ビニルモノマー : 0.190 (0.143) $\mu\text{g}/\text{m}^3$

 - 1,3-ブタジエン : 0.218 (0.268) $\mu\text{g}/\text{m}^3$

()内は昨年度調査濃度

- ・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

20成分(環境大気中で検出される成分)を添加

試料

| 分析項目 | 調製濃度 (設定値) A ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | 基準値等 B ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | H17環境大気 平均濃度 C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | A/B 基準値 等との 比 (H18) | A/C 大気 濃度 比 (H18) |
|-----------|---|-------|-------|---|----------|---|---------------------------------|-------------------------------|
| | H18 | H17 | 比 | 環境基 準値 | 指 針 値 | | | |
| | A1 | A2 | A1/A2 | | | | | |
| ベンゼン | 1.11 | 0.783 | 1.42 | 3 | - | 1.7 | 0.37 | 0.65 |
| ジクロロメタン | 1.34 | 1.05 | 1.28 | 150 | - | 2.1 | 0.0089 | 0.64 |
| 塩化ビニルモノマー | 0.190 | 0.143 | 1.33 | - | 10 | 0.069 | 0.019 | 2.8 |
| 1,3-ブタジエン | 0.218 | 0.268 | 0.81 | - | 2.5 | 0.22 | 0.087 | 0.99 |

追跡調査

- ・分析対象項目と調製濃度

揮発性有機化合物 H17と同程度の濃度

(H17 : 0.055 ~ 0.30ppb)

(H18 : 0.073 ~ 0.38ppb)

- ・試料

今年度は、20成分を添加(環境大気中で検出される成分を添加)

(1,3-ジクロロプロペン0.1ppb ~ トルエン5ppb)

- ・分析方法

ガスクロマトグラフ質量分析法とする

(昨年度の回答はすべてガスクロマトグラフ質量分析法であり、その他の方法(GC/FID等)はなかった)

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(推奨方法)

試料採取容器の準備(洗浄済みの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 | 1 | 1 | 1.0(1.0) |
| ジクロロメタン | 94 | 0 | 3 | 3 | 3.2(3.2) |
| 塩化ビニルマー | 92 | 1 | 3 | 4 | 4.3(3.3) |
| 1,3-ブタジーン | 93 | 1 | 2 | 3 | 3.2(2.2) |

(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 | 0.548 | 1.72 | 1.13 |
| ジクロロメタン | 0.482 | 2.21 | 1.34 |
| 塩化ビニルモノマー | 0.0879 | 0.292 | 0.190 |
| 1,3-ブタジエン | 0.0783 | 0.350 | 0.213 |

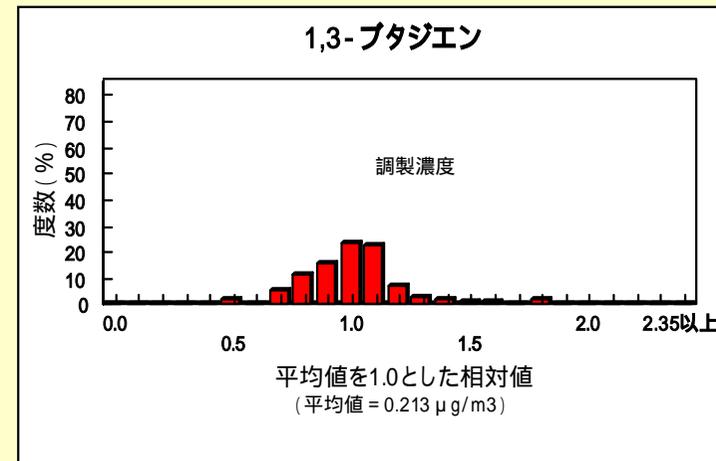
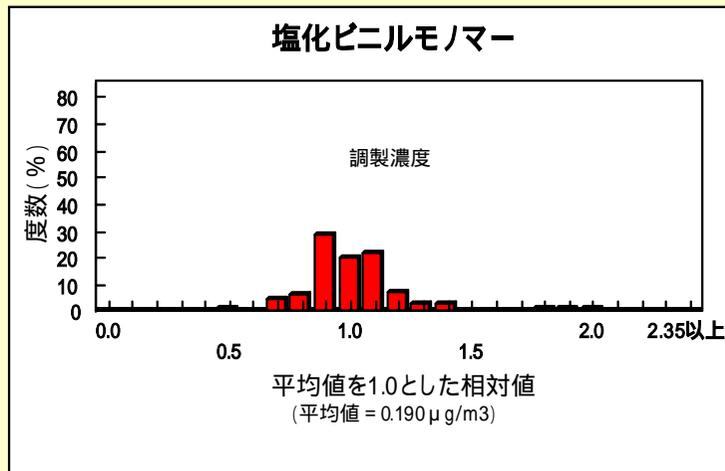
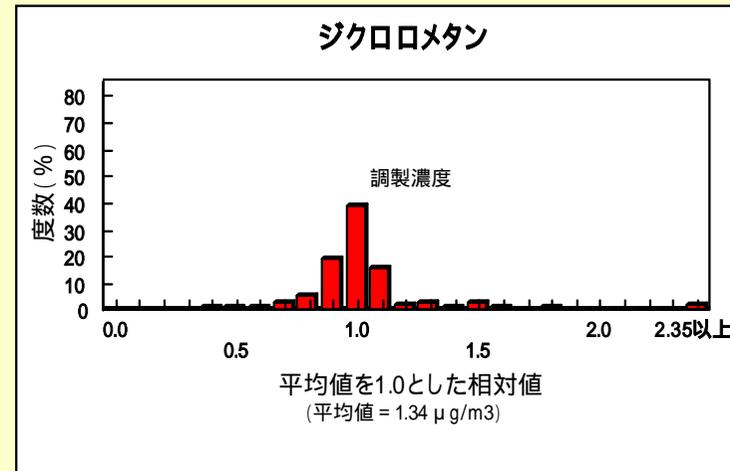
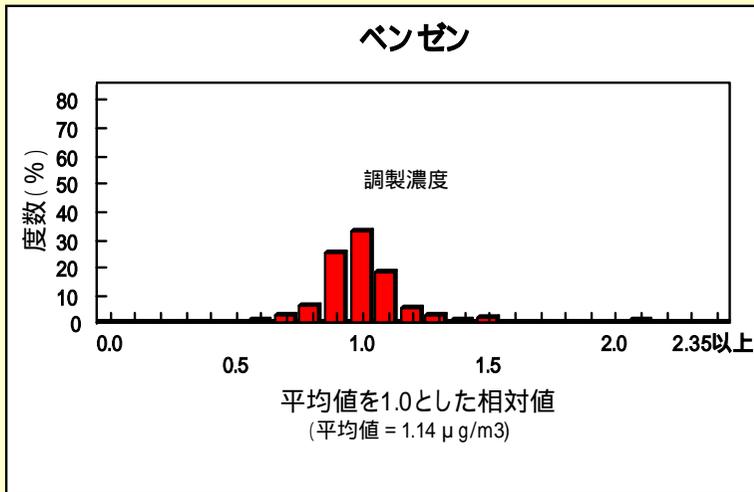
(注) 単位は「 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 」である。

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 | 1.15 | 0.214 | 18.7 | 0.644 | 2.37 | 1.13 | |
| | 後 | 95 | 1.13 | 0.174 | 15.3 | 0.644 | 1.70 | 1.13 | 1.11 |
| ジクロロメタン | 前 | 94 | 1.41 | 0.505 | 35.7 | 0.483 | 4.98 | 1.35 | |
| | 後 | 91 | 1.34 | 0.257 | 19.1 | 0.483 | 2.13 | 1.34 | 1.34 |
| 塩化ビニルモノマー | 前 | 91 | 0.196 | 0.0427 | 21.8 | 0.0916 | 0.374 | 0.191 | |
| | 後 | 88 | 0.190 | 0.0306 | 16.1 | 0.0916 | 0.273 | 0.190 | 0.190 |
| 1,3-ブタジエン | 前 | 92 | 0.217 | 0.0472 | 21.8 | 0.0983 | 0.386 | 0.215 | |
| | 後 | 90 | 0.213 | 0.0403 | 18.9 | 0.0983 | 0.334 | 0.213 | 0.218 |

(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 | 0 | 1 | 1 |
| | 2. その他 | 0 | - | - | - | - |
| ジクロロメタン | 1. G C / M S | 94 | 0 | 0 | 3 | 3 |
| | 2. その他 | 0 | - | - | - | - |
| 塩化ビニルモノマー | 1. G C / M S | 92 | 1 | 0 | 3 | 4 |
| | 2. その他 | 0 | - | - | - | - |
| 1,3-ブタジエン | 1. G C / M S | 93 | 1 | 0 | 2 | 3 |
| | 2. その他 | 0 | - | - | - | - |

外れ値の原因例 (ND)

ND 1回答

- ・塩化ビニルモノマーと1,3-ブタジエン
 - ・当該機関の検出下限値未満であったことから「ND」とする
 - ・定量下限値をさらに下げて分析する必要性がうかがえる
- ・塩化ビニルモノマー
 - 分析試料中の濃度 (調製濃度) $0.190 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 - 環境大気濃度 $0.069 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (平成17年度全国平均濃度) の約3倍
 - 実際に測定をする実試料の濃度に近い濃度である
- ・1,3-ブタジエン
 - 分析試料中の濃度 (調製濃度) $0.218 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 - 環境大気濃度 $0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (平成17年度全国平均濃度) と同程度
 - 実際に測定をする実試料の濃度に近い濃度である

外れ値の原因例 (Grubbs)

| 機関 | 外れ値の項目 | 外れ値 | アンケート調査での当該機関の回答 | 添付資料などから推測された外れ値の原因・理由 |
|----|---------|------|--|--|
| A | ジクロロメタン | 大きい値 | 直前に標準ガスボンベを交換したが、計算に用いる係数を更新していなかった。分析結果のチェックの際に検量線、クロマトグラムは行ったが、本係数までおよばなかった。 | アンケートのとおりと考えられる。 |
| F | ジクロロメタン | 大きい値 | 特定の物質でのみ結果にばらつきが見られることから、濃縮部等のトラブルが考えられる。トルエン-d8の強度がやや小さい傾向にあり、チューニング又は濃縮量を増す必要があったと考えられる。 | ジクロロメタンのみが外れ値となっている。設定値の3.7倍の値となっており、明らかにピーク面積も大きい。ため、計算間違いの可能性は低い。ブランクでは全くジクロロメタンのピークが検出されないことから、希釈操作等での汚染の可能性が考えられる。 |

外れ値の原因例 (Grubbs)

| 機関 | 外れ値の項目 | 外れ値 | アンケート調査での当該機関の回答 | 添付資料などから推測された外れ値の原因・理由 |
|----|-----------|------|---|---|
| B | 1,3-ブタジエン | 大きい値 | H17,18年と分析受注が無く、標準ガスを購入してなく古い標準ガスを使用したのが原因と考えられる。混合ガス中で1,3-ブタジエンの濃度が変化したと思える。 | ブタジエンの回答のみが棄却されている。試料濃度に対して検量線の最高濃度の設定が不適切なため(0.001)、濃度算出に誤差が生じた可能性が要因の一つとなっていると考えられる。当該機関から、「平成17、18年度と分析受注がなく、標準ガスを購入してなく古い標準ガスを使用したのが原因と考えられる。混合ガス中で1,3-ブタジエンの濃度が変化したと思える」とのコメントがあり、「試料分析時には使用期限内の標準ガスを必ず使用する」との対応策を回答している。濃度の保証できる試薬・標準物質・標準原液を使用するとともに、過去に分析結果を算出する際に使用した数値と比較検討し、大きな差異がないことを確認するなど、分析精度確認と保障には十分配慮することが重要である。 |

外れ値の原因例 (Grubbs)

| 機関 | 外れ値の項目 | 外れ値 | アンケート調査での当該機関の回答 | 添付資料などから推測された外れ値の原因・理由 |
|----|-----------|------|--|---|
| D | 塩化ビニルモノマー | 大きい値 | 分析履歴によりサンプルリングポートが前の試料(高濃度塩化ビモノマー)に汚染されていた。かなりの高濃であったため通常のライン洗浄では除去ができなかったためと考えられる。 | 塩化ビニルモノマーのみが外れ値となっている。最大指示値に対する試料の指示値の比が低い(0.0039)、試料の正確な濃度算出ができなかった可能性が要因の一つとなっていると考えられる。分析に要した日数が極端に長いことが影響しているかもしれない。検量線作成の濃度の確認はできないが、希釈間違いや、濃度計算に誤りはないかなど分析結果の確認は重要なことである。 |
| E | 塩化ビニルモノマー | 大きい値 | 返送されてきた容器は圧力計で確認する際ネジ山とスリーブに不良が認められたが、やむなく分析を行った(発送前の洗浄工程での異常はなかった)。この不良により汚染が生じたと考えられる。 | 「返送されてきた容器は圧力計で確認する際、ネジ山とスリーブに不良が認められたが、やむなく分析を行った(発送前の洗浄工程での異常はなかった)。この不良により汚染が生じたと考えられる。」とのコメントが分析機関から寄せられている。 |

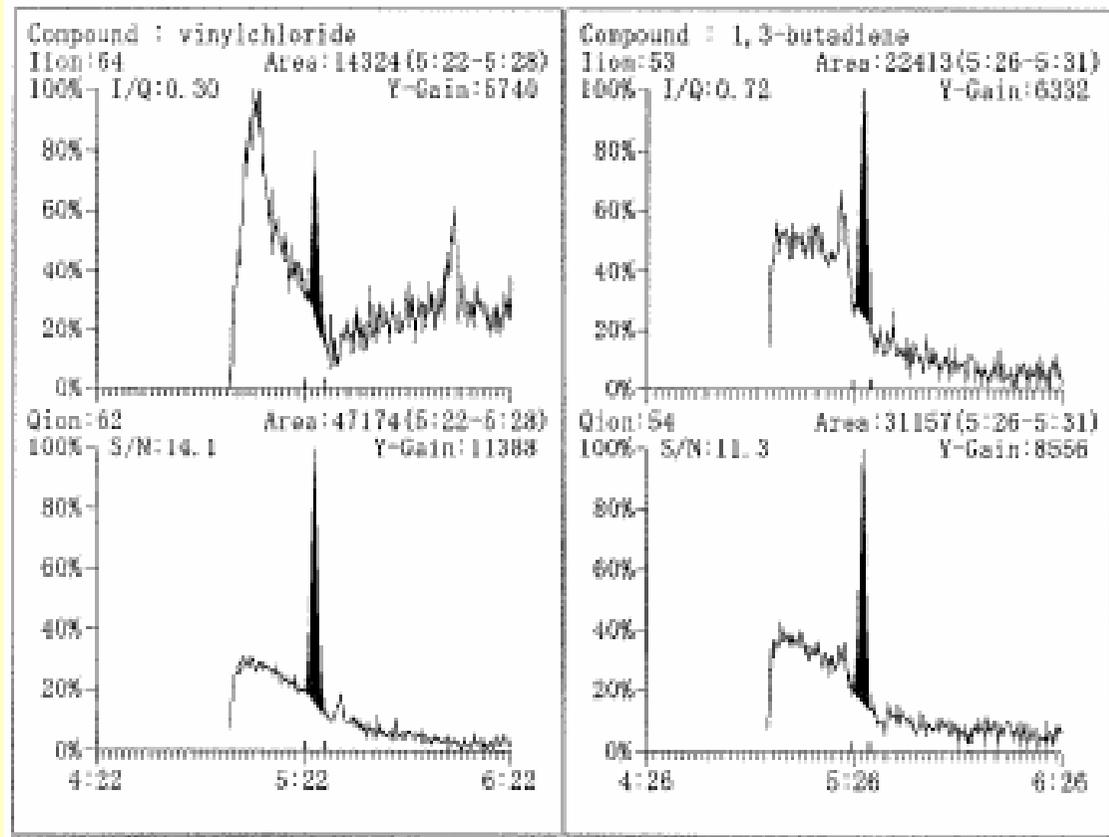
外れ値の原因例 (Grubbs)

| 機関 | 外れ値の項目 | 外れ値 | アンケート調査での当該機関の回答 | 添付資料などから推測された外れ値の原因・理由 |
|----|--------|------|------------------|--|
| G | 4項目とも | 大きい値 | 回答なし | 4物質すべてがGrubbsの方法により上限値を超えた値となっており、設定値の1.8倍から2.5倍の範囲にある。検量線の直線性や測定点の取り方に大きな問題は見受けられない。提出していただいたGC/MSの定量値及び計算式他から検算すると設定値付近の値が算出されることから、計算ミスの可能性が高い。 |

クロマトグラム等 例1

塩化ビニルモノマー

1,3 - ブタジエン



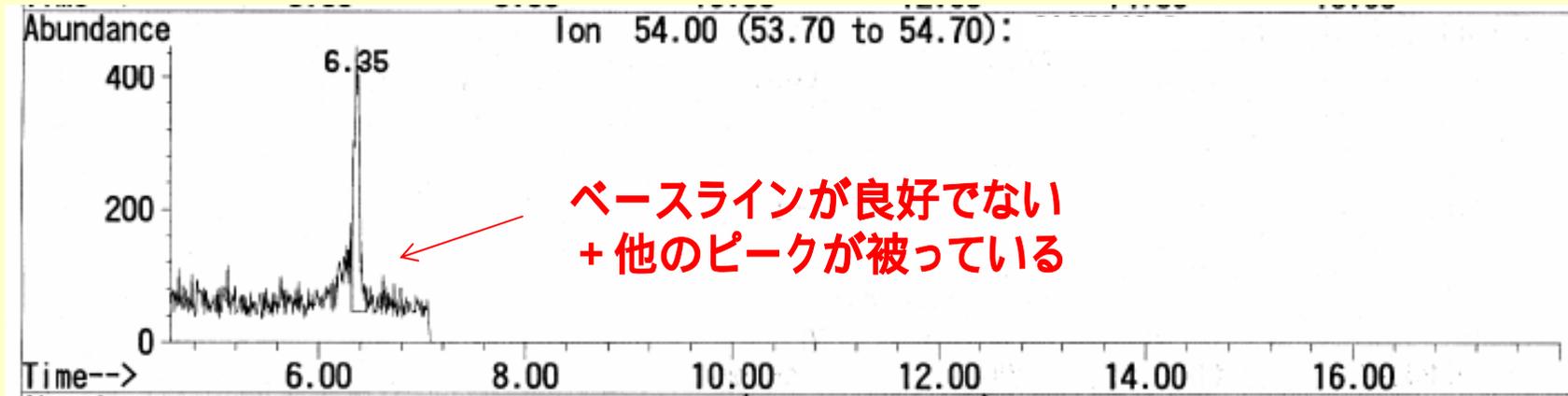
Column: Aquatic
(0.25 mm x 60 m,
1 μ m)
昇温条件: 40 -
(5 /min) - 65
(3min) - (8 /min) -
130 - (15 /min) -
200 (14min)

精度管理試料

ベースラインが良好でない

クロマトグラム等 例2

1,3 - ブタジエン



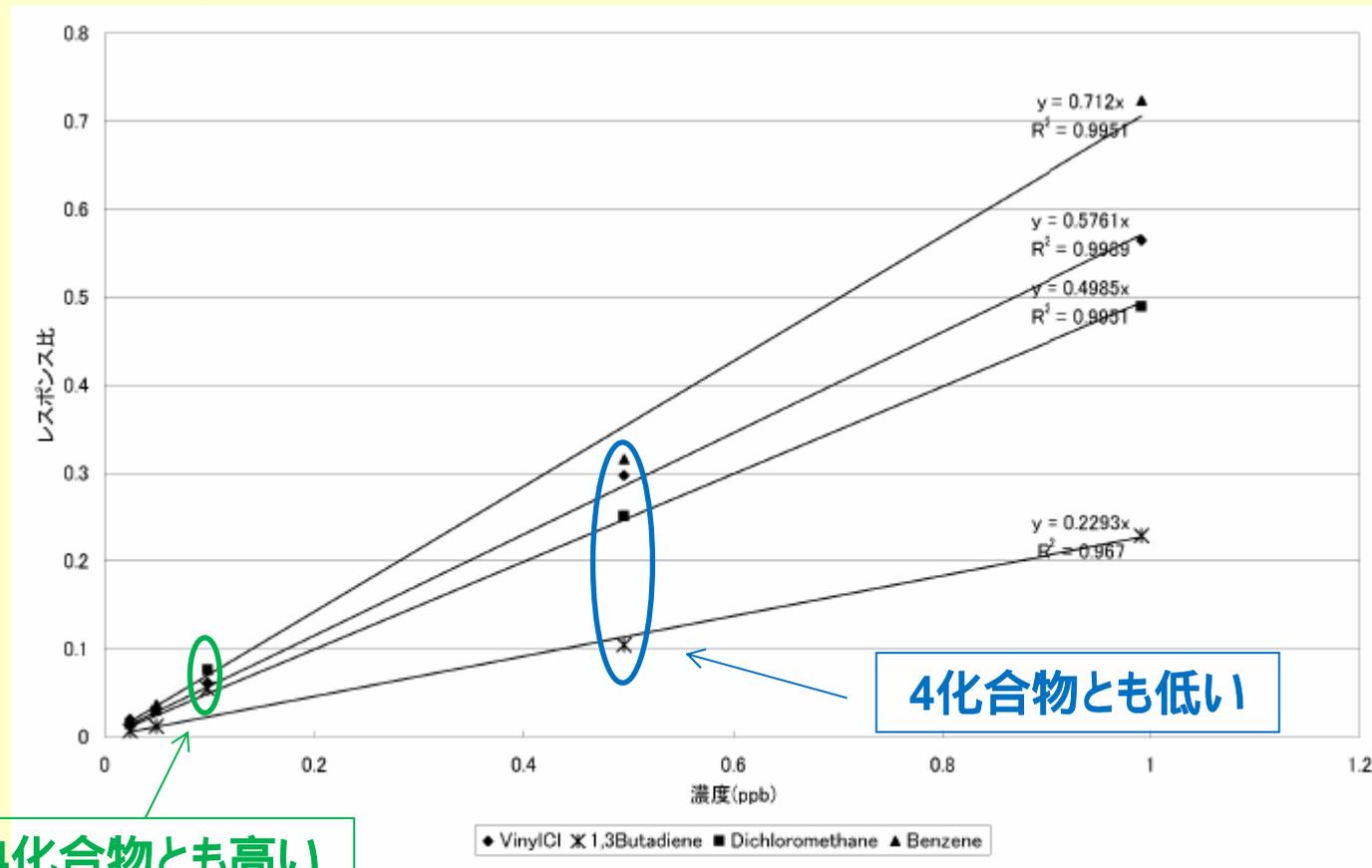
精度管理試料

Column: HP-1 (0.32 mm x 60 m, 1 μ m)

昇温条件: 40 (4min) - (5 /min) - 140 - (15 /min) -
250 (2min)

クロマトグラム等 例3

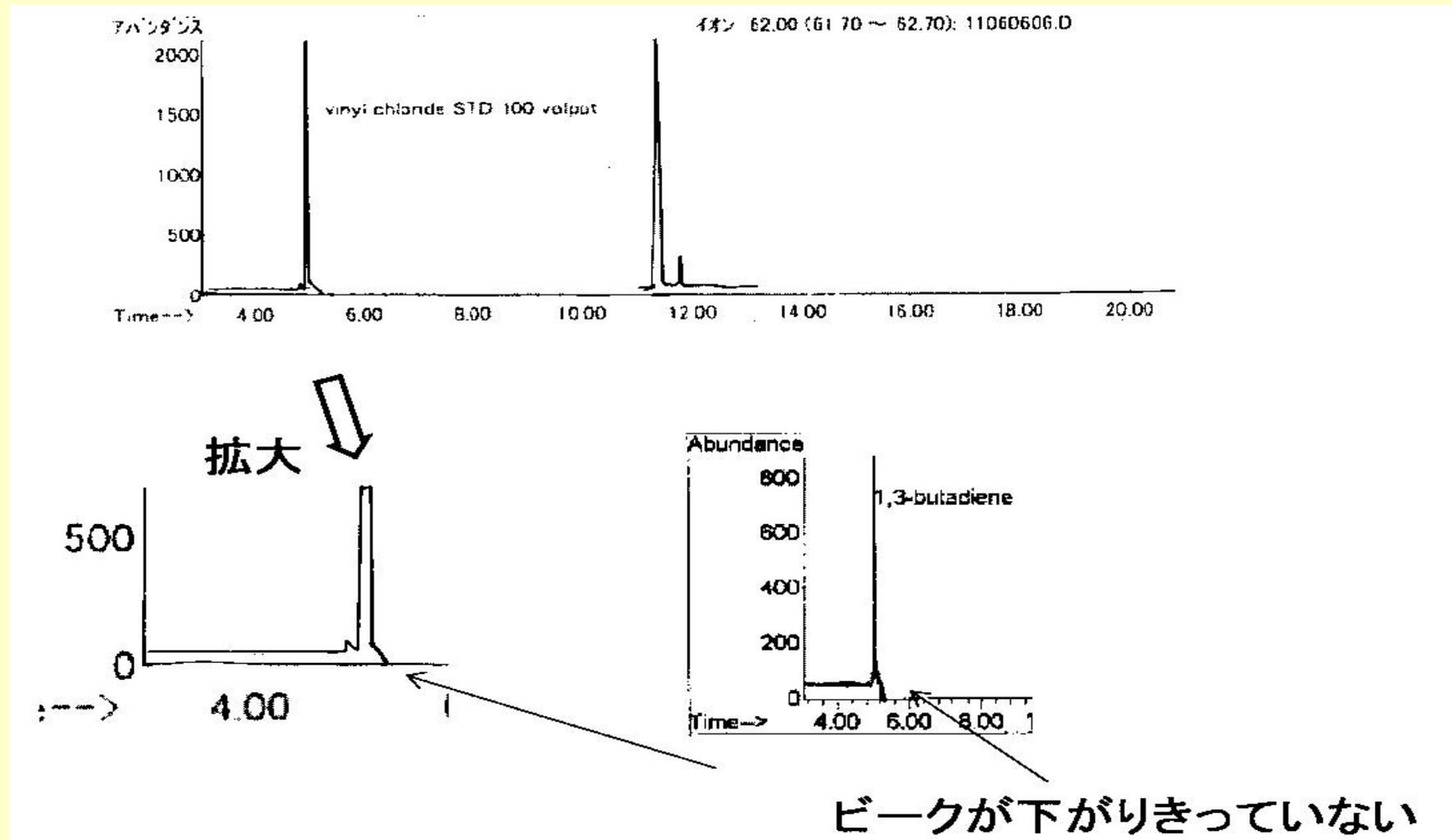
検量線(トルエン - d8 内標準法)



直線性が良好でない

クロマトグラム等 例4

グルーピング時間が不適切



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、除湿部の種類
- ・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

要因別の解析

外れ値等を棄却後の解析

*解析において、分析結果に影響がみられた要因と項目例
(多くの項目にわたってみられた要因はなかった)*

- ・室内測定精度 (CV%)
ベンゼン及びジクロロメタン 室間精度
- ・パーティガスの種類
ベンゼン及びジクロロメタン 室間精度
- ・濃縮部、除湿部の種類
ベンゼン及びジクロロメタン 室間精度
- ・GC / MSイオン検出法
ベンゼン及びジクロロメタン 室間精度
- ・分析方法別の定量方法
ジクロロメタン 室間精度

室内測定精度に関する解析例

例: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 | 41 | 1.09 | 0.120 | <u>11.0</u> |
| 2. 2以上 5未満 | 14 | 1.20 | 0.100 | <u>8.4</u> |
| 3. 5以上10未満 | 2 | 1.13 | - | - |
| 4. 10以上 | 1 | 1.40 | - | - |

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

精度 : 1と2

例:ジクロロメタン

| 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 | 38 | 1.35 | 0.154 | <u>11.5</u> |
| 2. 2以上 5未満 | 13 | 1.47 | 0.308 | <u>20.9</u> |
| 3. 5以上10未満 | 3 | 1.12 | 0.565 | <u>50.3</u> |
| 4. 10以上 | 1 | 1.47 | - | - |

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

精度 : 1と2、1と3

パーティガスに関する解析例

例:ベンゼン

| パーティガス | 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 | 22 | 1.09 | 0.222 | <u>20.3</u> |
| 2.ヘリウム | 73 | 1.15 | 0.156 | <u>13.6</u> |
| 3.その他 | 0 | - | - | - |

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

精度: 1と2

例:ジクロロメタン

| パーティガス | 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 | 21 | 1.40 | 0.350 | <u>25.0</u> |
| 2.ヘリウム | 70 | 1.33 | 0.222 | <u>16.8</u> |
| 3.その他 | 0 | - | - | - |

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

精度: 1と2

濃縮部、除湿部に関する解析例

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 | 11 | 1.16 | 0.181 | 15.6 |
| 2. 低温濃縮管 | 82 | 1.13 | 0.175 | 15.5 |
| 3. その他(1&2) | 2 | 1.25 | - | - |

| 除湿部 | 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. あり | 82 | 1.13 | 0.184 | <u>16.3</u> |
| 2. なし | 12 | 1.15 | 0.0945 | <u>8.2</u> |

GC / MSイオン検出法に関する解析例

例:ベンゼン

| イオン検出法 | 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 % |
| 1. SIM | 77 | 1.14 | 0.186 | <u>16.3</u> |
| 2. MC | 17 | 1.10 | 0.108 | <u>9.8</u> |
| 3. その他 | 1 | 1.21 | - | - |

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

精度: 1と2

例:ジクロロメタン

| イオン検出法 | 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 % |
| 1. SIM | 73 | 1.35 | 0.280 | <u>20.7</u> |
| 2. MC | 17 | 1.30 | 0.126 | <u>9.6</u> |
| 3. その他 | 1 | 1.38 | - | - |

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

精度: 1と2

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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 室間精度 | |
|----------|-----|-------------------------------------|-----------------------------------|------|
| | | | S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | CV % |
| GC / MS | | | | |
| 1. 絶対検量線 | 13 | 1.15 | 0.132 | 11.5 |
| 2. 標準添加 | 2 | 0.705 | - | - |
| 3. 内標準 | 80 | 1.14 | 0.169 | 14.8 |

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

例:ジクロロメタン

| 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 | 1.32 | 0.126 | <u>9.5</u> |
| 2. 標準添加 | 2 | 1.27 | - | - |
| 3. 内標準 | 77 | 1.35 | 0.257 | <u>19.1</u> |

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

精度: 1と3

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 | 0 | - | - | - |
| 2. 100以上 200未満 | 1 | 1.12 | - | - |
| 3. 200以上 500未満 | 59 | 1.14 | 0.171 | 15.0 |
| 4. 500以上1000未満 | 31 | 1.11 | 0.170 | 15.4 |
| 5. 1000以上 | 2 | 1.40 | - | - |

| 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) | 47 | 1.10 | 0.155 | 14.0 |
| 2. 1を超え ~ 2以下 | 42 | 1.17 | 0.196 | 16.8 |
| 3. 2を超え ~ 5以下 | 6 | 1.16 | 0.114 | 9.8 |
| 4. 5を超え ~ 10以下 | 0 | - | - | - |
| 5. 10を超える | 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. 0.1未満 | 80 | 1.12 | 0.158 | 14.1 |
| 2. 0.1以上0.3未満 | 13 | 1.20 | 0.197 | 16.5 |
| 3. 0.3以上1.0未満 | 1 | 0.936 | - | - |
| 4. 1.0以上 | 0 | - | - | - |

| 指示値の比 (試料/標準液の最高濃度) | 回答 数 | 平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 室間精度 | |
|------------------------|---------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| | | | S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | CV % |
| 1. 0.25未満 | 34 | 1.10 | 0.174 | 15.9 |
| 2. 0.25以上0.50未満 | 35 | 1.13 | 0.125 | 11.1 |
| 3. 0.50以上0.75未満 | 19 | 1.17 | 0.226 | 19.3 |
| 4. 0.75以上1.0 未満 | 6 | 1.14 | 0.0690 | <u>6.1</u> |
| 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 | 0.000856mg | 95.1 | 30.1 | 活性炭へ吸着さ せた量(mg)を測 定(溶媒抽出法) |
| | | 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) ** | ベンゼン | 43.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 103.4 | 25.0 | 窒素ベースの模 擬大気 |
| | | 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 | |
| 15 | 容器採取 (キャニスター) *** | ベンゼン | 1.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 102.0 | 16.7 | 人工空気(窒素 79%と酸素21%) ベースの模擬大 気 |
| | | トリクロロエチレン | 1.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 94.2 | 17.4 | |
| | | テトラクロロエチレン | 1.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 100.0 | 16.2 | |
| | | ジクロロメタン | 1.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 101.3 | 17.1 | |
| 17 | 容器採取 (キャニスター) **** | ベンゼン | 0.809 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 103.7 | 17.2 | |
| | | ジクロロメタン | 1.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 98.1 | 23.4 | |
| | | 塩化ビニル | 0.151 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 105.6 | 15.5 | |
| | | 1,3-ブタジエン | 0.257 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 95.9 | 12.4 | |
| 18 | | ベンゼン | 1.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 101.8 | 15.3 | |
| | | ジクロロメタン | 1.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 100.0 | 19.1 | |
| | | 塩化ビニル | 0.190 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 100.0 | 16.1 | |
| | | 1,3-ブタジエン | 0.213 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 97.7 | 18.9 | |

(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

**** : 4項目とも全国平均大気濃度程度(18年度は20項目の共存物を添加)

分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

[汚染等]

- ・汚染に十分気をつけて容器の空試験を行って洗浄が十分できているものを試料容器にした。
- ・精度管理用共通試料の分析直前にジクロロメタンによる汚染が認められたため、分析にあたっては特に汚染防止に注意を要した。
- ・希釈装置によるblankでベンゼンが検出されたので、blankも3回測定し平均値により加圧希釈分を補正した。
- ・今回使用したキャニスターは新品で、洗浄装置により12回洗浄を行ったが、1,3-ブタジエンが微量検出され、その影響が多少出る可能性がある。
- ・ベンゼンの空試験の指示値に留意した。
- ・キャニスターのブランクに留意した。
- ・試料吸引ラインの漏れや汚染、濃縮部のメモリーに注意した。
- ・標準試料用キャニスターへ精製水を注入する時、あらかじめ精製水を一時間以上ヘリウムでパージし、測定物質が検出されないことを確認した。また、注入するマイクロシリンジ及びセプタムを洗浄及び焼きだしをした。
- ・試料への汚染等を考え、加圧、測定をすぐに行った。

分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

[汚染等の続き]

- ・内部標準ガスの不純物としてベンゼン、測定室雰囲気中からジクロロメタンの影響があるため、空試験値を差し引いて定量値とした。
 - ・高濃度試料後に分析したためジクロロメタンが汚染している。
 - ・ベンゼン及びジクロロメタンは、抽出溶媒として他の分析室で常時使用されている。
- 精度管理上、環境省の有害大気汚染物質モニタリング調査マニュアルに準拠した操作ブランク試験を行い、次のことを確認した。 GC / MS分析室がベンゼン、ジクロロメタン等で汚染されていないこと。 操作ブランクの標準偏差から求めた定量下限値が有害大気汚染物質モニタリング調査マニュアルに示された目標定量下限値を満足出来ること。
- ・操作ブランクの管理を心掛けた。
 - ・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。
 - ・分析する部屋の周りでの有機溶媒等の使用状況について注意を払って分析を行った。

分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

[試料]

- ・試料には対象物質以外の成分も含まれており、その調製濃度も参加機関に連絡いただければ、参考になる。
- ・試料量については、濃縮装置内のマスフローコントローラにより計測されるため、温度、圧力が標準化されていることから、大気圧は測定していない。
- ・送付したキャニスターのバルブネジ山とスリーブに不良が認められた。
- ・今回の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。一連の測定で感度が変動しないようISガスの残存量と装置の状態に留意して行った。
- ・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)でわかっているため、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

参加機関のコメント

[希釈]

- ・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。
- ・試料到着後、速やかに加圧し、分析を行った。
- ・試料配布時の圧力を教えてもらえれば、圧損失の少ないより正確な圧力希釈が可能となるのではないかと考えた。

[濃縮]

- ・内部標準ガス用キャニスターの内圧が低くなると、内部標準ガス導入量が不安定になるため、同キャニスター内圧が30psi(約206kPa)以上で測定を行った。

[測定]

- ・測定物質により検量線濃度を変更した。
- ・定期点検後のためか、感度及び保持時間があまり安定しておらず、時間の都合上二度分析を行ってよりよいと思われる方のデータを採用した。
- ・検量線用のガスを調製する際のガスの注入に誤差が出ないように気をつけた。
- ・試料が低濃度であったため、通常より低濃度の標準を作成した。
- ・感度変動がないことを確認した。

分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

[標準][内標準]

- ・内標準(d8-トルエン)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、安定性の良い内標はないのだろうか。
- ・指示値は、対象物質と内部標準物質のレスポンス比とした。

[その他]

- ・試料を送付状も何もなく送るのはやめてほしい。内容物、充填圧力を記載した紙を同封してほしい(今回は送付先と異なる箇所から返送してきた)。
- ・分析主担当者の経験年数が1年未満のため、年間分析実績は今年度の試料数を記入した。
- ・検量線の作成等の『試料の指示値』は5回分の平均値を記入した。
- ・ブランク及び汚染・実施要領書に記載されている「約150kPa」の取扱い