

平成21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22年7月 8日 岡山
平成22年7月14日 東京
平成22年7月21日 大阪
平成22年7月26日 仙台
平成22年8月 3日 福岡

試料

- ・高等精度管理調査
- ・共通試料4
人工空気(窒素79%と酸素21%)ベースのガス
- ・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)
4項目
参照項目(分析結果の提出のみ)
「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(平成20年環境省水・大気環境局大気環境課)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」に規定されているすべての項目
- ・調製濃度
全国における環境大気の平均的な濃度レベル程度
ただし、微量の検出となっている項目等については、試料ガス中の安定性等を考慮して、添加していない

試料

・分析対象項目と調製濃度

詳細項目

ベンゼン	: 1.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1,3-ブタジエン	: 0.248 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
トリメチルベンゼン類	: 1.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
ジクロロジフルオロメタン (CFC12)	: 2.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

* トリメチルベンゼン類 (1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン)

試料

・分析対象項目と調製濃度 参照項目

分析対象項目等	調製濃度(μg/m ³)	(備考)
トリクロロエレン *	(1.09)	(参照項目)
テトラクロロエレン	0.345	有害大気汚染物
ジクロロメタン	2.12	質：優先取組物
アクリロニトリル	0.110	質
塩化ビニルモノマー	0.104	
クロホルム	0.20	
1,2-ジクロロエタン	0.206	

トリクロロエチレンについては、試料ガス調製時の汚染があり、分析試料中の濃度は、表のとおりでないと考えられる。

試料

分析対象項目と調製濃度 参照項目

分析対象項目等	調製濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(備考)
エチルベンゼン	2.21	(参照項目) 有害大気汚染 物質：優先取 組物質以外
塩化メチル	2.10	
キシレン類	3.09	
クロロエタン	0.134	
クロロベンゼン	0	
四塩化炭素	0.640	
1,1-ジクロロエタン	0	
1,2-ジクロロエチレン	0	
1,1-ジクロロエチレン	0	
1,2-ジクロロプロパン	0	
p-ジクロロベンゼン	1.22	
o-ジクロロベンゼン	0	
スレン	0.433	
1,1,2,2-テトラクロロエタン	0	
1,1,1-トリクロロエタン	0	
1,1,2-トリクロロエタン	0	
1,2,4-トリクロロベンゼン	0	
トルエン *	(7.66)	
二臭化エチレン	0	
n-ヘキサン	0	

トルエンについては、試料ガス調製時の汚染があり、分析試料中の濃度は、表のとおりでないと考えられる。

試料

・分析対象項目と調製濃度 参照項目

分析対象項目等	調製濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(備考)
HCFC142b	0	(参照項目)
HCFC22	1.80	有害大気汚染 物質以外
CFC114	0.355	
HCFC123	0	
HCFC141b	0.486	
1,3-ジクロロプロパン	0	
HCFC225ca	0	
HCFC225cb	0	
CFC113	0.780	
CFC11	2.29	
ブrometan(臭化メチル)	0.197	

分析方法(推奨方法)

「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)

又は

「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」
(平成20年環境省水・大気環境局大気環境課)

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で測定

詳細項目の結果

- ・ベンゼン
- ・1,3-ブタジエン
- ・トリメチルベンゼン類
(1,2,4-トリメチルベンゼンのみを添加)
- ・ジクロロジフルオロメタン(CFC12)

回答数等

分析項目	回答数	棄却数 **			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
(詳細項目)					
ヘンゲソ	77	0	3	3	3.9(3.9)
1,3-ブタジエン	76	0	2	2	2.5(2.5)
トリフルヘンゲン類	42	1	1	2	4.9(2.4)
ジクロロジフルオロメタン (CFC12)	51	0	2	2	3.9(3.9)

(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

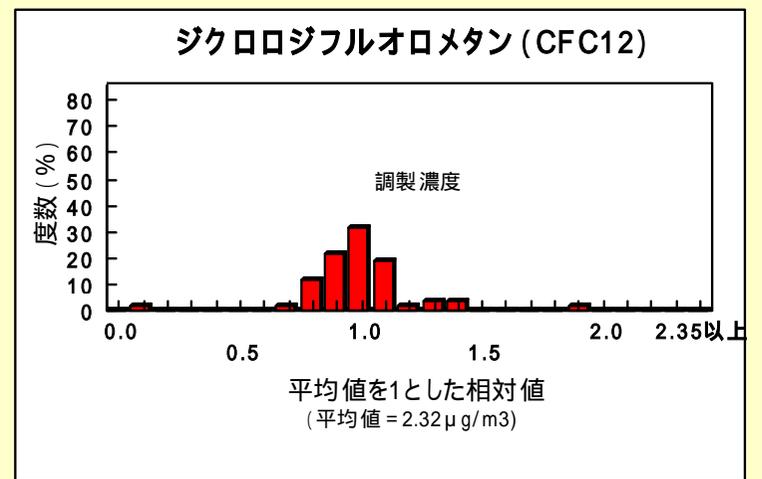
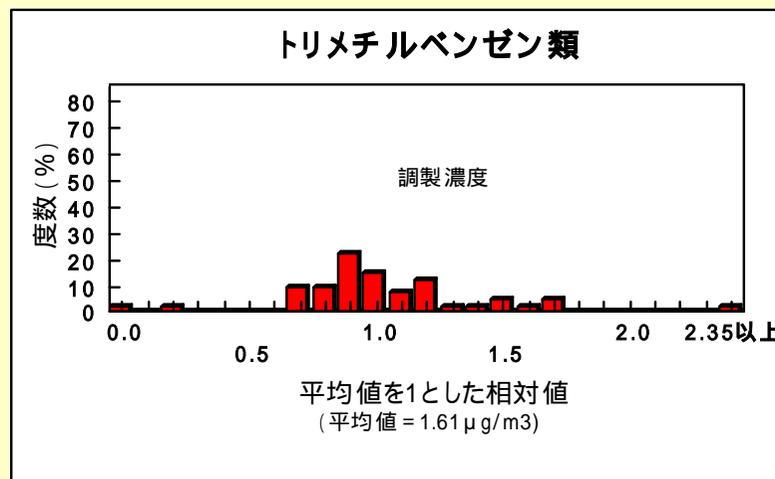
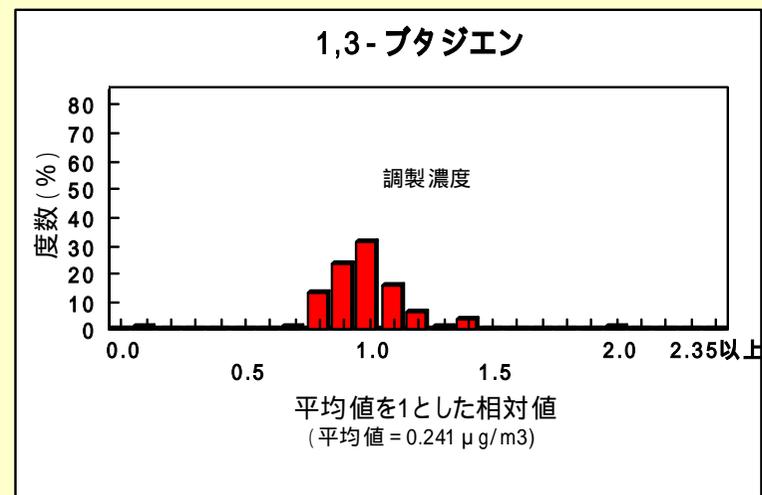
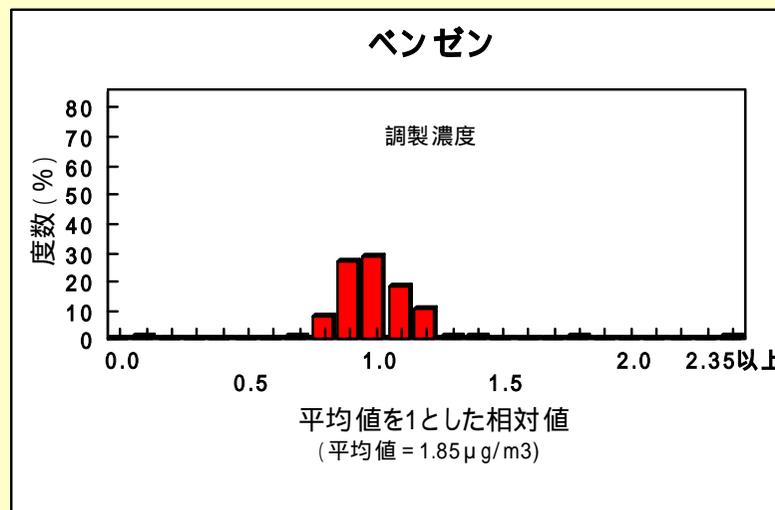
分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	上限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	外れ値棄却 後の平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
(詳細項目)			
ベンゼン	1.08	2.62	1.85
1,3-ブタジエン	0.130	0.352	0.241
トリフルオロメタン類	0	3.29	1.61
ジクロロフルオロメタン (CFC12)	1.32	3.32	2.32

空間精度等

分析項目	棄却	回答数	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) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
ベンゼン	前	77	1.88	0.476	25.2	0.162	4.73	1.82	1.79
	後	74	1.85	0.235	12.7	1.36	2.55	1.81	
1,3-ブタジイン	前	76	0.241	0.0499	20.7	0.0199	0.474	0.239	0.248
	後	74	0.241	0.0338	14.0	0.163	0.335	0.239	
トリメチルベンゼン類	前	41	1.72	0.853	49.7	0.0254	5.81	1.56	1.65
	後	40	1.61	0.553	34.3	0.0254	2.71	1.54	
ジクロロジフルオロメタン (CFC12)	前	51	2.32	0.527	22.8	0.167	4.41	2.31	2.31
	後	49	2.32	0.320	13.8	1.64	3.17	2.31	

(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. GC / MS	77	0	1	2	3
	2. その他	0	-	-	-	-
1,3-ブタジエン	1. GC / MS	76	0	1	1	2
	2. その他	0	-	-	-	-
トリメチルベンゼン類	1. GC / MS	42	1	0	1	2
	2. その他	0	-	-	-	-
CFC12	1. GC / MS	51	0 -	1	1	2
	2. その他	0		-	-	-

外れ値の原因例

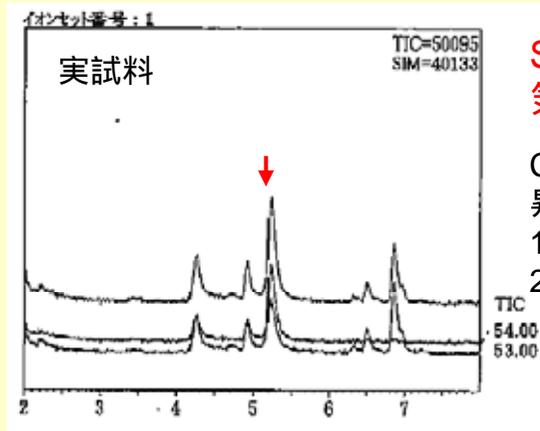
機関	外れ値の項目	外れ値	アンケートの回答	添付資料からの推定
A	ベンゼン、1,3-ブタジエン、CFC12	Grubbs(小さい値)	(回答なし)	送付資料等から計算したところ、設定値に近い値であった。 計算間違い の可能性はある。
B	ベンゼン、1,3-ブタジエン、CFC12	Grubbs(大きい値)	測定値が濃度であるにもかかわらず試料量で割ってしまったため、どの結果もおおよそ2倍となった。	送付資料等から計算したところ、設定値に近い値であった。報告書の計算式に従って計算すると報告値に近い値となった。 計算間違い であると推定。
C	ベンゼン	Grubbs(大きい値)	(回答なし)	送付資料等から計算したところ約 $5.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、報告値に近い値であった。クロマトグラムへの添付がないため詳細な検討はできず、 棄却原因は不明 である。

外れ値の原因例

機関	外れ値の項目	外れ値	アンケートの回答	添付資料からの推定
D	トリメチルベンゼン類	ND	4-エチルトルエンを1,2,4,トリメチルベンゼンと同定し、添加されていない1,3,5トリメチルベンゼンを1,2,4,トリメチルベンゼンと同定し定量した。	試料指示値に対してブランク指示値が高い。キャニスターや試料ライン等の 汚染の可能性 がある。
E	トリメチルベンゼン類	「0」に近い値	検量線が引けている、リテンションタイムがずれていない、他の同時測定成分が問題なく測定できていることから分析手法に問題はないと考えられる。	送付資料等から計算したところ約0.017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、報告値に近い値であった。試料指示値に対するブランク指示値が高いが、 原因は不明 である。
F	トリメチルベンゼン類	Grubbs(大きい値)	圧力の単位換算の計算間違いがあり、希釈倍率が違っていた。計算間違いを直してもなお大きい値を示していたので、キャニスターの汚染と思われる。	送付資料等から計算したところ約5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、報告値に近い値であった。クロマトグラム等には問題はなく、 原因は不明 である。

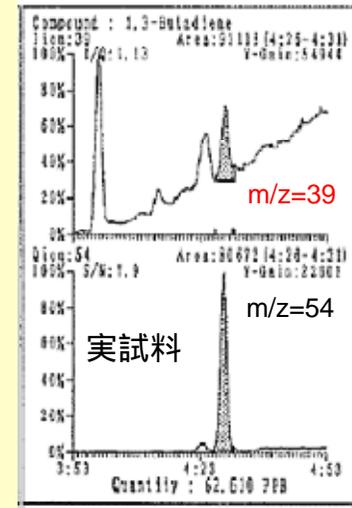
クロマトグラム等 例1

1,3-ブタジエン(詳細項目)



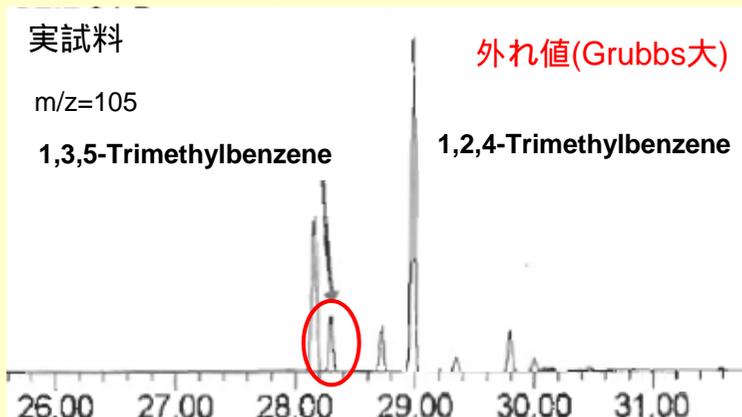
S/Nが悪く、ピークもテーリング気味

Column: SPB-1(0.32mm x 60m, 4 μ m)
昇温条件: 50 (2min)-20 /min-
100 -10 /min-170 -4 /min-
200 -15 /min-245 (0min)



確認用イオン(m/z=39)のベースラインが良好でない

トリメチルベンゼン類(詳細項目)



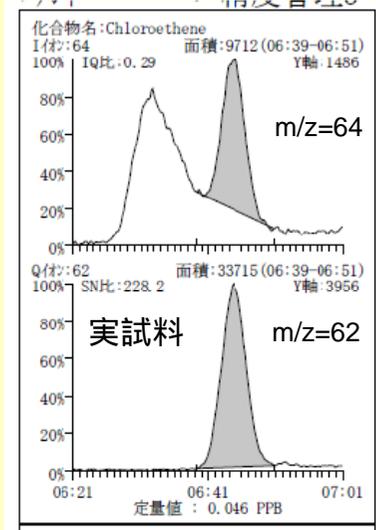
Column: Aquatic (0.25mm x 60m, 1 μ m)
昇温条件: 40 -3.5 /min-80 (4min)-
6 /min-120 -15 /min-200 (13min)

ピーク形状、分離は良好であるが、添加していない1,3,5-トリメチルベンゼンと同定されるピークが出現

Column: Aquatic (0.25mm x 60m, 1 μ m)
昇温条件: 35 (2min)-3.5 /min-80 (2min)-
6 /min-120 -15 /min-200 (6min)

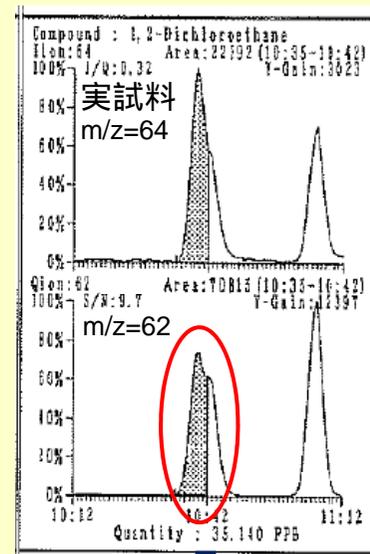
クロマトグラム等 例2

塩化ビニルモノマー(参照項目)



確認用イオン(m/z=64)のベースラインが良好でない

1,2-ジクロロエタン(参照項目)

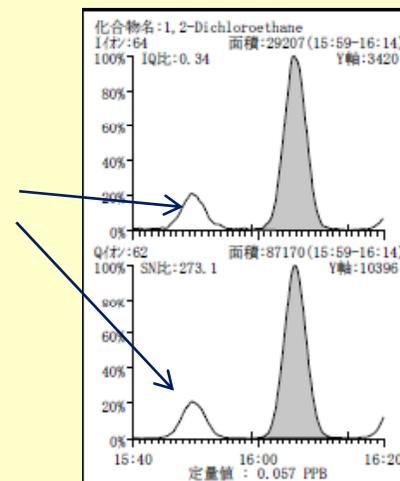


1,2-ジクロロエタンのピークがベンゼンのフラグメントのピークと分離していない

Column: Aquatic (0.25mm x 60m, 1 μ m)
昇温条件: 40 -3.5 /min-80 (4min)-6 /min-120 -15 /min-200 (13min)

Column: Aquatic (0.25mm x 60m, 1.4 μ m)
昇温条件: 40 (1min)-3.5 /min-80 (2min)-15 /min-15 /min-200 (10min)

ベンゼンのフラグメント

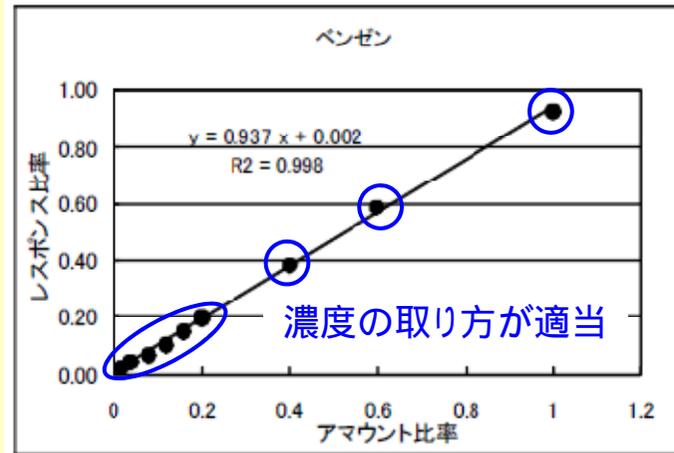


分離している例

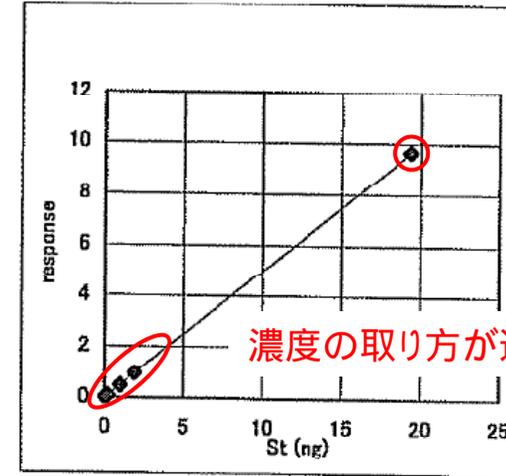
Column: Aquatic (0.25mm x 60m, 1.4 μ m)
昇温条件: 40 (1min)-3.5 /min-80 (2min)-15 /min-200 (10min)

クロマトグラム等 例3

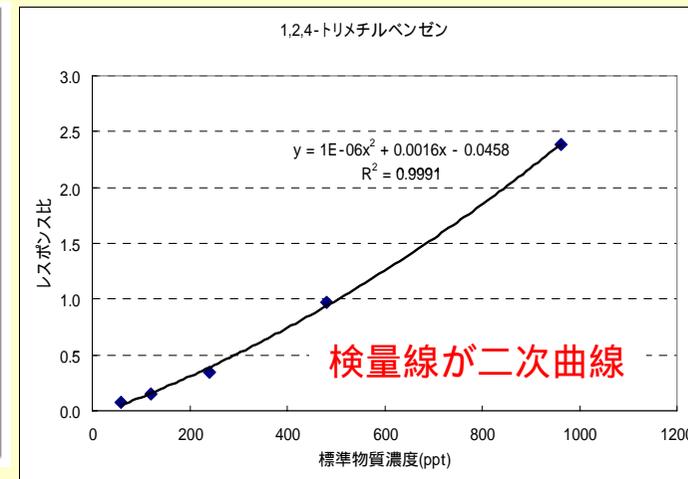
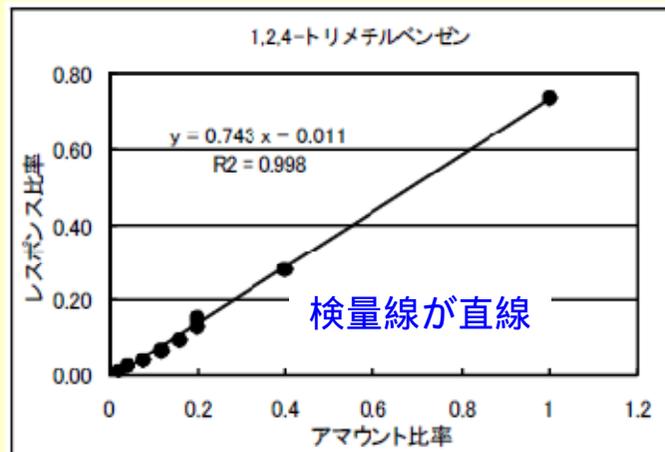
ベンゼンの検量線の例



ベンゼン[78]



1,2,4-トリメチルベンゼンの検量線の例



要因別の解析

外れ値等を棄却後の解析

解析において、4項目共通で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
- ・パーティガスの種類
- ・GC / MS装置の型式
- ・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
- ・試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比
- ・室内測定精度 (CV%)
- ・分析方法
- ・試料の希釈操作 (希釈倍率)
- ・除湿部の有無
- ・GC / MSイオン検出法

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
(下記のように、多くの項目にわたってみられた要因はあったが、
一定の傾向を示している要因はひとつであった)

一定の傾向を示していた要因

「CFC12に関する分析方法別の定量方法に関する解析」

- ・昨年度の試料数
トリメチルベンゼン類、CFC12 室間精度
- ・経験年数
1,3-ブタジエン 室間精度
- ・分析に要した日数
ベンゼン、トリメチルベンゼン類 室間精度
トリメチルベンゼン類 平均値
- ・室内測定回数
トリメチルベンゼン類 室間精度
1,3-ブタジエン、トリメチルベンゼン類 平均値

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あったが、
一定の傾向を示している要因はなかった)*

・試料量

1,3-ブタジエン 平均値

・試料の希釈操作(希釈倍率)

CFC12 平均値

・分析方法別の定量方法

CFC12 室間精度

CFC12 平均値

・試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比

ベンゼン、1,3-ブタジエン、トリメチルベンゼン類、CFC12 室間精度

定量方法に関する解析

CFC12

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	5	2.03	0.0828	4.07
2. 標準添加	2	2.20	-	-
3. 内標準	42	2.36	0.327	13.9

注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる
(両側危険率 5%)。

平均値 : 1と3

精度 : 1と3

参照項目の結果

空間精度等

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 %				
(参照項目：有害大気汚染物質：優先取組物質)									
トリクロロエチレン	前	70	1.82	0.783	42.9	0.172	7.33	1.80	(-)
	後	67	1.79	0.323	18.1	1.04	2.48	1.80	
テトラクロロエチレン	前	69	0.388	0.180	46.5	0.0321	1.63	0.350	0.345
	後	64	0.361	0.0647	17.9	0.250	0.556	0.346	
ジクロロメタン	前	68	2.17	0.374	17.3	0.175	3.01	2.16	2.12
	後	67	2.20	0.285	13.0	1.41	3.01	2.16	
アクリロニトリル	前	62	0.134	0.0452	33.8	0.0198	0.296	0.123	0.110
	後	60	0.128	0.0348	27.1	0.0198	0.235	0.121	
塩化ビニルモノマー	前	65	0.106	0.0232	21.8	0.00908	0.192	0.105	0.104
	後	63	0.106	0.0169	15.8	0.0746	0.156	0.105	
クロホルム	前	63	0.219	0.0669	30.6	0.0170	0.604	0.211	0.200
	後	59	0.212	0.0307	14.5	0.148	0.281	0.211	
1,2-ジクロロエタン	前	64	0.232	0.0578	24.9	0.0174	0.406	0.227	0.206
	後	62	0.233	0.0469	20.1	0.159	0.356	0.227	

空間精度等

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 %				
(参照項目：有害大気汚染物質：優先取組物質以外)									
工場・ビル	前	39	2.60	1.27	48.8	0.275	7.26	2.28	2.21
	後	36	2.41	0.600	24.9	1.30	4.17	2.27	
塩化ナトリウム	前	34	2.17	0.580	26.7	0.0175	4.10	2.10	2.10
	後	31	2.15	0.246	11.4	1.71	2.83	2.10	
粉じん類	前	41	3.19	1.35	42.1	0.459	7.25	3.04	3.09
	後	41	3.19	1.35	42.1	0.459	7.25	3.04	
硝酸化合物	前	31	0.163	0.143	87.8	0.0107	0.903	0.136	0.134
	後	28	0.138	0.0241	17.4	0.0978	0.189	0.136	
工場・ビル	前	5	0.0227	0.0150	66.2	0.00870	0.0474	0.0203	0
四塩化炭素	前	37	0.680	0.195	28.7	0.0520	1.13	0.652	0.640
	後	36	0.697	0.166	23.8	0.496	1.13	0.654	

空間精度等

分析項目	棄却	回答数	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) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
(参照項目：有害大気汚染物質：優先取組物質以外)									
1,1-ジクロロエタン	前	1	0.0150	-	-	-	-	-	0
1,2-ジクロロエタン	前	1	0.0158	-	-	-	-	-	0
1,1-ジクロロエタン	前	2	0.0310	-	-	-	-	-	0
1,2-ジクロロエタン	前	3	0.0195	0.0185	94.9	0.00289	0.0395	0.0162	0
p-ジクロロベンゼン	前	29	1.25	0.315	25.3	0.821	2.20	1.19	
	後	28	1.21	0.261	21.5	0.821	1.88	1.17	1.22
o-ジクロロベンゼン	前	5	0.0853	0.0989	116	0.00910	0.218	0.0243	0
スチレン	前	34	0.476	0.209	44.0	0.0461	1.04	0.426	
	後	34	0.476	0.209	44.0	0.0461	1.04	0.426	0.433

空間精度等

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 %				
(参照項目：有害大気汚染物質：優先取組物質以外)									
1,1,2,2-テ トラクロロエタン	前	4	0.0355	0.0465	131	0.00322	0.104	0.0175	0
1,1,1-トリ クロロエタン	前	3	0.0152	0.00114	75.2	0.00200	0.0220	0.0216	0
1,1,2-トリ クロロエタン	前	2	0.0128	-	-	-	-	-	0
1,2,4-トリク ロロベンゼン	前	2	0.578	-	-	-	-	-	0
トルエン	前	42	15.8	4.50	28.5	1.44	28.4	14.8	(-)
	後	37	15.0	1.71	11.4	12.4	19.9	14.6	
二臭化イ ソレン	前	1	0.0288	-	-	-	-	-	0
n-ヘキサン	前	4	0.341	0.0791	23.2	0.265	0.432	0.333	0

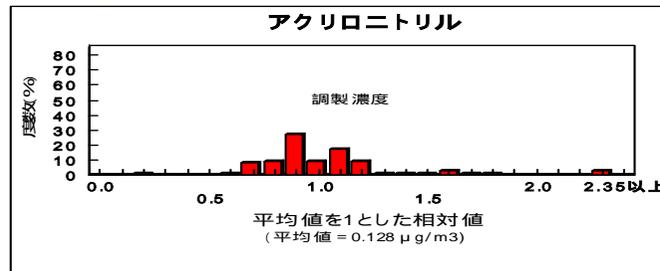
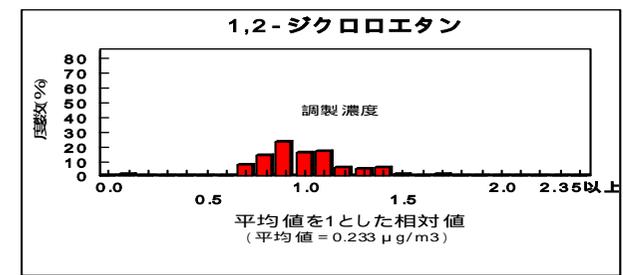
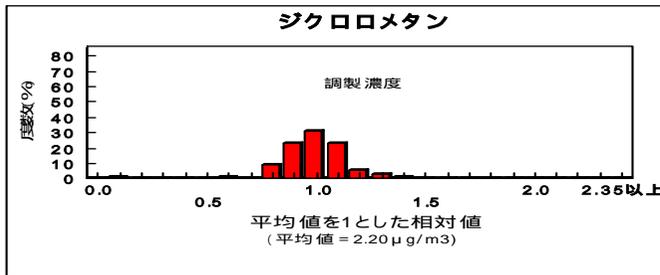
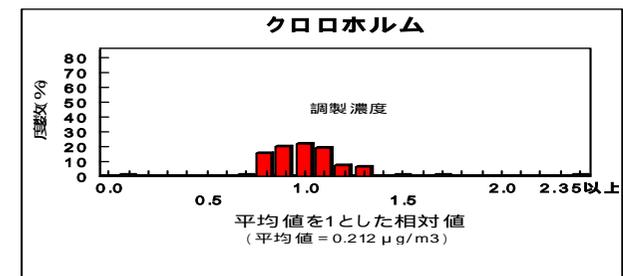
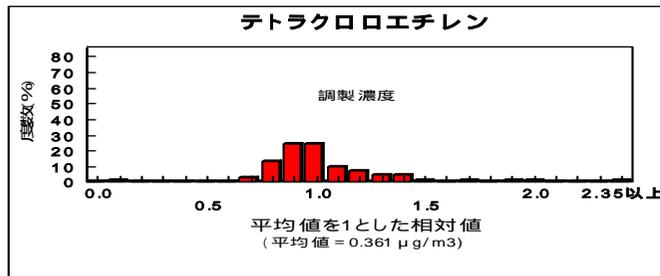
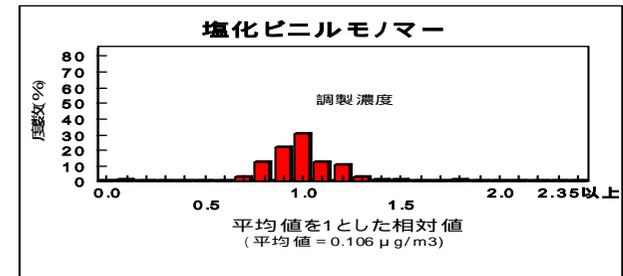
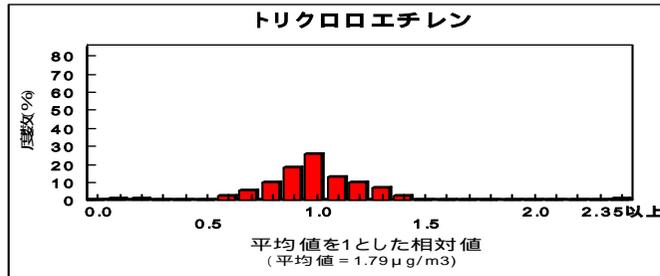
空間精度等

分析項目	棄却	回答数	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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 %				
(参照項目：有害大気汚染物質以外)									
HCFC142b	前	1	0.0134	-	-	-	-	-	0
HCFC22	前	17	1.81	0.398	21.9	0.390	2.16	1.91	1.80
	後	16	1.90	0.160	8.4	1.58	2.16	1.93	
CFC114	前	33	0.567	1.16	204	0.0296	6.98	0.350	0.355
	後	29	0.353	0.0486	13.8	0.272	0.483	0.350	
HCFC123	前	2	0.0419	-	-	-	-	-	0
HCFC141b	前	13	0.495	0.0853	17.2	0.274	0.649	0.484	0.486
	後	11	0.501	0.0378	7.6	0.454	0.555	0.484	

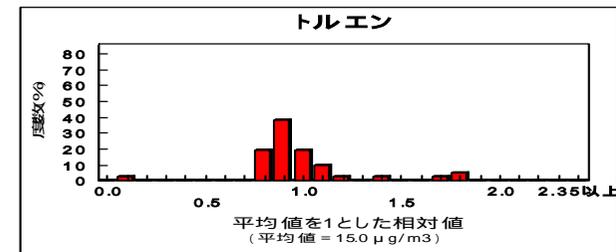
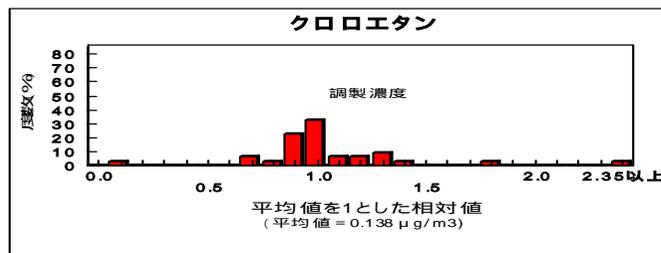
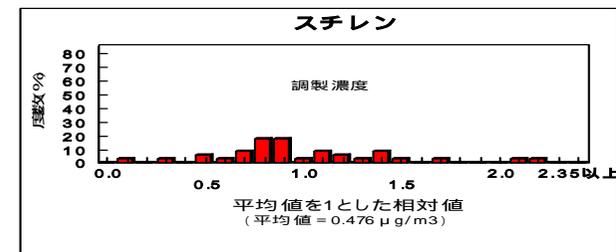
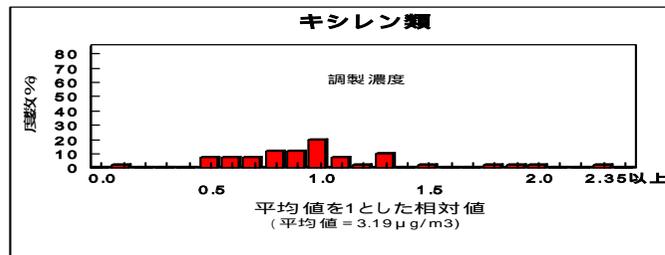
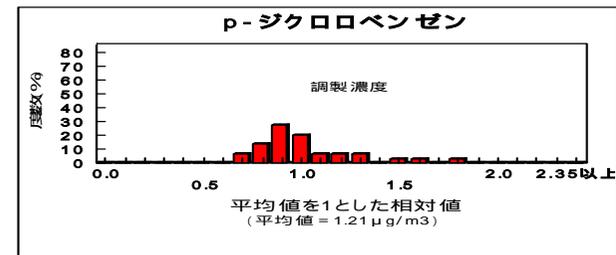
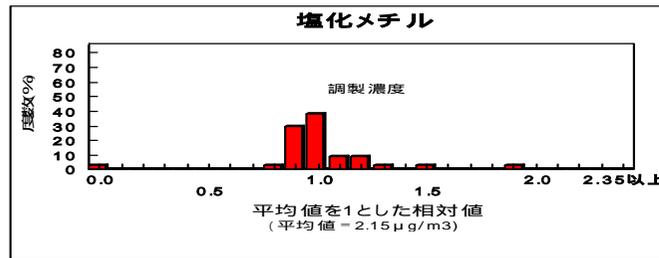
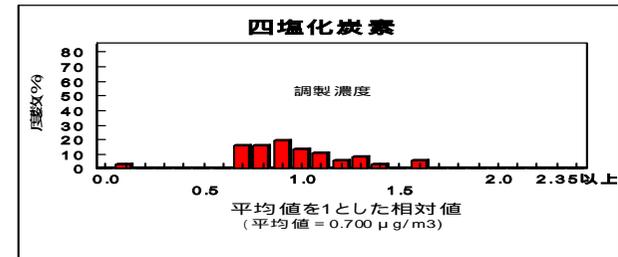
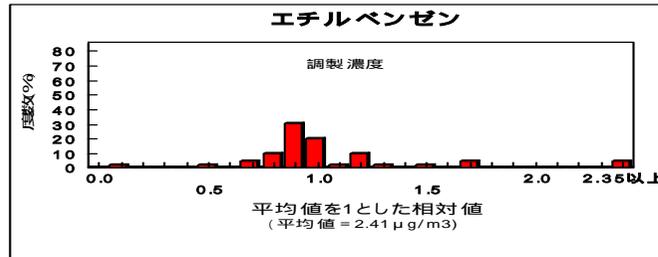
空間精度等

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 %				
(参照項目：有害大気汚染物質以外)									
1,3-ジクロロペンタン	前	4	0.192	0.331	172	0.0150	0.688	0.0333	0
HCFC225c a	前	2	0.101	-	-	-	-	-	0
HCFC225c b	前	1	0.0189	-	-	-	-	-	0
CFC113	前	35	0.817	0.222	27.1	0.0636	1.50	0.783	0.780
	後	33	0.819	0.141	17.2	0.587	1.12	0.783	
CFC11	前	36	2.35	0.727	30.9	0.172	4.39	2.37	2.29
	後	33	2.42	0.389	16.1	1.61	3.33	2.38	
ブロメタン (臭化メタン)	前	32	0.212	0.0590	27.8	0.0161	0.393	0.204	0.197
	後	30	0.212	0.0356	16.7	0.160	0.309	0.204	

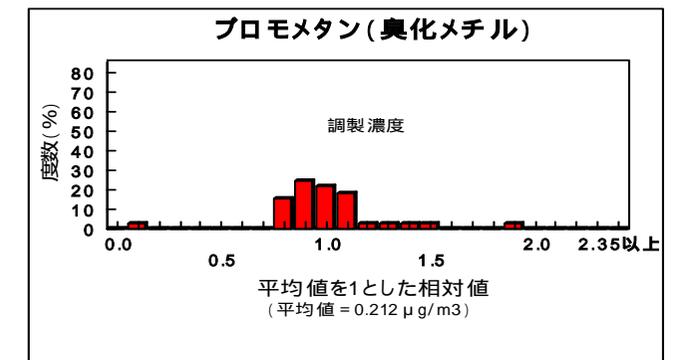
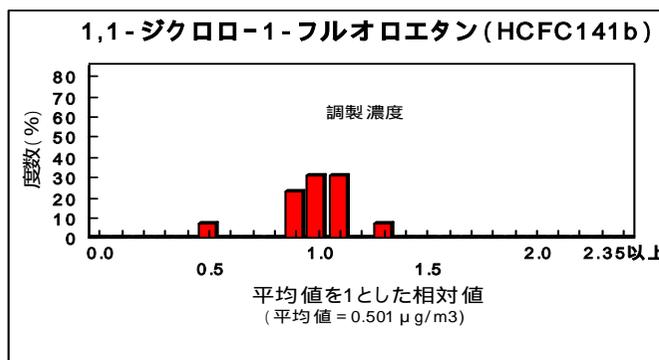
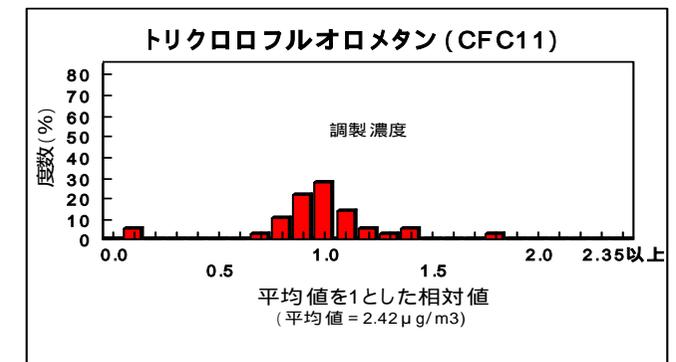
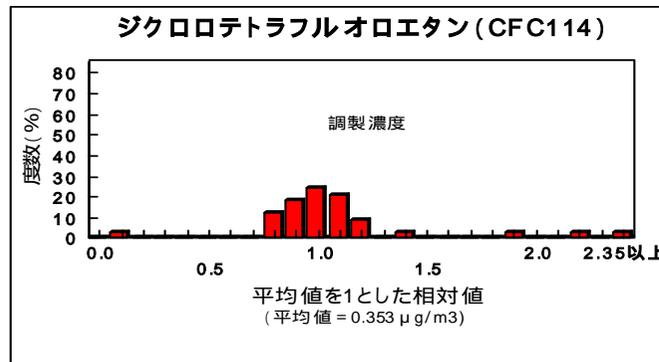
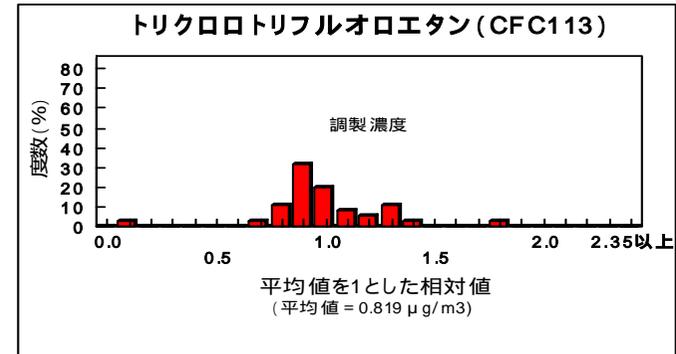
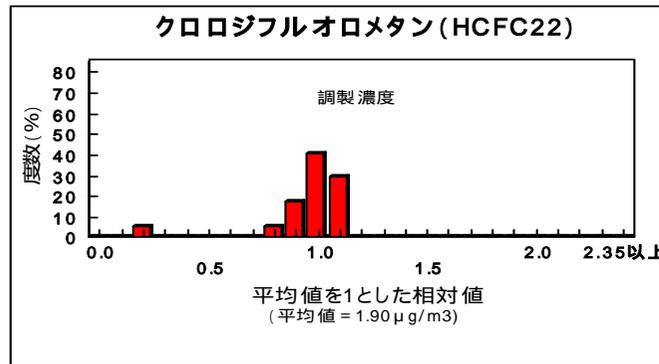
ヒストグラム



ヒストグラム



ヒストグラム



空間精度等

参照項目 (追加した項目)

空間精度 (CV) (外れ値を除く)	該当する項目 (___は優先取組物質)
20 % 未満	<p>トクロロフルン、テトラフルン、ジクロロメタン、塩化ビニル、クロロホルム、塩化メタン、クロロエタン、トクロロフルン、クロロジフルオロメタン(HCFC22)、ジクロロテトラフルン(CFC114)、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC141b)、トクロロトリフルオロメタン(CFC113)、トクロロフルオロメタン(CFC11)、ブクロロメタン(臭化メタン)</p> <p>ベンゼン、1,3-ブタジエン、ジクロロジフルオロメタン(CFC12)</p>
20~30 %	<p>アクリロニトリル、1,2-ジクロロエタン、トルエン、四塩化炭素、p-ジクロロベンゼン</p>
30~40 %	- トリメチルベンゼン類
40 % 以上	トルエン類、メタン

は詳細項目の結果

ND等

参照項目（添加していない項目）

分析項目	回答数	ND等
（有害大気汚染物質：優先取組物質以外）		
クロロベンゼン	29	24
1,1-ジクロロエタン	30	29
1,2-ジクロロエチレン	19	18
1,1-ジクロロエチレン	29	27
1,2-ジクロロプロパン	29	26
o-ジクロロベンゼン	27	22
1,1,2,2-テトラクロロエタン	25	21
1,1,1-トリクロロエタン	31	28
1,1,2-トリクロロエタン	29	27
1,2,4-トリクロロベンゼン	23	21
二臭化エチレン	13	12
n-ヘキサン	4	0

N D等

参照項目（添加していない項目）

分析項目	回答数	N D等
（有害大気汚染物質以外）		
HCFC142b	12	11
HCFC123	11	9
1,3-ジクロロプロパン	25	21
HCFC225ca	11	9
HCFC225cb	11	10

検出下限 (詳細項目)

検出下限値 (詳細項目)

分析項目	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
(詳細項目)					
ベンゼン	77	0.031	0.001	1	0.010
1,3-ブタジエン	76	0.0096	0.00096	0.1	0.0056
トリフルオロエーテル類					
1,2,4-トリフルオロエーテル	42	0.015	0.002	0.064	0.010
1,3,5-トリフルオロエーテル	42	0.013	0.002	0.055	0.0078
ジクロロジフルオロメタン (CFC12)	51	0.015	0.000687	0.1	0.010

検出下限(参照項目)

検出下限値(参照項目: 試料中に添加していない項目)

分析項目	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
(大気汚染物質: 優先取組物質以外)					
クロロベンゼン	24	0.013	0.001	0.04	0.0070
1,1-ジクロロエタン	28	0.0095	0.0009	0.031	0.0070
1,2-ジクロロエレン	18	0.013	0.001	0.044	0.0060
1,1-ジクロロエレン	27	0.013	0.001	0.07	0.0070
1,2-ジクロロプロパン	26	0.012	0.002	0.04	0.0075
o-ジクロロベンゼン	22	0.021	0.002	0.08	0.0095
1,1,2,2-テトラクロロエタン	21	0.023	0.003	0.1	0.010
1,1,1-トリクロロエタン	28	0.014	0.001	0.04	0.0085
1,1,2-トリクロロエタン	27	0.017	0.002	0.07	0.0060
1,2,4-トリクロロベンゼン	21	0.036	0.003	0.2	0.020
二臭化エレン	12	0.023	0.002	0.07	0.018
n-ヘキサン	0	-	-	-	-

検出下限 (参照項目)

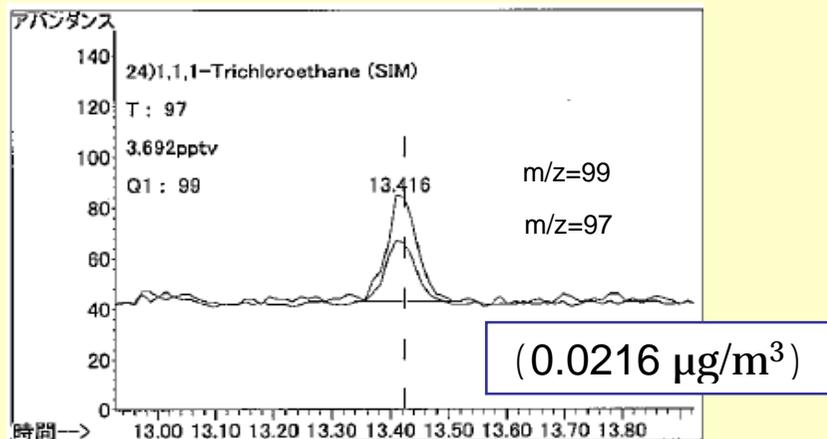
検出下限値 (参照項目：試料中に添加していない項目)

分析項目	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
(有害大気汚染物質以外)					
HCFC142b	11	0.012	0.002	0.03	0.01
HCFC123	9	0.016	0.005	0.04	0.01
1,3-ジクロロプロパン	21	0.023	0.002	0.089	0.020
HCFC225ca	9	0.028	0.008	0.06	0.02
HCFC225cb	10	0.020	0.003	0.04	0.015

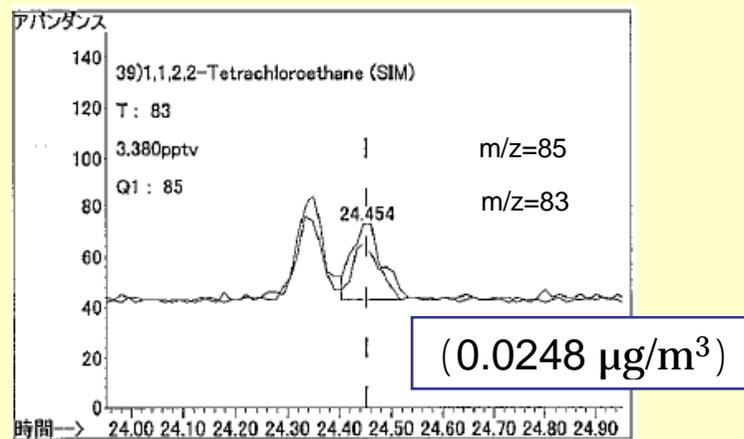
クロマトグラム等 例4

(試料中に添加していない項目)

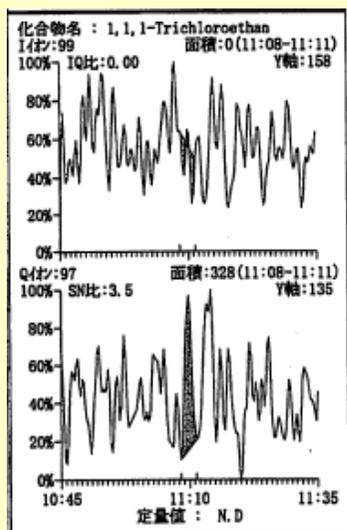
1,1,1-トリクロロエタン



1,1,2,2-テトラクロロエタン

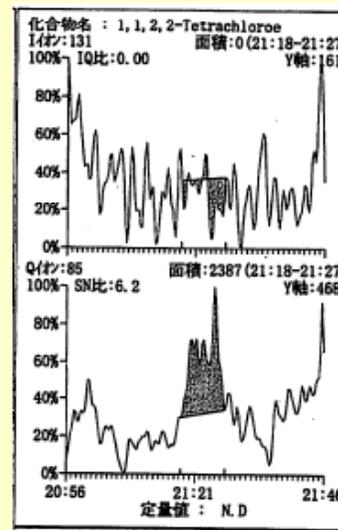


コンタミネーションのため、添加していない項目のピークあり



m/z=99

m/z=97



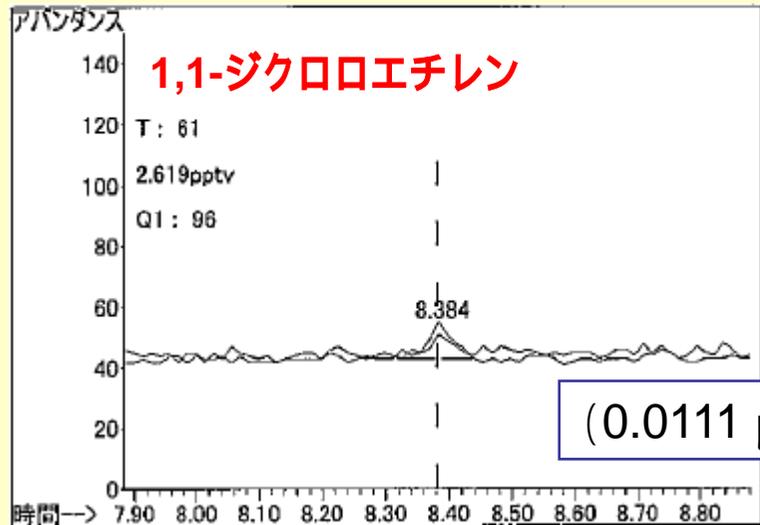
m/z=131

m/z=85

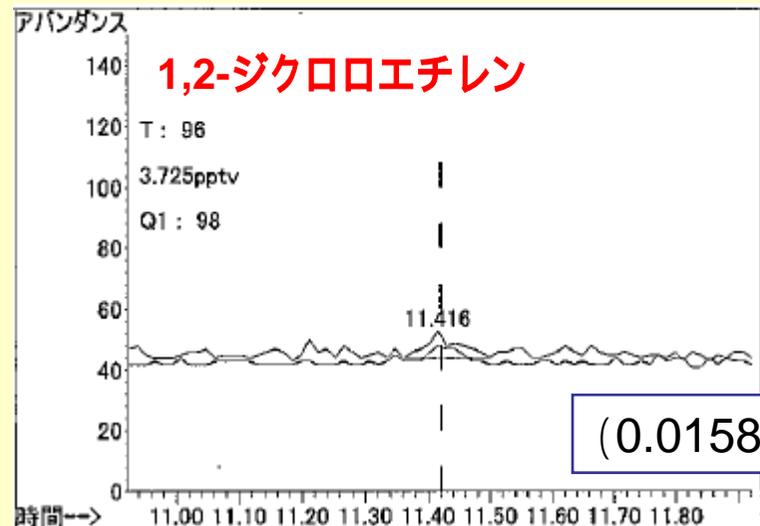
検出下限未満の例

クロマトグラム等 例5

(試料中に添加していない項目)



S/N < 3であるが、検出下限
以上として定量



値の信頼性は？

過去の結果

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	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	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	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	
18		ベンゼン ジクロロメタン 塩化ビニル 1,3-ブタジエン	1.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.190 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.213 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	101.8 100.0 100.0 97.7	15.3 19.1 16.1 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]

- ・室内でのジクロロメタン等による汚染を防ぐため、キャニスターのリークチェックや精製水の管理並びに室内での有機溶媒の使用状況等に気を配った。
- ・ベンゼンの空試験値が比較的大きいため、分析前に空試験値が下がるまで、洗浄を繰り返した。
- ・ベンゼンの空試験値に留意した。
- ・試料吸引ラインの漏れ、汚染、濃縮部のメモリーに注意した。
- ・キャニスターの汚染に注意した。
- ・室内空気による汚染に十分配慮しながら、キャニスターの濃縮装置への取付け及び分析を行った。
- ・試料等汚染防止に留意した(測定室内雰囲気、装置等焼き出し、空試験管理など)。

分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

[試料(希釈)]

- ・トルエンについては検量線を大きく越える濃度であったため濃縮量を100mLとして測定した。
- ・定期モニタリングにおいて圧希釈を行っているので、今回も同様に圧希釈した。
- ・キャニスター内の圧変化(サンプリング量や回数によりSTDとのキャニスターとの圧的相違)に留意した。
- ・1.2.4-トリメチルベンゼンのみ試料量(濃縮量)250mLとした。

[測定]

- ・測定対象物質のピークが他の物質ピークと重なっていないか注意した。
- ・分析項目数が多いので、ピークの同定に留意した。
- ・1,3-ブタジエンのピーク保持時間(7.3分)の付近に共存物質が多いため、その分離が不十分であり、濃度がやや高めになると考えられる。
- ・カラムはDB624 30mとDBVRX 30mをつないだものを使用した。
- ・機器の感度変動に留意して測定を行った。

分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

[検量線]

- ・ベンゼン環を持つ物質の検量線が二次曲線になる現象が見られる。1シーケンス内での内部標準物質のみ感度変動が大きく、絶対検量法を用いざるを得ない状況である。現在、原因究明のためメーカー及び代理店と対応を検討中である。
- ・STDの段階的希釈操作に留意した。
- ・標準試料を作成する際、ガス注入量の誤差がないように気を付けた。
- ・検量線の直線性が高沸点側で悪かった。原因がわからないので、この精度管理結果を注視している。
- ・検量線を低濃度用(5点)と高濃度用(6点)の2種類作成し、各分析対象成分の測定結果により使い分けた。
- ・試料濃度に合わせて検量線範囲を設定した。
- ・検量線の範囲に注意した。
- ・試料の濃度が低いため、検量線の直線性(5ppbを除いても値がかわらないか)に気をつけた。

分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

[内標準物質]

- ・1,3-ブタジエンとCFC12については内部標準物質にペンタン-d12を用いた。
- ・内標準物質を3種類使用しているので添加量は導入量で記入した。
- ・内標準物質は、トルエン-d8、フルオロベンゼン及びクロロベンゼン-d5の3種類の混合ガスを使用し、試料中の化合物のリテンションタイムに応じて定量に使用する内標準物質を使い分けた。
- ・内部標準物質の変動に留意した。

[その他]

- ・分析機器汚染防止のため、試料圧力と大体の濃度(最大の濃度)を事前に教えてほしい(実際の環境大気もその二つの情報は事前に分かっている)。
- ・液体窒素等の準備が必要なので、試料到着日は前もって知らせてほしい。
- ・設定濃度が不明のため、通常の1/4の試料量で濃度レベルを確認し、検量線濃度範囲を設定した。
- ・今回は定量できなかったが、今回の試料にはトルエンが高めに含有しているようであり、一斉分析する場合、試料に限りがあるため、希釈をどうするか検討しないといけないと感じた。

分析実施上の留意点等

参加機関のコメント

[その他]

- ・トルエンの濃度が検量線最高濃度を超えていたため、今回は報告しなかった。キャニスター1つのみで濃度範囲の広い試料の測定を行うには限界があると感じた。
- ・参照項目のうち、特定の成分(トルエン)の濃度が高すぎる。もう少し、トルエン濃度を下げた試料調製をお願いしたい。
- ・トリメチルベンゼン類は検量線が立たなかったため、報告できなかった。キャニスターを用いて測定する場合、比較的高沸点な化合物の検量線に問題が生じることが多いように思う。
- ・試料容器の返送元が送付先と違っているので事前に連絡してほしい
- ・この精度管理調査への申し込みをする段階で、キャニスターの送付・返送に関するもう少し詳細な日程、送付してから返送されるまでにかかるおおまかな期間、を教えていただくと他の調査日程との折り合いがつけやすい。
- ・試料供試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ません。
- ・標準物質及び内標準物質ともにpptv表示の標準ガスのため、検量線作成範囲及び内標準物質の添加量はpptv表示とした。
- ・内部標準ガスの不純物としてベンゼン、測定室雰囲気からジクロロメタン、トリクロロエチレンの影響があったため、空試験の値を差し引いて定量値とした。