

平成22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23年7月12日 東京
平成23年7月21日 大阪

試料(1)

- ・高等精度管理調査

- ・共通試料2

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(2)

昨年度の調査結果を踏まえた追跡調査 (分析対象項目と調製濃度)

- 詳細項目を変更する
 - これまで調査での共通の項目
ベンゼン
 - 昨年度に精度の良くなかった項目
1,2-ジクロロエタン
トリメチルベンゼン類
四塩化炭素
- 全体的には昨年度より若干低濃度とする。
- 添加物質も若干変える。
例えば、トリメチルベンゼン類では昨年度はひとつの物質(1,2,4-トリメチルベンゼン)であったが、ふたつの物質(1,2,4-トリメチルベンゼン及び1,3,5-トリメチルベンゼン)を添加する。

試料(3)

・詳細項目

分析対象項目	調製濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ *		環境基準値等	
	H21	H22	基準値	指針値
ベンゼン	1.79	1.14	3.0	
1,3-ブタジエン	0.248	(0.113)		2.5
1,2-ジクロロエタン	(0.206)	0.226		1.6
トリメチルベンゼン類	1.65	1.50		
1,2,4-トリメチルベンゼン	1.65	1.25		
1,3,5-トリメチルベンゼン	0	0.25		
四塩化炭素	(0.640)	0.321 **		
ジクロロジフルオロメタン(CFC12)	2.21	(1.76)		

* : ()は参照項目としての調査である。

** : 分析結果を示す。

試料(4)

・参照項目

分析対象項目等	調製濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(備考)
トリクロロベンゼン	1.22 *	(参照項目) 有害大気汚染物 質：優先取組物 質
ポリクロロベンゼン	0.276	
ジクロロメタン	1.41	
アクリロニトリル	0.110	
塩化ビニルモノマー	0.078	
クロロホルム	0.199	
1,3-ブタジエン	0.113	

*：分析結果を示す。

試料(5)

・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 塩化メチル キシレン類 クロロエタン クロロベンゼン 1,1-ジクロロエタン 1,2-ジクロロエチレン 1,1-ジクロロエチレン 1,2-ジクロロプロパン p-ジクロロベンゼン o-ジクロロベンゼン スチレン 1,1,2,2-テトラクロロエタン 1,1,1-トリクロロエタン 1,1,2-トリクロロエタン 1,2,4-トリクロロベンゼン トルエン 二臭化エチレン n-ヘキサン	1.33 1.37 0.795 0.080 0.141 1.22 0.325 5.36	(参照項目) 有害大気汚染物質：優先取組物質以外

試料(6)

・参照項目

分析対象項目等	調製濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(備考)
HCFC142b	0.125	(参照項目) 有害大気汚染 物質以外
HCFC22	1.08	
CFC12	1.76	
CFC114	0.213	
HCFC123		
HCFC141b	0.292	
1,3-ジクロロプロパン	0.139	
HCFC225ca		
HCFC225cb		
CFC113	0.546	
CFC11	1.43	
ブロメタン(臭化メチル)	0.158	

分析方法(推奨方法の根拠)

「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)
に定める方法

具体的には、

「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(推奨方法の詳細)

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

詳細項目の結果

- ・ベンゼン
- ・1,2-ジクロロエタン
- ・トリメチルベンゼン類
(1,2,4-トリメチルベンゼン及び
1,3,5-トリメチルベンゼンを添加)
- ・四塩化炭素

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)					
ベンゼン	74	1	0	1	1.4(1.4)
1,2-ジクロロエタン	76	1	1	2	2.6(1.3)
トクロベンゼン類	43	0	0	0	0.0(0.0)
四塩化炭素	51	1	1	2	4.0(2.0)

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。

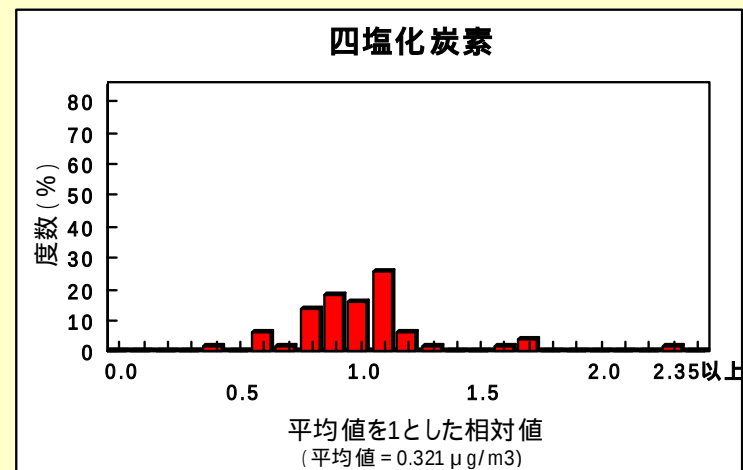
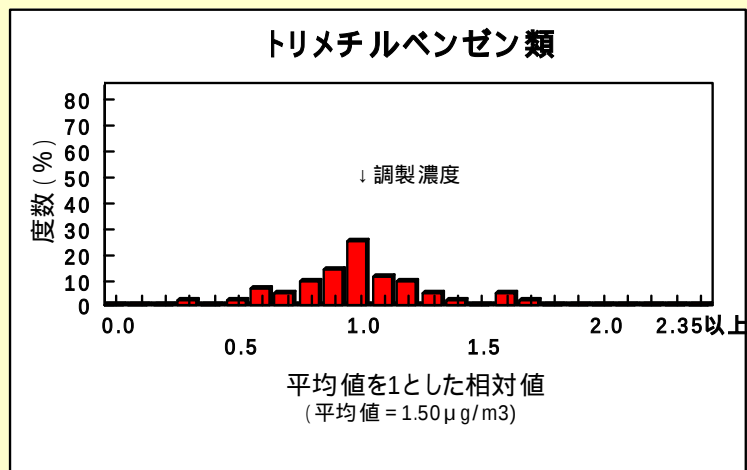
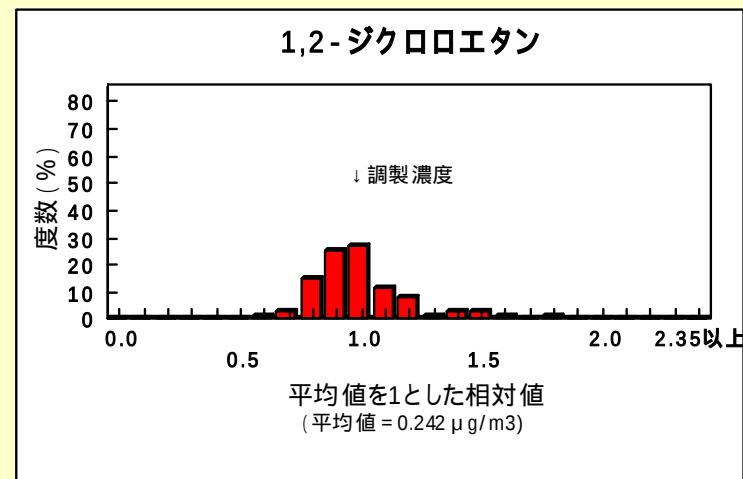
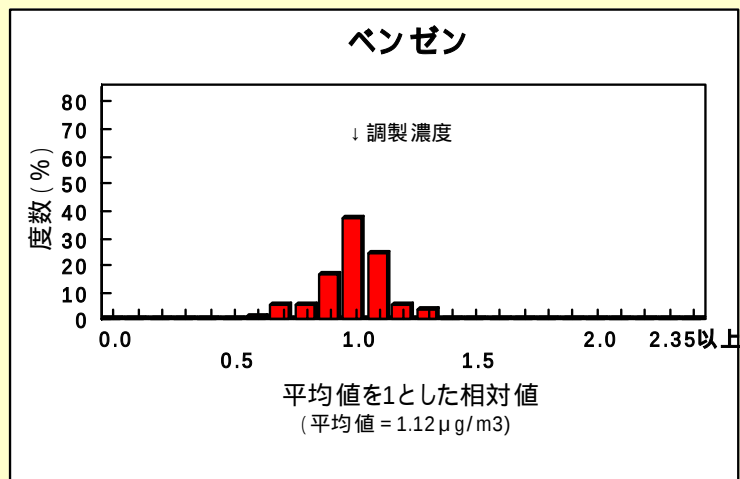
棄却限界値と平均値

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	上限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	外れ値等棄却 後の平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
(詳細項目) ベンゼン	0.616	1.62	1.12
1,2-ジクロロタン	0.0909	0.393	0.242
トリハルベンゼン類	0.163	2.85	1.50
四塩化炭素	0.0710	0.570	0.321

室間精度等

分析項目	棄却	回 答 数	平均値 (μg/m³)	室間精度		最小値 (μg/m³)	最大値 (μg/m³)	中央値 (μg/m³)	調製濃度
				S.D. (μg/m³)	CV %				(設定値) (μg/m³)
(詳細項目)									
ベンゼン	前	73	1.12	0.154	13.8	0.632	1.50	1.14	1.14
	後	73	1.12	0.154	13.8	0.632	1.50	1.14	
1,2-ジクロロエタン	前	75	0.244	0.0509	20.8	0.142	0.435	0.235	0.226
	後	74	0.242	0.0460	19.0	0.142	0.385	0.235	
トリクロロベンゼン類	前	43	1.50	0.437	29.1	0.435	2.61	1.48	1.50
	後	43	1.50	0.437	29.1	0.435	2.61	1.48	
四塩化炭素	前	50	0.329	0.0975	29.7	0.142	0.723	0.318	(-)
	後	49	0.321	0.0800	25.0	0.142	0.561	0.318	

ヒストグラム (詳細項目4物質)



分析方法別回答数

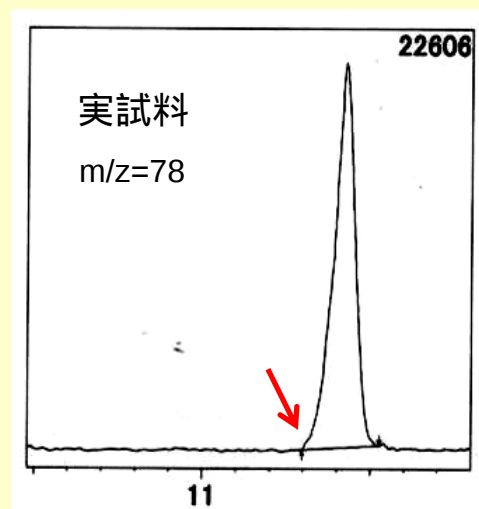
項目	分析方法	回答数	棄却された回答数			
			N D 等	Grubbs		計
				小さい値	大きな値	
ベンゼン	1. G C / M S	74	1	0	0	1
	2. その他	0	-	-	-	-
1,2-ジクロロエタン	1. G C / M S	76	1	0	1	2
	2. その他	0	-	-	-	-
トリフルオロベンゼン類	1. G C / M S	43	0	0	0	0
	2. その他	0	-	-	-	-
四塩化炭素	1. G C / M S	51	1 -	0	1	2
	2. その他	0		-	-	-

外れ値の原因例

機関	外れ値の項目 (分析している 詳細項目の数)	外れ値	アンケートの回答	添付資料からの推定
A	四塩化炭素 (4項目)	Grubbs (大きい値)	不適切な検量線(物質により検量線の作成範囲をかえ、低濃度物質に注意する)。	報告書や添付書類から濃度を計算したところ、平均値に近い値となった。空試験と試料の指示値の比が0.36と高く、試料の指示値から空試験の値を差し引かずに計算したことが棄却原因と推定される。
B	1,2-ジクロロエタン (4項目)	Grubbs (大きい値)	使用した標準物質が購入から一年半経過している。	報告書や添付書類から濃度を計算したところ、報告値に近い値となった。クロマトグラム等分析上に問題となる操作等はなく、棄却原因は不明である。
C	ベンゼン、 1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素 (3項目)	ND	(回答なし)	検出下限値が高い。試料の濃縮を行わずに測定したため検出下限値が高くなったと推定される。

クロマトグラムの例(1)

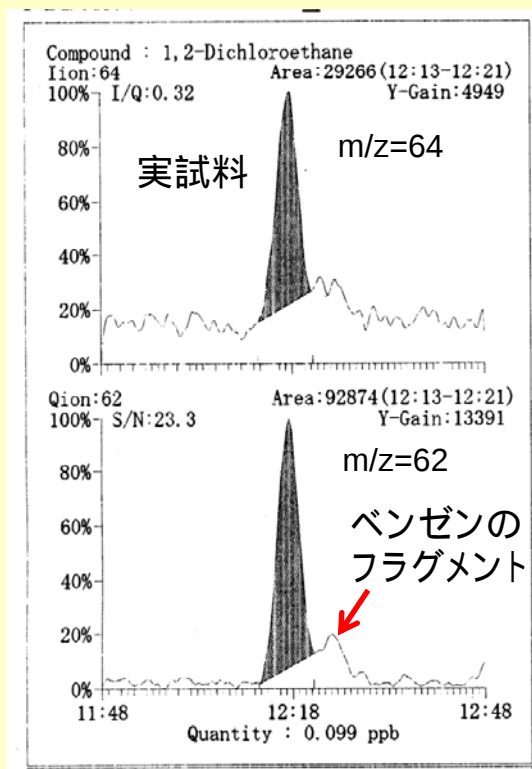
ベンゼン(詳細項目)



ピークがリーディング気味

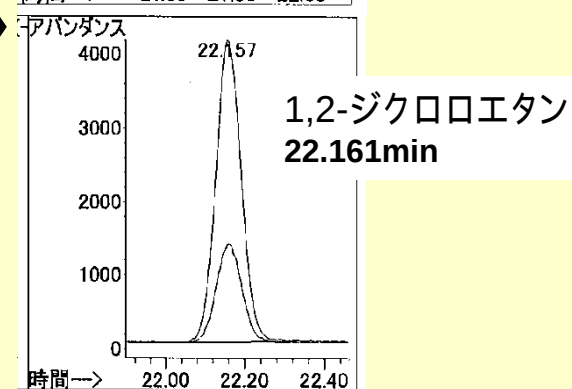
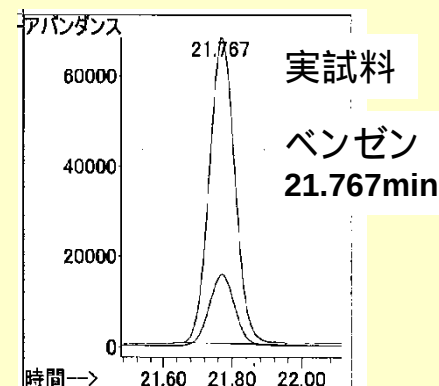
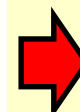
カラム: DB-1(0.32mm × 60m, 1μm)
昇温条件: 35 (5min)-5 /min-120 -
20 /min-180 -40 /min-260
(5min)

1,2-ジクロロエタン(詳細項目)



ベンゼンのフラグメントイオンとの分離が
良くなく、バックグラウンドがやや高い

カラム: Aquatic(0.25mm × 60m, 1μm)
昇温条件: 40 -3.5 /min-80 (4min)-
6 /min-120 -15 /min-200 (10min)



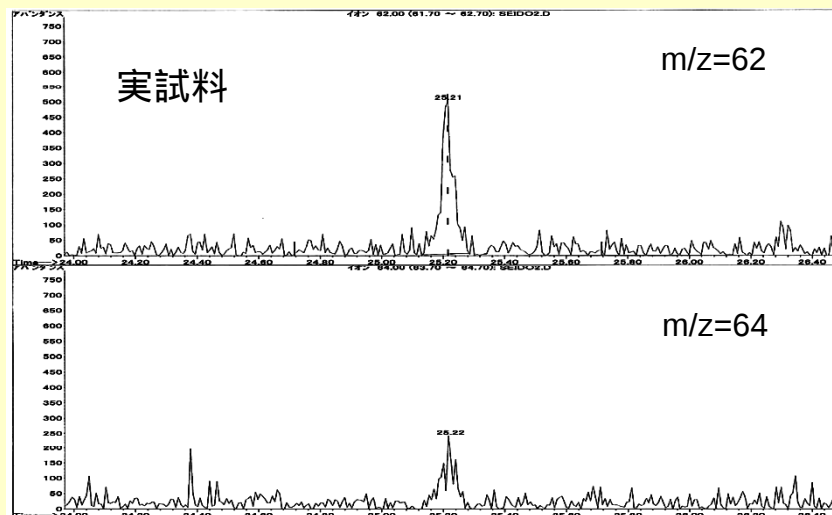
分離している例

カラム: Aquatic(0.25mm × 60m, 1.4μm)
昇温条件: 0 (3min)-5 /min-130 -
20 /min-230 (7min)

カラムの液相(種類、膜厚)や昇温条件を再検討する

クロマトグラムの例(2)

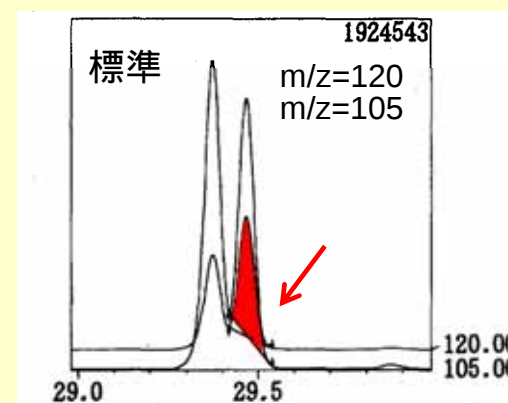
1,2-ジクロロエタン(詳細項目)



S/Nが良くない

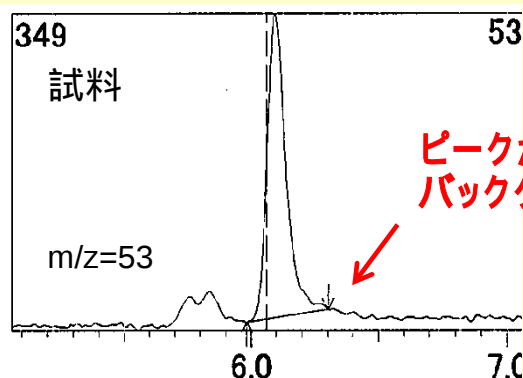
十分な感度を得られるように装置等を調整する

1,3,5-トリクロロベンゼン(詳細項目)



ピークの積分の方法が良くない

ピークがベースラインで分離するように条件設定すべきだが、このような場合、谷からベースラインへ垂線を下ろしてピークを分割、積分する



1,3-ブタジエン(参照項目)

ピークがテーリング気味であり、バックグラウンドもやや高い

カラムや装置等のメンテナンスを行う

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の例)

- ・ 標準ガス (原ガス購入又は調製後の月数)
ベンゼン、トリメチルベンゼン類、四塩化炭素
- ・ 試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比
ベンゼン、トリメチルベンゼン類
(ただし、トリメチルベンゼン類は統計的に有意となっていない)

標準ガス(原ガス購入又は調製後の月数)に関する解析

(ベンゼン)

月	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. 3以内	14	1.08	0.112	10.3
2. 3 ~ 6	17	1.10	0.138	12.6
3. 6 ~ 9	18	1.16	0.151	13.0
4. 9 ~ 12	14	1.15	0.128	11.1
5. 12 ~ 24	6	1.18	0.222	18.8
6. 24超える (最大45)	2	0.93	-	-

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5

標準ガス(原ガス購入又は調製後の月数)に関する解析

(トリメチルベンゼン類)

月	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. 3以内	8	1.74	0.397	22.8
2. 3～6	11	1.50	0.279	18.6
3. 6～9	11	1.25	0.394	31.5
4. 9～12	7	1.67	0.407	24.4
5. 12～24	4	1.17	0.438	37.4
6. 24超える (最大45)	1	2.61	-	-

注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)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、1と5、3と4

標準ガス(原ガス購入又は調製後の月数)に関する解析

(四塩化炭素)

月	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. 3以内	9	0.294	0.117	39.9
2. 3 ~ 6	12	0.291	0.0535	18.4
3. 6 ~ 9	13	0.321	0.0391	12.2
4. 9 ~ 12	8	0.332	0.0368	11.1
5. 12 ~ 24	4	0.380	0.127	33.3
6. 24超える (最大45)	1	0.396	-	-

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、1と4、2と5、3と5、4と5

試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比に関する解析

(ベンゼン)

指示値の比 (試料/標準ガスの最高濃度)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 0.25未満	25	1.04	0.151	14.5
2. 0.25以上0.50未満	32	1.16	0.147	12.7
3. 0.50以上0.75未満	13	1.15	0.135	11.8
4. 0.75以上1.0 未満	3	1.23	0.134	10.8
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	-	-	-

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

試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比に関する解析

(1,3,5-トリメチルベンゼン類)

指示値の比 (試料/標準ガスの最高濃度)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 0.25未満	35	1.50	0.389	25.9
2. 0.25以上0.50未満	4	1.59	0.165	10.4
3. 0.50以上0.75未満	2	2.24	-	-
4. 0.75以上1.0 未満	0	-	-	-
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	-	-	-

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%)。

参照項目の結果

室間精度等(優先取組物質)

分析項目	棄却	回答数	平均値 (μg/m³)	室間精度		最小値 (μg/m³)	最大値 (μg/m³)	中央値 (μg/m³)	調製濃度 (設定値) (μg/m³)
				S.D. (μg/m³)	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	67	1.22	0.198	16.3	0.730	1.80	1.20	(-)
	後	67	1.22	0.198	16.3	0.730	1.80	1.20	
テトラクロロエチレン	前	64	0.313	0.0762	24.3	0.136	0.579	0.295	0.276
	後	63	0.309	0.0689	22.3	0.136	0.520	0.294	
ジクロロメタン	前	64	1.49	0.397	26.7	0.805	3.77	1.46	1.41
	後	61	1.42	0.214	15.1	0.805	2.10	1.42	
アクリロニトリル	前	62	0.128	0.0429	33.6	0.0380	0.309	0.119	0.110
	後	60	0.122	0.0317	25.9	0.0380	0.207	0.117	
塩化ビニルモノマー	前	61	0.0867	0.0218	25.1	0.0523	0.203	0.0834	0.078
	後	60	0.0847	0.0158	18.7	0.0523	0.125	0.0833	
クロホルム	前	62	0.248	0.249	101	0.0720	2.15	0.210	0.199
	後	60	0.219	0.0395	18.0	0.139	0.329	0.210	
1,3-ブタジエン	前	64	0.117	0.0342	29.2	0.0530	0.314	0.113	0.113
	後	61	0.111	0.0189	17.0	0.0530	0.162	0.111	

室間精度等 (優先取り組み物質以外1)

分析項目	棄却	回答数	平均値 (μg/m³)	室間精度		最小値 (μg/m³)	最大値 (μg/m³)	中央値 (μg/m³)	調整濃度 (設定値) (μg/m³)
				S.D. (μg/m³)	CV %				
(参照項目：有害大気汚染物質：優先取組物質以外)									
工場内 ソ	前	35	1.37	0.221	16.2	0.820	2.00	1.32	1.33
	後	35	1.37	0.221	16.2	0.820	2.00	1.32	
塩化メチル	前	33	1.45	0.270	18.7	0.898	2.31	1.45	1.37
	後	31	1.39	0.178	12.8	0.898	1.69	1.43	
トルソ類	前	33	0.855	0.418	48.8	0.400	2.33	0.792	0.795
	後	31	0.762	0.197	25.9	0.400	1.23	0.774	
知工タ	前	28	0.0885	0.0204	23.0	0.0494	0.134	0.0836	0.080
	後	28	0.0885	0.0204	23.0	0.0494	0.134	0.0836	
知工タ ソ	前	3	0.115	0.0130	113	0.00100	0.0260	0.00740	0

室間精度等 (優先取組物質以外2)

分析項目	棄却	回答数	平均値 (μg/m³)	室間精度		最小値 (μg/m³)	最大値 (μg/m³)	中央値 (μg/m³)	調製濃度 (設定値) (μg/m³)
				S.D. (μg/m³)	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	2	0.0655	-	-	-	-	-	0
1,2-ジクロロエタン	前	1	0.00568	-	-	-	-	-	0
1,1-ジクロロエタン	前	3	0.0454	0.0574	127	0.00415	0.111	0.0210	0
1,2-ジクロロプロパン	前	28	0.154	0.0353	23.0	0.0925	0.284	0.145	0.141
	後	27	0.149	0.0249	16.7	0.0925	0.219	0.144	
p-ジクロロベンゼン	前	29	1.23	0.621	50.6	0.804	4.33	1.11	1.22
	後	28	1.12	0.175	15.7	0.804	1.47	1.11	
o-ジクロロベンゼン	前	4	0.0317	0.0155	48.9	0.0188	0.537	0.0272	0
スチレン	前	31	0.314	0.0989	31.5	0.160	0.723	0.300	0.325
	後	30	0.301	0.0646	21.5	0.160	0.420	0.300	

室間精度等 (優先取組物質以外3)

分析項目	棄却	回答数	平均値 (μg/m³)	室間精度		最小値 (μg/m³)	最大値 (μg/m³)	中央値 (μg/m³)	調製濃度 (設定値) (μg/m³)
				S.D. (μg/m³)	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	3	0.0794	0.123	156	0.00709	0.222	0.00925	0
1,1,1-トリ クロロエタン	前	3	0.0726	0.104	142.6	0.00780	0.192	0.0180	0
1,1,2-トリ クロロエタン	前	12	0.0398	0.0812	204	0.00515	0.295	0.0141	0
1,2,4-トリク ロロベンゼン	前	7	0.188	0.291	155	0.0185	0.831	0.0920	0
トルエン	前	38	5.80	0.919	15.8	3.93	8.84	5.64	5.36
	後	36	5.64	0.641	11.4	3.93	7.39	5.63	
二臭化エチ レン	前	1	0.0894	-	-	-	-	-	0
n-ヘキサン	前	2	0.151	-	-	-	-	-	0

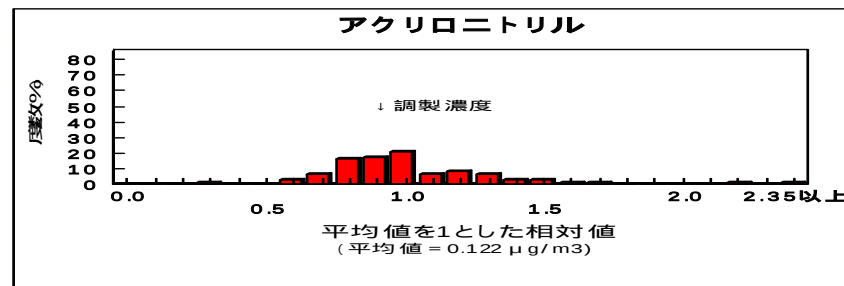
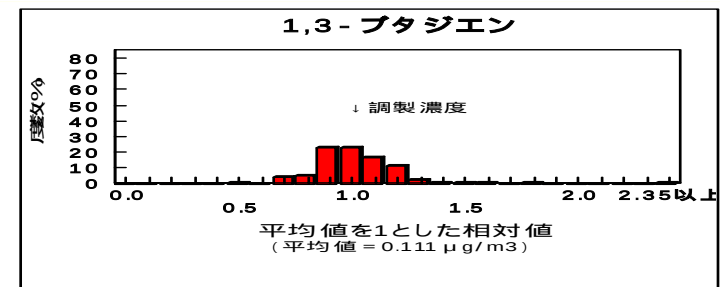
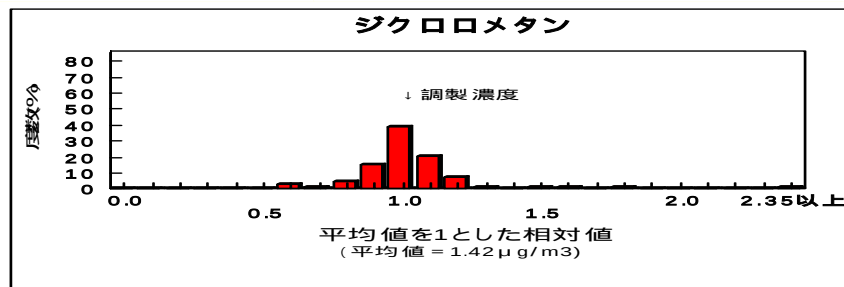
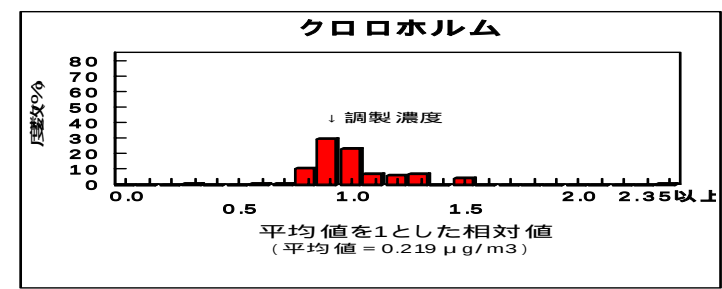
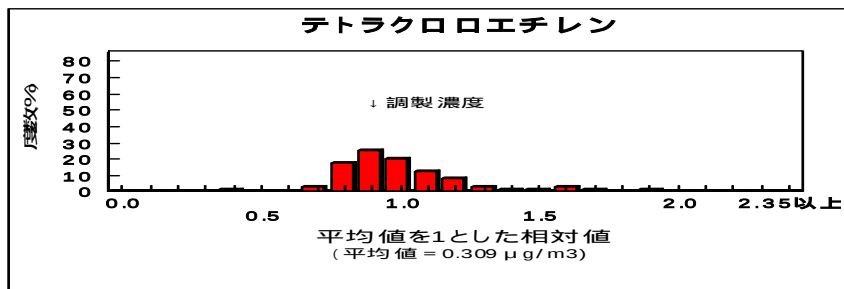
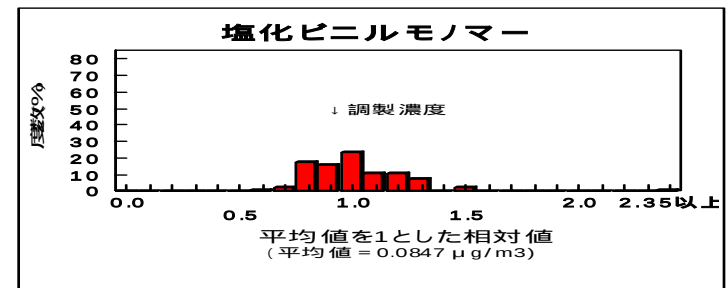
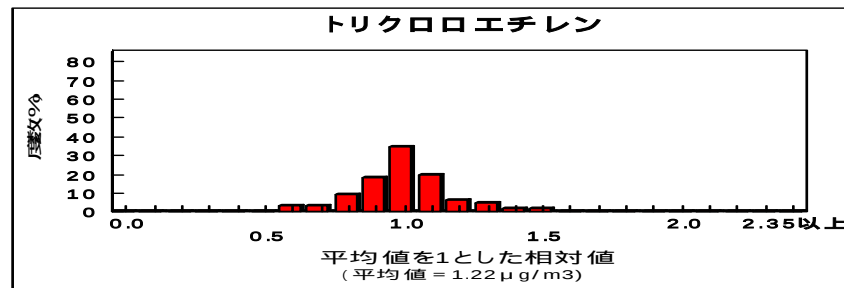
室間精度等 (PRTR第1種指定1)

分析項目	棄却	回答数	平均值 (μg/m³)	室間精度		最小値 (μg/m³)	最大値 (μg/m³)	中央値 (μg/m³)	調製濃度 (設定値) (μg/m³)
				S.D. (μg/m³)	CV %				
(参照項目：有害大気汚染物質以外)									
HCFC142b	前	11	0.267	0.415	155	0.0650	1.51	0.137	0.125
	後	10	0.143	0.0458	32.1	0.0650	0.238	0.136	
HCFC22	前	13	1.19	0.269	22.5	0.890	2.02	1.16	1.08
	後	12	1.12	0.106	9.5	0.890	1.31	1.14	
HCFC12	前	32	1.80	0.295	16.4	0.725	2.38	1.83	1.76
	後	31	1.83	0.225	12.3	1.21	2.38	1.83	
CFC114	前	27	0.220	0.0382	17.3	0.176	0.314	0.217	0.213
	後	27	0.220	0.0382	17.3	0.176	0.314	0.217	
HCFC123	前	0	-	-	-	-	-	-	0
HCFC141b	前	13	0.305	0.0598	19.6	0.185	0.431	0.296	0.292
	後	13	0.305	0.0598	19.6	0.185	0.431	0.296	

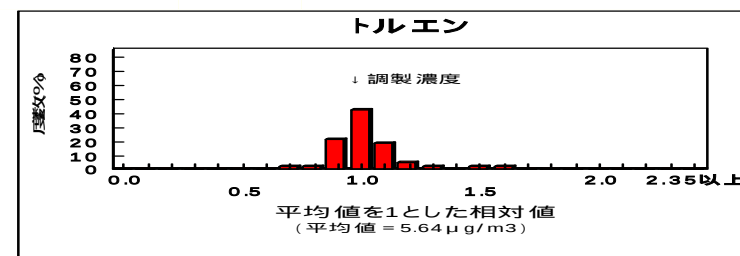
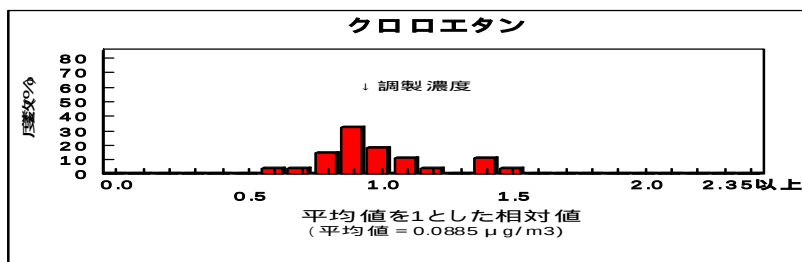
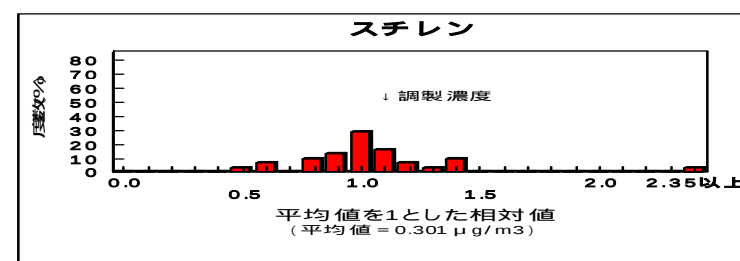
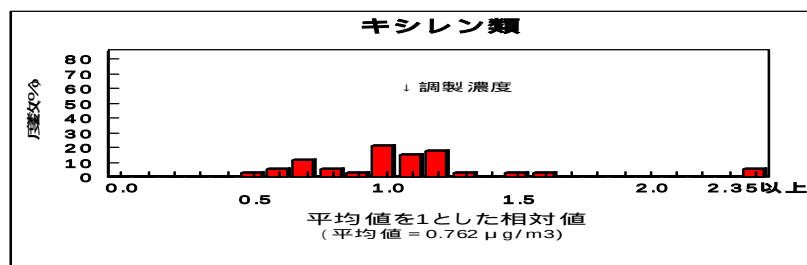
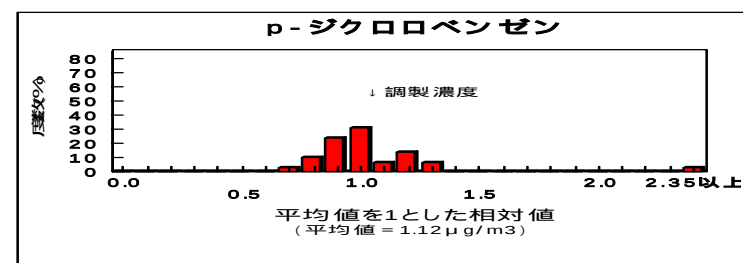
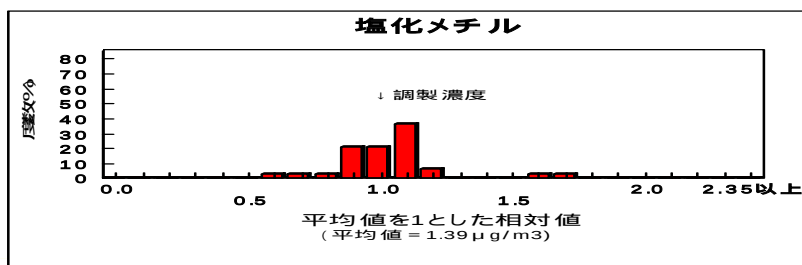
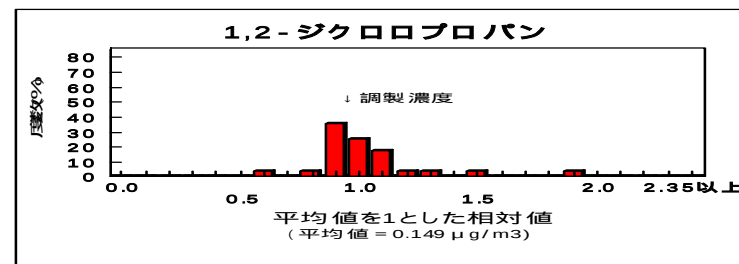
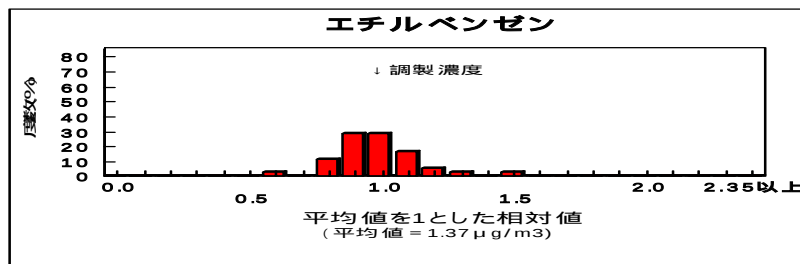
室間精度等 (PRTR第1種指定2)

分析項目	棄却	回答数	平均値 (μg/m³)	室間精度		最小値 (μg/m³)	最大値 (μg/m³)	中央値 (μg/m³)	調製濃度 (設定値) (μg/m³)
				S.D. (μg/m³)	CV %				
(参照項目：有害大気汚染物質以外)									
1,3-ジクロロプロパン	前	20	0.167	0.0482	28.8	0.106	0.317	0.157	0.139
	後	19	0.159	0.0337	21.2	0.106	0.239	0.153	
HCFC225c a	前	0	-	-	-	-	-	-	0
HCFC225c b	前	0	-	-	-	-	-	-	0
CFC113	前	31	0.551	0.103	18.7	0.220	0.800	0.550	0.546
	後	30	0.562	0.0839	14.9	0.379	0.800	0.553	
CFC11	前	31	1.40	0.349	25.0	0.141	2.04	1.44	1.43
	後	29	1.47	0.201	13.6	0.962	2.04	1.48	
フッ素系 (臭化メタン)	前	30	0.226	0.235	104	0.128	1.45	0.173	0.158
	後	28	0.177	0.0326	18.4	0.128	0.270	0.171	

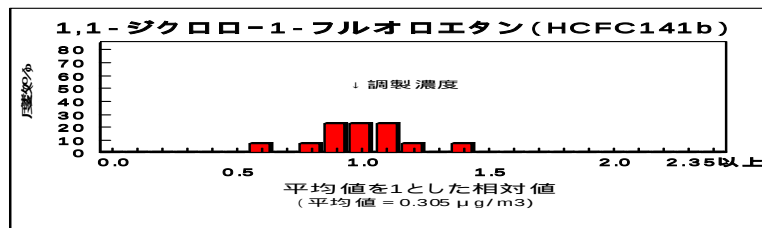
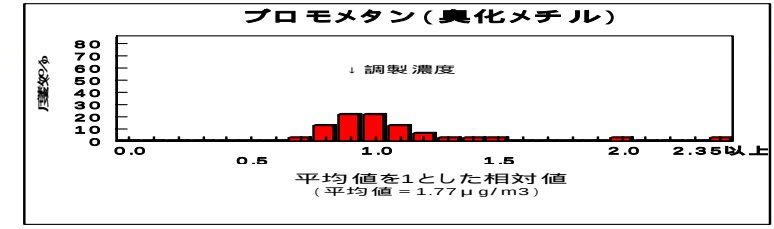
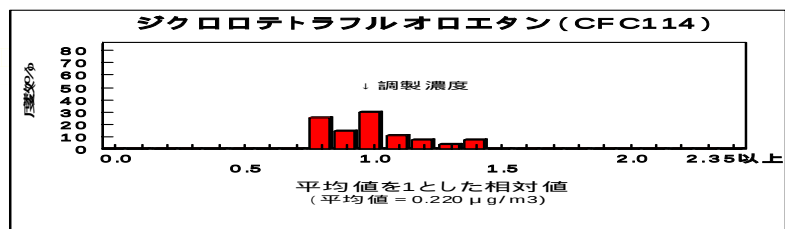
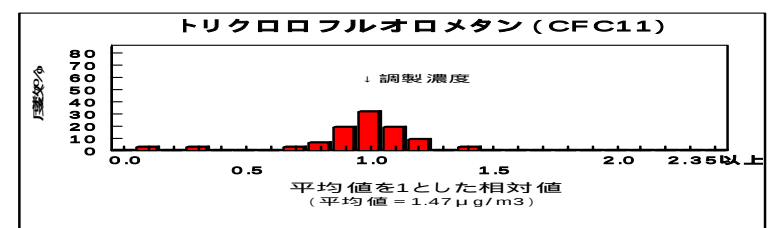
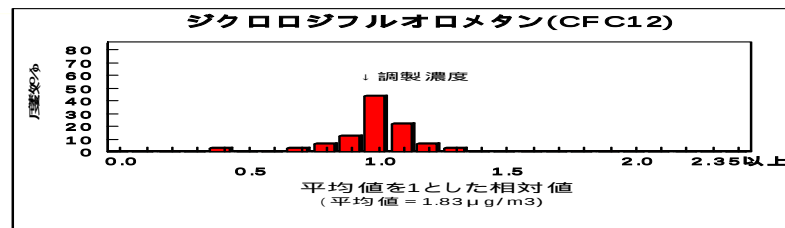
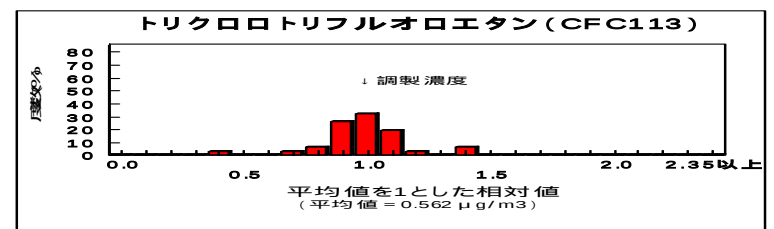
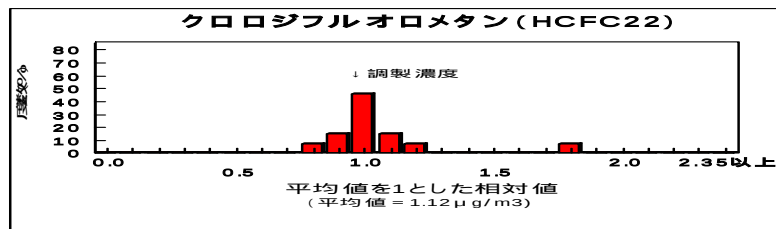
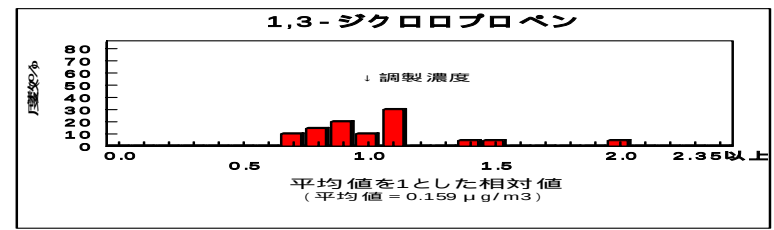
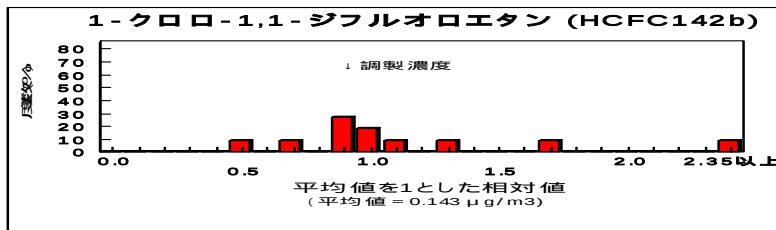
ヒストグラム (優先取組物質)



ヒストグラム (優先取組物質以外)



ヒストグラム (PRTR第1種指定)



N D 等 (優先取組物質以外)

参照項目 (添加していない項目)

分析項目	H21		H22	
	回答数	N D 等	回答数	N D 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	29	26
1,1-ジクロロエタン	30	29	29	26
1,2-ジクロロエレン	19	18	19	18
1,1-ジクロロエレン	29	27	30	27
1,2-ジクロロプロパン	29	26	-	-
o ジクロロベンゼン	27	22	27	23
1,1,2,2-テトラクロロエタン	25	21	26	23
1,1,1-トリクロロエタン	31	28	32	29
1,1,2-トリクロロエタン	29	27	29	17
1,2,4-トリクロロベンゼン	23	21	21	14
二臭化エレン	13	12	13	12
n-ヘキサ	4	0	3	1

ND等 (PRTR第1種指定)

参照項目 (添加していない項目)

分析項目	H21		H22	
	回答数	ND等	回答数	ND等
(有害大気汚染物質以外)				
HCFC142b	12	11	-	-
HCFC123	11	9	11	11
1,3-ジクロロペン	25	21	-	-
HCFC225ca	11	9	11	11
HCFC225cb	11	10	10	10

外れ値の原因例(参照項目、優先取組物質)

機 関	棄却された 物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか	機 関	棄却された 物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
A	クロロホルム	Grubbs(小さい値)	他の化合物も含めて全体的に低値となっている。 試料濃縮時のロス が考えられるが、原因は不明である。	G	ジクロロメタン クロロホルム	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。汚染や検量線の問題が考えられるが、原因は不明である。クロロホルムに関しては設定値の10倍の高値となっており、添付資料を確認したところ 計算間違い であると推定した。
B	アクリロニトリル	Grubbs(大きい値)	アクリロニトリルのみ高い値となっている。 汚染や測定上の妨害 が考えられるが、原因は不明である。	H	テトラクロロエチレン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。 汚染や検量線の不具合 が考えられるが、原因は不明である。
C	塩化ビニルモノマー	Grubbs(大きい値)	塩化ビニルモノマーのみ高い値となっている。 汚染や測定上の妨害 が考えられるが、原因は不明である。	I	1,3-ブタジエン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。クロマトグラムや検量線に大きな問題は無く、原因は不明である。
D	アクリロニトリル	Grubbs(大きい値)	アクリロニトリルのみ高い値となっている。 汚染や測定上の妨害 が考えられるが、原因は不明である。	J	1,3-ブタジエン	Grubbs(大きい値)	1,3-ブタジエンのみ高値となっている。クロマトグラムや検量線に大きな問題は無く、原因は不明である。
E	ジクロロメタン 1,3-ブタジエン	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。 汚染や検量線の問題 が考えられるが、原因は不明である。	K	トリクロロエチレン テトラクロロエチレン	ND等	検出下限値が高く、 試料の濃縮を行わずに測定したため検出下限値が高くなった と推定した。詳細項目も同様の理由で棄却されている。
F	ジクロロメタン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。 汚染や検量線の問題 が考えられるが、原因は不明である。				

外れ値の原因例(参照項目、優先取組物質以外)

機 関	棄却された 物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか	機 関	棄却された 物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
A	クロロエタ ン 1,2-ジクロ ロプロパン	ND等	他の化合物も含めて全体的に低値とな っている。 試料濃縮時のロス によってND となったと考えられるが、原因は不明であ る。	F	塩化メチル	Grubbs(大きい値)	塩化メチルのみ高値となっている。 汚染 や測定上の妨害 が考えられるが、原因は 不明である。
B	1,2-ジクロ ロプロパン p-ジクロロ ベンゼン	Grubbs(大きい値) ND等	いずれも検量線の原点付近の領域で定 量されており、 検量線の濃度設定が不適 切であった ため、Grubbsの方法で棄却さ れたか、NDとなったと推定した。四塩化 炭素でもGrubbsの棄却上限値より大き い値で棄却されている。	G	塩化メチル	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっ ている。 汚染や検量線の問題 が考えられ るが、原因は不明である。
C	トルエン	Grubbs(大きい値)	トルエンのみ高値となっている。 汚染や測 定上の妨害 が考えられるが、原因は不明 である。	H	キシレン類 スチレン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。 汚染 や検量線の不具合 が考えられるが、原因 は不明である。
D	p-ジクロロ ベンゼン	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっ ている。 汚染や検量線の問題 が考えられ るが、原因は不明である。	I	1,2-ジクロ ロプロパン	ND等	添付資料では定量値が記載されており、 試料中濃度の計算間違いか転記間違い と推定した。
E	キシレン類 トルエン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。 汚染 や検量線の不具合 が考えられるが、原因 は不明である。				

外れ値の原因例

(参照項目、優先取組物質以外のPRTR第一種指定化学物質)

機関	棄却された物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
A	1,3-ジクロロプロペン ブロモメタン	ND等	他の化合物も含めて全体的に低値となっている。 試料濃縮時のロス によってNDとなったと考えられるが、原因は不明である
B	1,3-ジクロロプロペン	ND等	他の化合物では概ね設定値に近い値を報告しており、1,3-ジクロロプロペンがNDとなった原因は不明である。
C	CFC12 CFC113 CFC11	Grubbs(小さい値)	これらの化合物のみ低値となっており、 試料濃縮時のロスか検量線の問題 と考えられるが、原因は不明である。
D	HCFC22 1,3-ジクロロプロペン	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。 汚染や検量線の問題 が考えられるが、原因は不明である。
E	HCFC142b	Grubbs(大きい値)	この化合物のみ設定値の約12倍の高値であり、 計算間違いか設定間違い である可能性がある。
F	ブロモメタン	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。検量線の下限に近い領域で定量されており、 検量線の濃度設定が不適切であった ために、棄却原因である可能性がある。
G	CFC11 ブロモメタン	Grubbs(小さい値) Grubbs(大きい値)	添付資料を確認したところ、CFC11とブロモメタンの定量結果が逆になっており、 報告書に転記する際に取り違えた ものと推定した。

21年度と22年度の比較 (優先取組物質)

	21年度調査			22年度調査		
	棄却率	CV(%)	設定値比	棄却率	CV(%)	設定値比
トリクロロエチレン	4.3 (4.3)	18.1	(164)	1.5 (0.0)	16.3	(149)
テトラクロロエチレン	7.2 (7.2)	17.9	105	3.1 (1.5)	22.3	112
ジクロロメタン	1.5 (1.5)	13.0	104	4.7 (4.7)	15.1	101
アクリロニトリル	6.3 (3.1)	27.1	116	3.2 (3.2)	25.9	111
塩化ビニルモノマー	4.5 (3.0)	15.8	102	1.6 (1.6)	18.7	109
クロロホルム	6.3 (6.3)	14.5	106	3.2 (3.2)	18.0	110
1,3-ブタジエン	2.5 (2.5)	14.0	97.2	4.7 (4.7)	17.0	98.2
1,2-ジクロロエタン	3.1 (3.1)	20.1	113	2.6 (1.3)	19.0	107

21年度と22年度の比較 (優先取組物質以外)

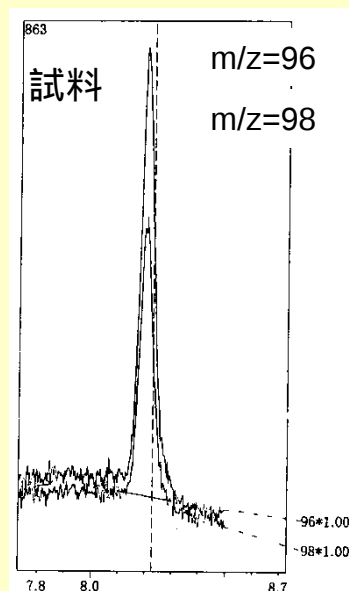
	21年度調査				22年度調査			
	棄却率	CV(%)	設定値比	誤報告数	棄却率	CV(%)	設定値比	誤報告数
エチルベンゼン	7.7 (7.7)	24.9	109	-	0.0 (0.0)	16.2	103	-
塩化メチル	8.8 (8.8)	11.4	102	-	6.1 (6.1)	12.8	102	-
キシレン類	0 (0)	42.1	103	-	6.1 (6.1)	25.9	95.8	-
クロロエタン	9.7 (9.7)	17.4	103	-	3.4 (0.0)	23.0	111	-
クロロベンゼン	-	-	-	5/29	-	-	-	3/29
四塩化炭素	2.7 (2.7)	23.8	109	-	4.0 (2.0)	25.0	(59.0)	-
1,1-ジクロロエタン	-	-	-	1/30	-	-	-	3/29
1,2-ジクロロエタン	-	-	-	1/19	-	-	-	1/19
1,1-ジクロロエチレン	-	-	-	2/29	-	-	-	3/30
1,2-ジクロロプロパン	-	-	-	3/29	10.0 (3.3)	16.7	106	-
p-ジクロロベンゼン	9.7 (3.2)	21.5	99.2	-	6.7 (3.3)	15.7	91.8	-
o-ジクロロベンゼン	-	-	-	5/27	-	-	-	4/27
スチレン	0 (0)	44.0	110	-	3.2 (3.2)	21.5	92.6	-
1,1,2,2-テトラクロロエタン	-	-	-	4/25	-	-	-	3/26
1,1,1-トリクロロエタン	-	-	-	3/31	-	-	-	3/32
1,1,2-トリクロロエタン	-	-	-	2/29	-	-	-	12/29
1,2,4-トリクロロベンゼン	-	-	-	2/23	-	-	-	7/21
トルエン	11.9 (11.9)	11.4	(196)	-	5.3 (5.3)	11.4	105	-
二臭化エチレン	-	-	-	1/13	-	-	-	1/13
n-ヘキサン	-	-	-	0/4	-	-	-	2/3

21年度と22年度の比較 (PRTR第1種指定)

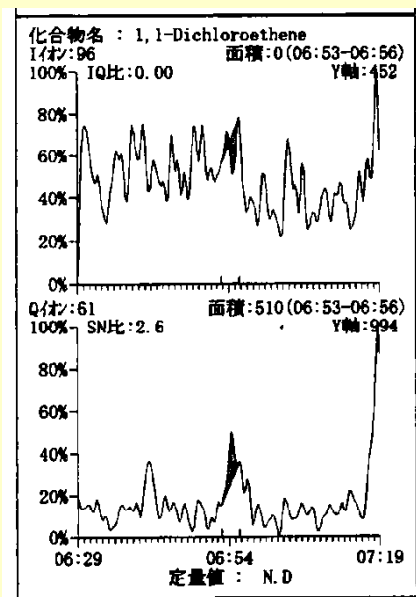
	21年度調査			22年度調査		
	棄却率	設定値比	誤報告数	棄却率	設定値比	誤報告数
HCFC142b	-	-	1/12	9.1 (9.1)	114	-
HCFC22	5.9 (5.9)	106	-	7.7 (7.7)	104	-
CFC12	対象外			3.1 (3.1)	104	-
CFC114	12.1 (12.1)	99.4	-	0.0 (0.0)	103	-
HCFC123	-	-	2/11			0/11
HCFC141b	15.4 (15.4)	103	-	0.0 (0.0)	105	-
1,3-ジクロロペン	-	-	4/25	13.6 (4.5)	114	-
HCFC225ca	-	-	2/11			0/11
HCFC225cb	-	-	1/11			0/10
CFC113	5.7 (5.7)	105	-	3.2 (3.2)	103	-
CFC11	8.3 (8.3)	106	-	6.5 (6.5)	103	-
ブロメタ (臭化メ)	6.3 (6.3)	108	-	9.7 (6.5)	112	-

クロマトグラムの例 (試料中に添加していない項目)

1,1-ジクロロエチレン(参照項目)

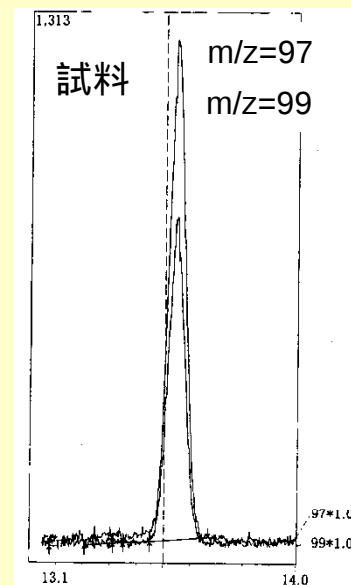


(0.111 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

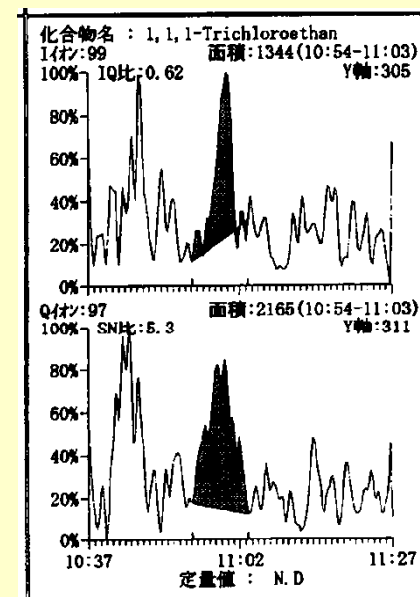


検出下限未満
($<0.007\mu\text{g}/\text{m}^3$)

1,1,1-トリクロロエタン(参照項目)



(0.192 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)



検出下限未満
($<0.02\mu\text{g}/\text{m}^3$)

汚染のため、添加していない項目のピークが確認された

キャニスターやGC/MS、実験雰囲気等からの汚染対策を行う

過去の結果：室間精度

区分	室間精度 (CV)(外れ 値を除く)	H21		H22	
		詳細項目	参照項目	詳細項目	参照項目
添加している項目	20%未満	<u>ベンゼン、 1,3-ブタジ ン、CFC12</u>	<u>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、塩化ビニルモノマー、 クロロホルム、 塩化メチル、クロロタン、トルエン、 HCFC22、CFC114、 HCFC141b、CFC113、 CFC11、ブロメタン</u>	<u>ベンゼン、1,2- ジクロロエタン</u>	<u>トリクロロエチレン、ジクロロメタン、塩 化ビニルモノマー、クロロホルム、 1,3-ブタジ ン、 1,1,1-トリクロロエタン、塩化メチル、 1,2-ジクロロプロパン、p-ジク ロロベンゼン、トルエン、 HCFC22、CFC12、 CFC114、HCFC141b、 CFC113、CFC11、ブロメ タン</u>
	20～30%		<u>アクリロニトリル、1,2-ジクロロエタン、 1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、ク ロロエタン</u>	<u>トリメチルベン ゼン類、四塩化 炭素</u>	<u>テトラクロロエチレン、アクリロニトリル、 キシレン類、クロロエタン、スチレン、 1,3-ジクロロプロパン</u>
	30～40%	<u>トリメチルベン ゼン類</u>			<i>HCFC142b</i>
	40%以上		<u>キシレン類、スチレン</u>		

(注) 〃は、優先取組物質の9項目を示す。

斜字体は、H21添加せず、H22添加している3項目を示す。

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 トリクロエレン テトラクロエレン	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 トリクロエレン テトラクロエレン 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 トリクロエレン テトラクロエレン 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(汚染)

参加機関のコメント等

[汚染]

- ・測定室内雰囲気、装置等焼き出し、ブランク管理など、汚染防止に留意する。

分析実施上の留意点等(試料)

参加機関のコメント等

[試料]

- ・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)を事前に教えていただきたい。
- ・模擬大気試料が返送されたらすぐ分析したいので、いつ返送されてくるかがわかると分析スケジュールが立てやすい。

分析実施上の留意点等 (検量線)

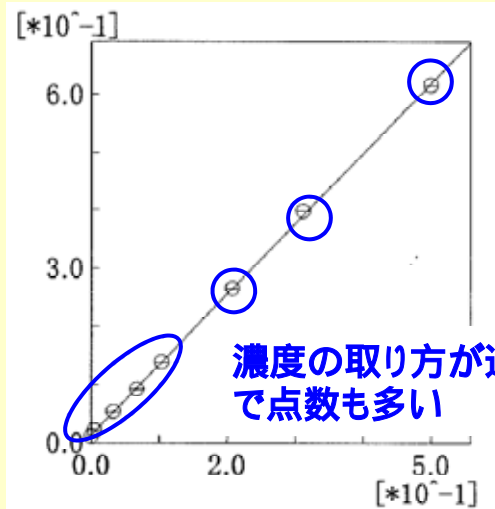
参加機関のコメント等

[測定] (検量線)

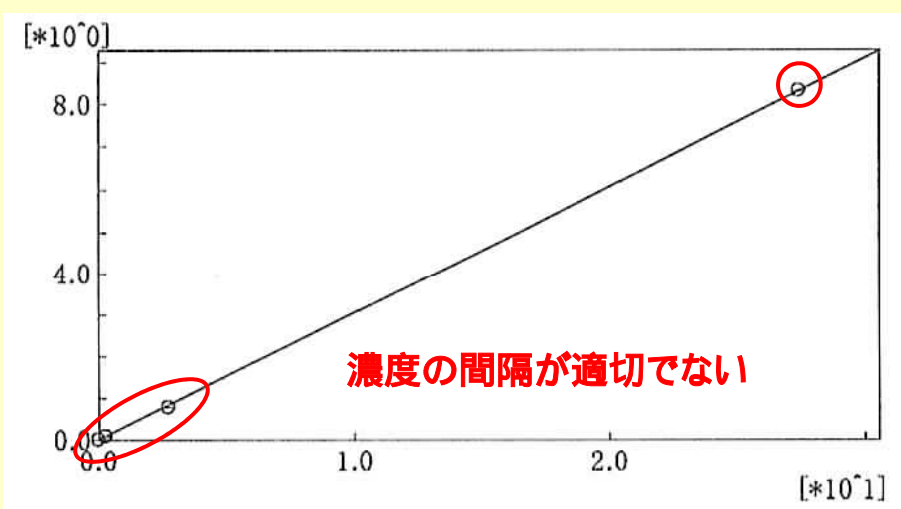
- ・検量線の直線性を考慮して、標準ガスの濃度範囲を設定する。
- ・検量線を低濃度用と高濃度用の2種類作成し、各分析対象成分の測定結果により使い分けた。
- ・高沸点のVOCsにおける検量線の直線性不良であった。
- ・高沸点の化合物で低温濃縮管のトラップ温度が低い(- 120)と検量線が2次曲線になってしまう傾向が顕著であったため、トラップ温度を上げて(- 100)検量線を作成した。

検量線の例

ベンゼン(詳細項目)の検量線の例

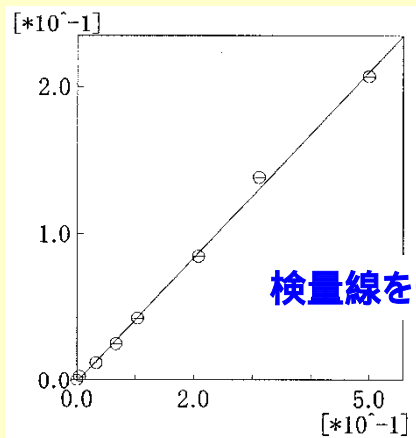


濃度の取り方が適当
で点数も多い

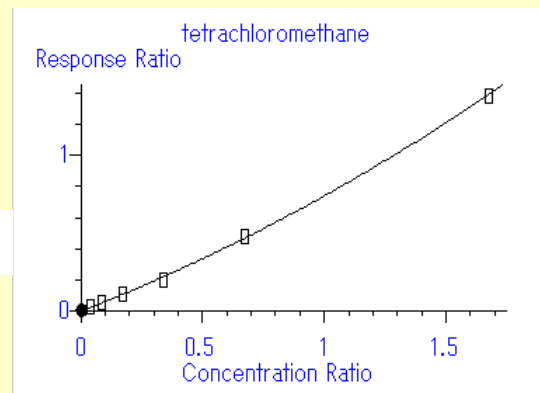


濃度の間隔が適切でない

四塩化炭素(詳細項目)の検量線の例



検量線を一次式で作成



検量線を二次式で作成

検量線は濃度が偏らないよう多くの点を測定し、一次式で作成する

分析実施上の留意点等 (内標準物質)

参加機関のコメント等

[測定] (内標準物質)

- ・内標準物質(トルエン-d8)を加えたが、不安定なので定量には使用しなかった。
- ・内標準物質(トルエン-d8)の感度変動が大きいため、絶対検量線法で計算をした。
- ・本測定法では、内標準物質のレスポンスが、必ずしも他の物質と連動していない変動を起こしやすく、内標準法を用いることで、むしろ誤差を増やす要因となる場合があるため、内標準のレスポンスが安定していることに留意した。
- ・内標準物質はトルエン-d8、フルオロベンゼン、クロロベンゼン-d5の3物質をリテンションタイムによって使い分けて定量した。

分析実施上の留意点等 (同定、ピーク分離)

参加機関のコメント等

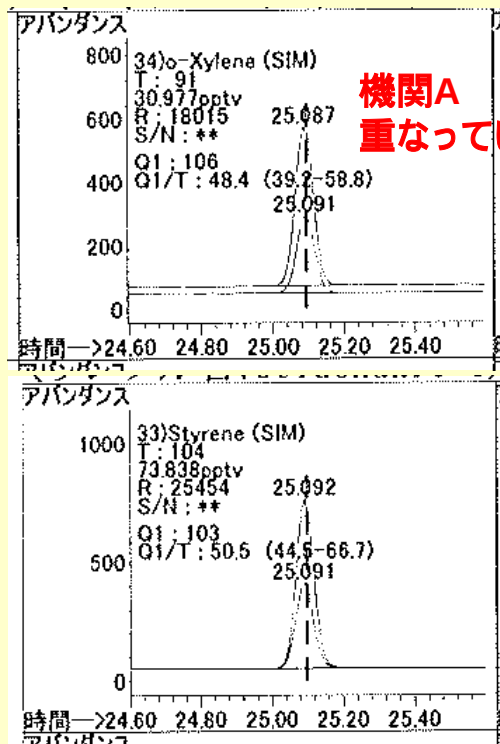
[測定] (同定、ピーク分離等)

- ・ピークの同定に留意した。
- ・試料のTICにおいて、シリカに由来すると思われる大きなピークが認められた。測定物質のピークとは重ならなかったが、同時に分析したブランクや標準では認められず、試料ガス充填による何らかの影響があるのではないか。
- ・問題と感じた点は、スチレンとo-キシレンのピークが完全に重なっている。
- ・1,3-ブタジエンのピーク保持時間の付近に共存物質があり、その分離が十分ではなく、実際よりも濃度がやや高めになると考えられる。
- ・1,3,5-トリメチルベンゼンが4-エチルトルエンと分離が悪かった。

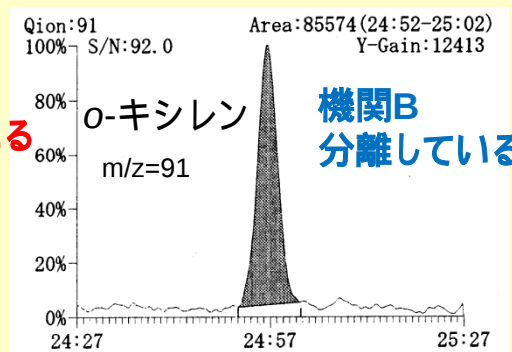
分離に問題のあるクロマトグラムの例(1)

[測定] (同定、ピーク分離等)

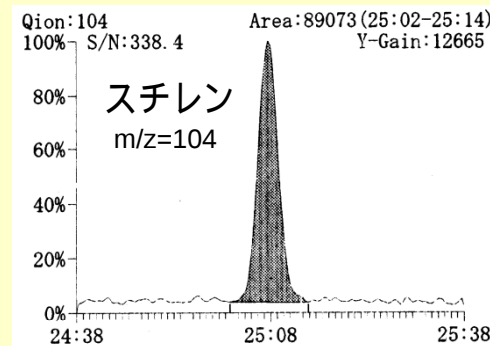
- 問題と感じた点は、スチレンとo-キシレンのピークが完全に重なっている。



機関A
重なっている



機関B
分離している



機関A

カラム: Inertcap 624 (0.25mm × 60m, 1.4μm)
昇温条件: 40 (4min)-5 /min-140 -
10 /min-220 (3min)

機関B

カラム: Aquatic (0.25mm × 60m, 1μm)
昇温条件: 40 -3.5 /min-80 (4min)-
6 /min-120 -15 /min-200 (10min)

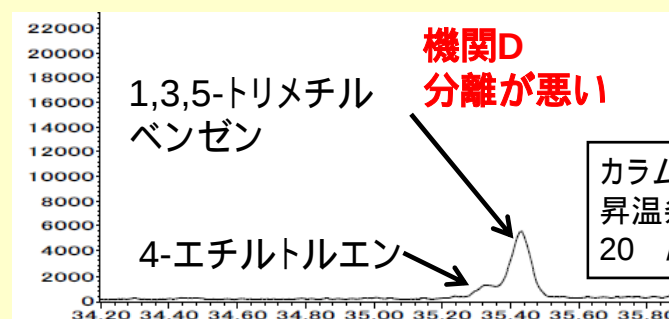
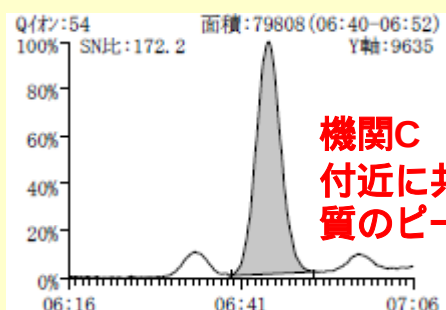
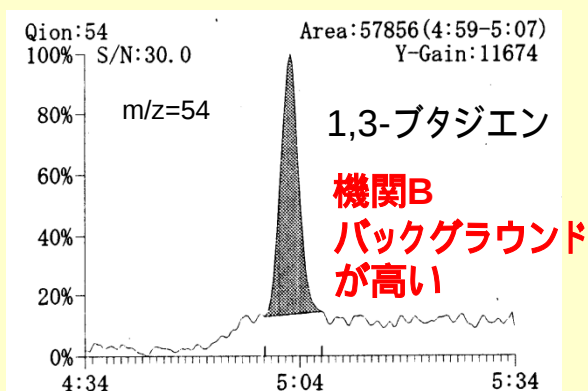


カラムの液相(種類、膜厚)や昇温
条件を適切に選べば分離可能

分離に問題のあるクロマトグラムの例(2)

[測定] (同定、ピーク分離等)

- 1,3-ブタジエンのピーク保持時間の付近に共存物質があり、その分離が十分ではなく、実際よりも濃度がやや高めになると考えられる。
- 1,3,5-トリメチルベンゼンが4-エチルトルエンと分離が悪かった。



機関D

カラム: Rtx502.2 (0.25mm × 60m, 1.4μm)
昇温条件: 30 (7min)-5 /min-140 -
20 /min-200 -15 /min-250 (5min)

