

令和6年度環境測定分析 統一精度管理調査

模擬大気試料 (揮発性有機化合物の分析)

各説明項目の後ろに括弧で本編の関連ページ、または引用した資料を記載しました。

目次

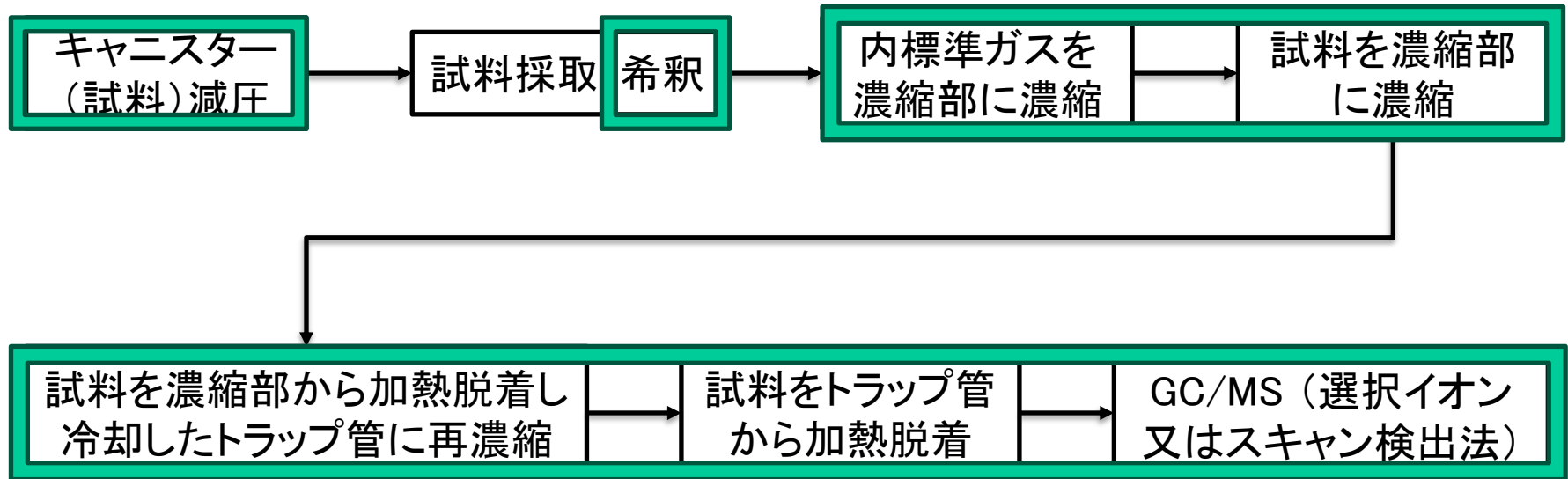
1. 解析結果等 3

2. 総括評価・今後の課題 33

1. 解析結果等

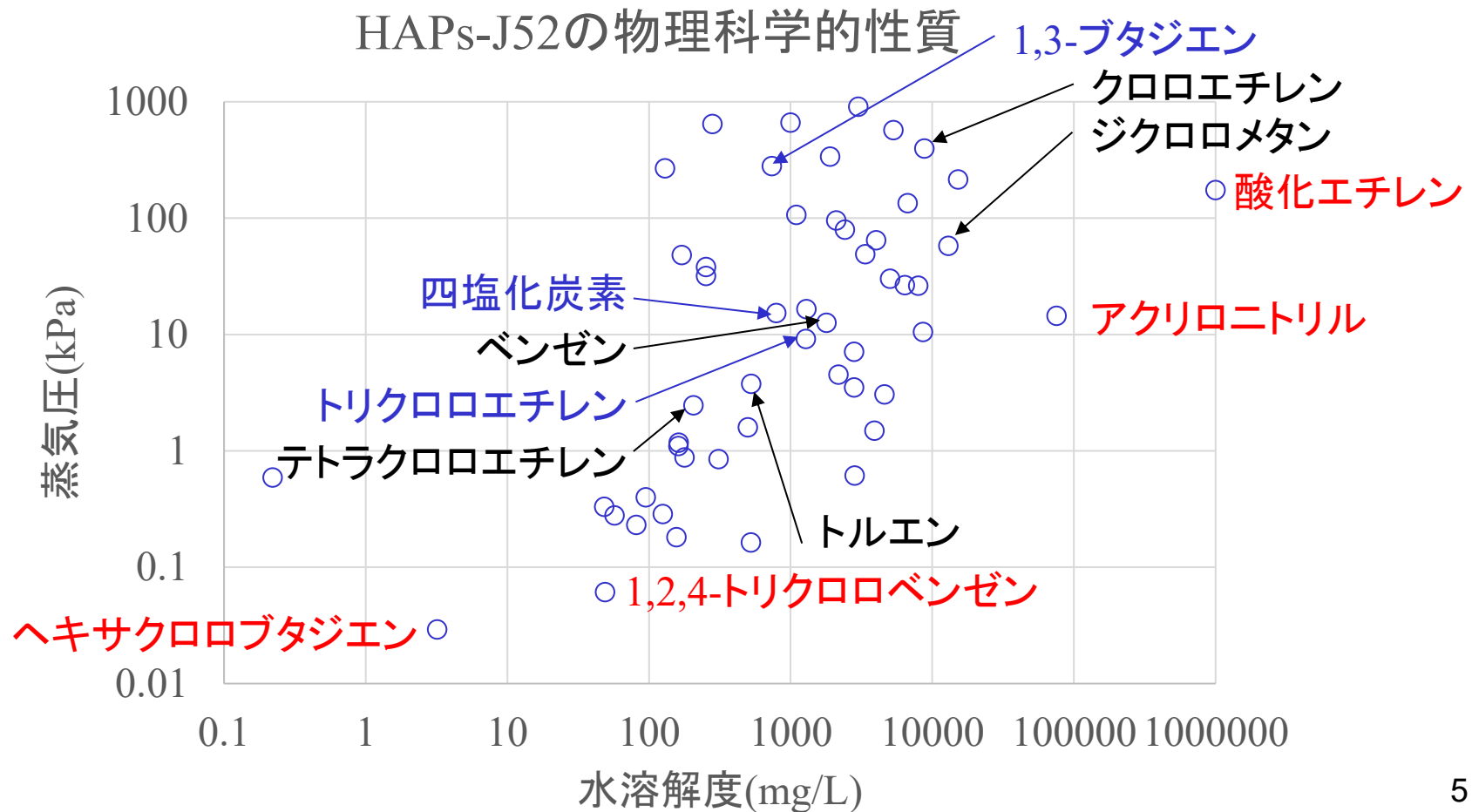
分析フロー

●「ベンゼン等による大気の汚染に係る環境基準について」に定める方法又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」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」



対象物質

詳細項目及び参照項目



外れ値等により棄却した回答数

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 (%)*
		ND	Grubbs 小	Grubbs 大	計	
クロロエチレン	63	0	1	4	5	7.9
ジクロロメタン	67	0	1	2	3	4.5
テトラクロロエチレン	67	0	1	2	3	4.5
トルエン	67	0	0	1	1	1.5
ベンゼン	68	0	1	3	4	5.9
トリクロロエチレン	64	0	1	2	3	4.7
1,3-ブタジエン	64	0	1	3	4	6.3
四塩化炭素	49	0	0	0	0	0

棄却率(%)=(棄却数÷回答数)×100

棄却限界値

分析項目	Grubbsの検定			外れ値等棄却後の平均値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	下限値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	上限値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	上限値/下限値	
クロロエチレン	0.0691	0.175	2.5	0.122
ジクロロメタン	0.859	2.21	2.6	1.53
テトラクロロエチレン	0.103	0.554	5.4	0.329
トルエン	2.77	7.30	2.6	5.03
ベンゼン	0.307	0.994	3.2	0.651
トリクロロエチレン	0.0873	0.471	5.4	0.279
1,3-ブタジエン	0.0304	0.180	5.9	0.105
四塩化炭素	0.00730	0.927	127	0.467

外れ値の原因(クロロエチレン) (本編71頁)

○外れ値:5回答

- Grubbsで大きい値:4回答
- Grubbsで小さい値:1回答

○想定される原因

- 転記ミス:2回答
- 直線性が不適切な検量線:1回答
- 内標準の感度が低下:1回答
- 標準試料の調製ミス:1回答

外れ値の原因(ジクロロメタン) (本編73頁)

○外れ値:3回答

- Grubbsで大きい値:2回答
- Grubbsで小さい値:1回答

○想定される原因

- 転記ミス:1回答
- 直線性が不適切な検量線:1回答
- 標準試料の調製ミス:1回答

不適切な検量線の例

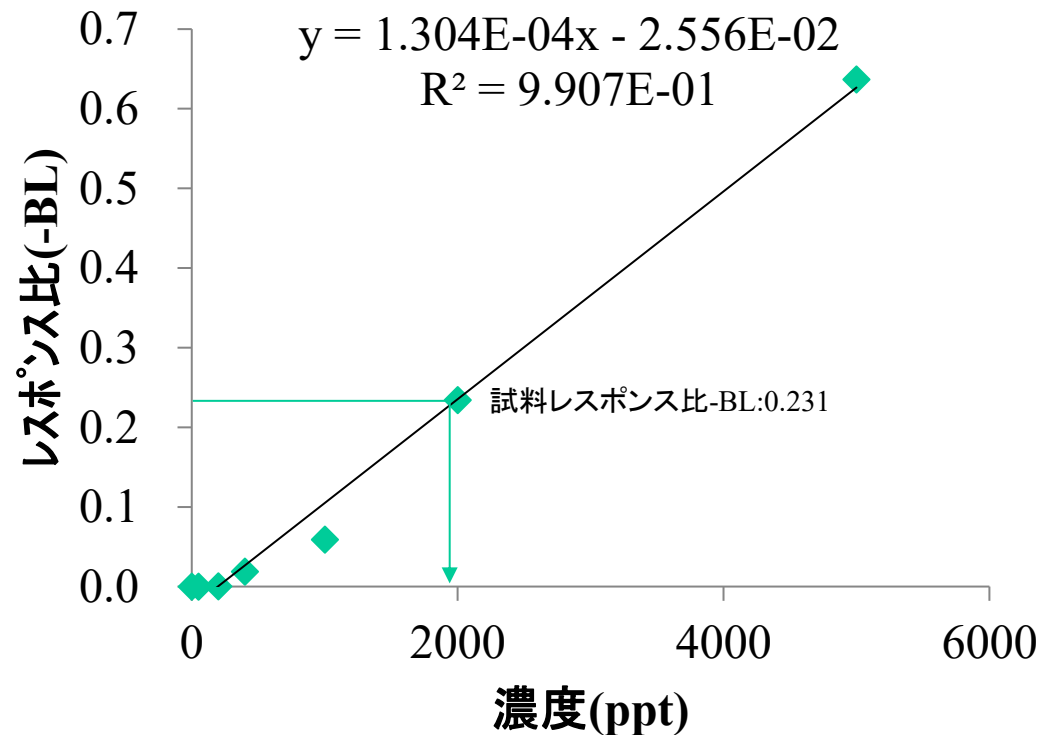
濃度 (ppt)	レスポンス	レスポンス (内標)	レスポンス比	レスポンス比 (-BL)
0	9,176	411181	0.022	0.000
50	4,158	398,607	0.010	-0.012
100	8,912	393,215	0.023	0.000
200	16,979	413,485	0.041	0.019
400	34,466	425,437	0.081	0.059
1000	111,749	435,707	0.256	0.234
2000	292,302	443,500	0.659	0.637
5000	907,337	437,595	2.073	2.051

問題点

- ・標準ガス50pptのレスポンス比-BLの値がマイナス。同値が低濃度域でバラついている。→空試験のレスポンス比-BLがへ変動している。→空試験の応答値が安定しているキャニスターを使用する。

- ・検量線の濃度範囲が広すぎる→試料のレスポンスが検量線の間濃度付近に来るように4点以上の検量点を設ける

ジクロロメタン



外れ値の原因(テトラクロロエチレン)(本編75頁)

○外れ値:3回答

- Grubbsで大きい値:2回答
- Grubbsで小さい値:1回答

○想定される原因

- 試料導入量の入力ミス:1回答
- 不適切な検量線:1回答

外れ値の原因(トルエン)(本編78頁)

○外れ値:1回答

- Grubbsで大きい値:1回答

○想定される原因

- 検量線用標準試料の調製ミス(希釈間違い):1回答

外れ値の原因(ベンゼン)(本編80、81頁)

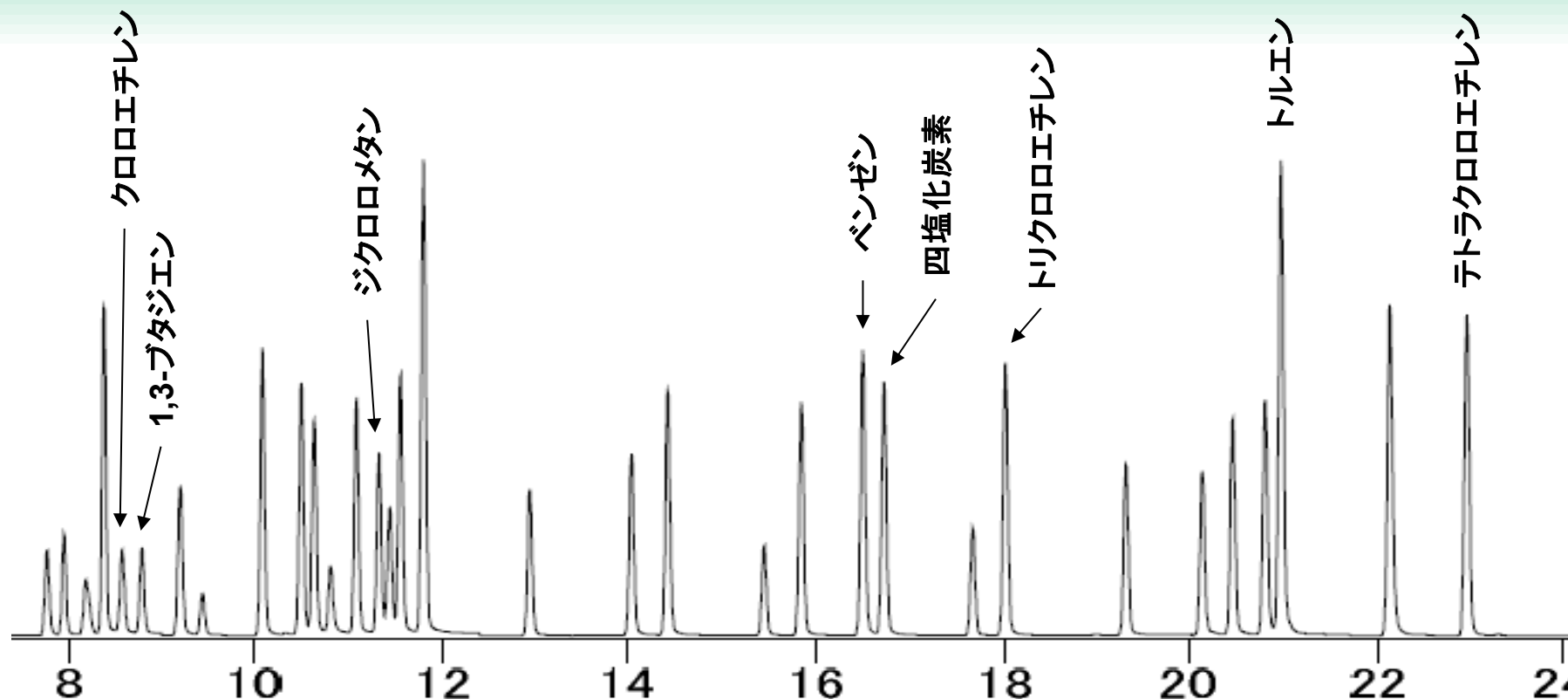
○外れ値:4回答

- Grubbsで大きい値:3回答
- Grubbsで小さい値:1回答

○想定される原因

- 濃度計算誤り:1回答
- 標準試料調製ミス:1回答
- 不適切な検量線:1回答
- キャニスターのバルブからの漏れ:1回答

クロマトグラム等の例



標準ガス: 2000ppt

GC測定条件

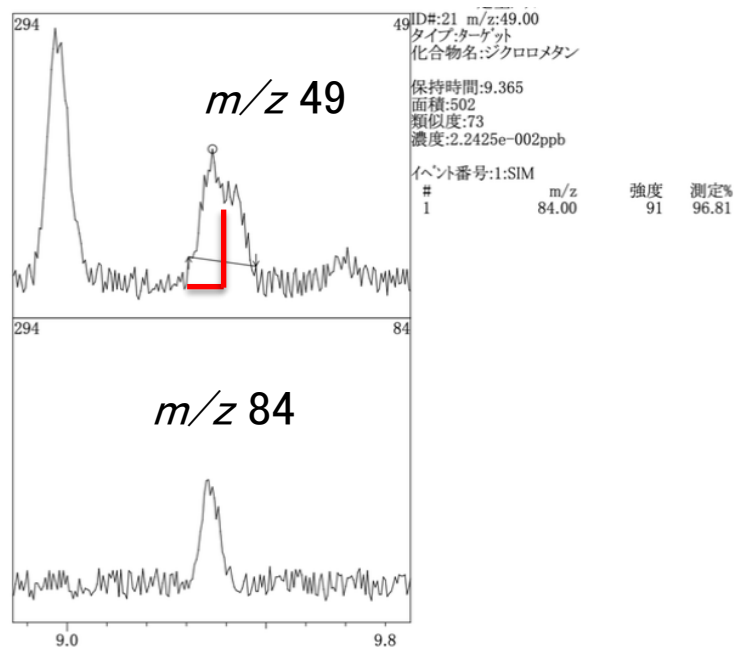
キャリアガス: ヘリウム 流量: 1.5 mL/min、流量(線速度)一定

カラム: DB-1 (0.32 mm × 60 m, 1 μm) 試料導入量: 400 mL

昇温条件: 35°C(4min)–5°C/min–140°C–20°C/min–220°C(7min)

ベースライン構築・モニターイオン選択で不適切な事例

○参加機関のクロマトグラムの一例



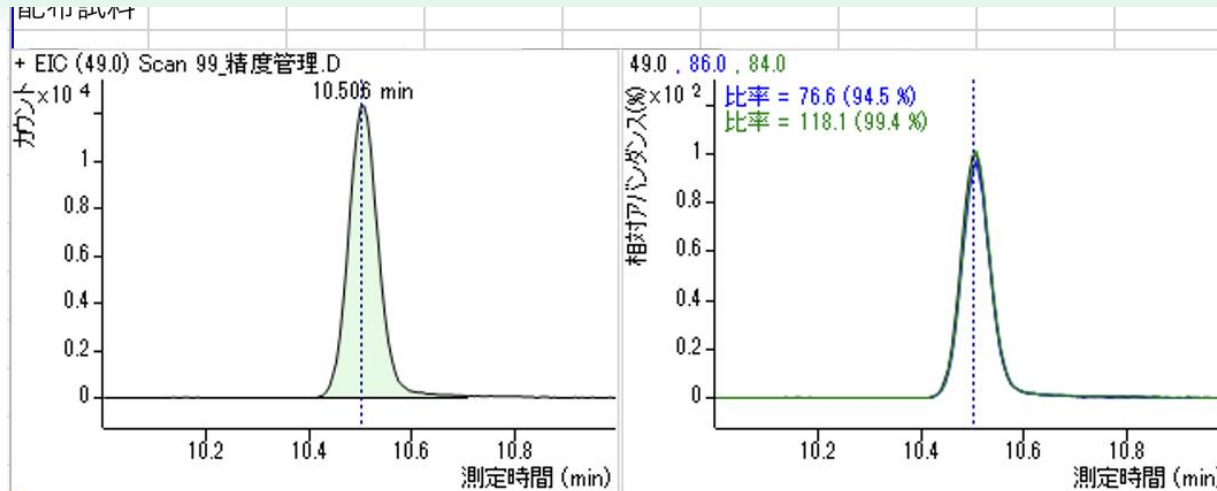
- ジクロロメタンの定量イオン m/z 49
→狭雑成分による干渉
- 確認イオンの m/z 84を定量イオンに、確認イオンを妨害がないイオンへの変更(例えば m/z 86)を検討
- 感度不足のために m/z 49を採用せざるを得ない場合は、左記クロマトグラムに赤線で書き加えたように垂直分割

空試験試料、
ジクロロメタン

定量イオン m/z 49

確認イオン m/z 84クロマトグラム

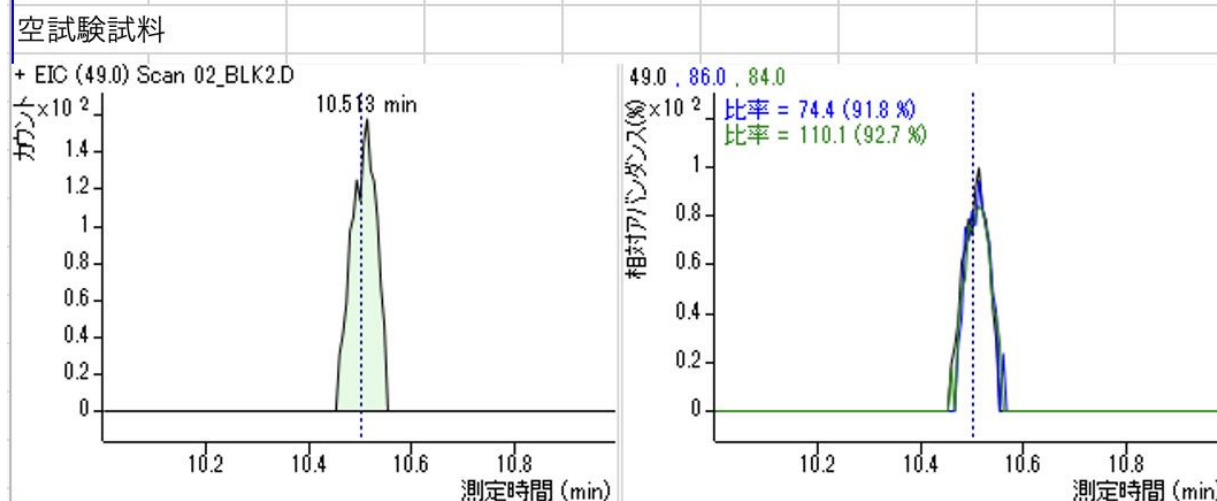
ベースライン構築・不適切なMSメソッドの事例



- 空試験試料の定量イオンおよび確認イオンのイオンクロマトグラムのベースラインが表示されない

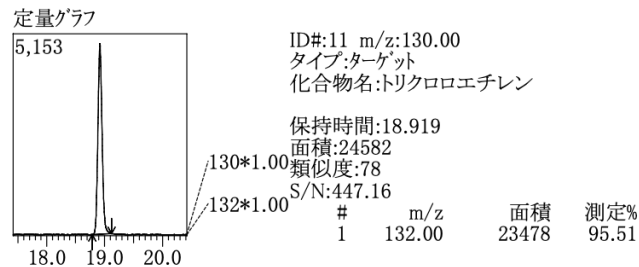
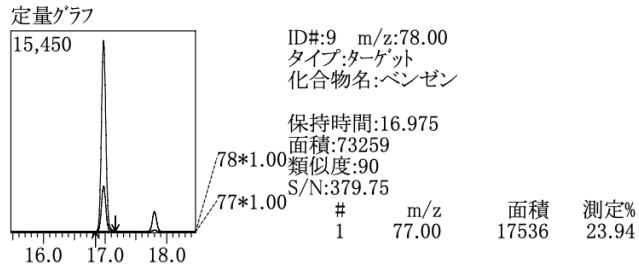
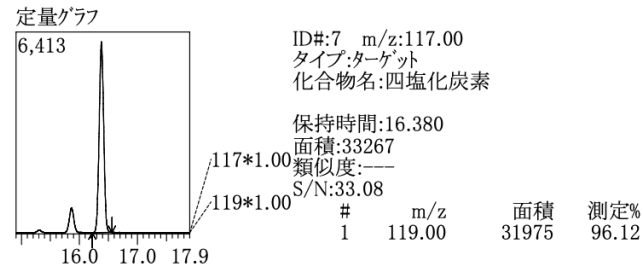
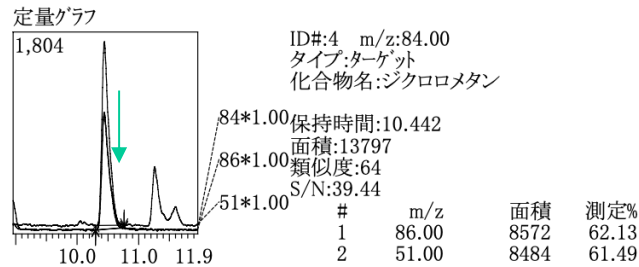
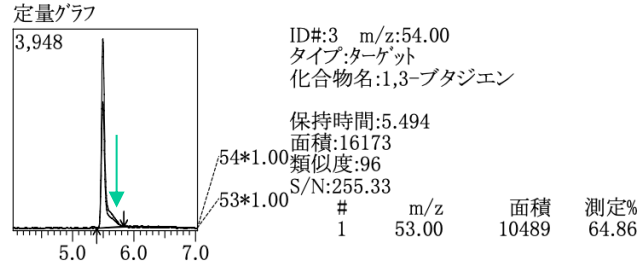
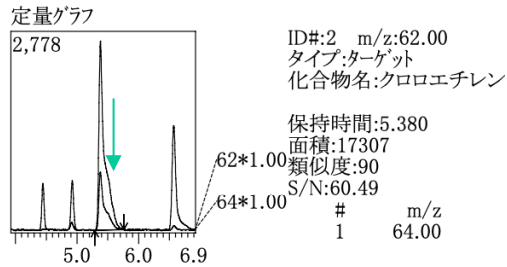
➤ MSデータ採取条件設定において閾値(スレッシュホールド)が大きすぎる

➤ 閾値をゼロに設定する



配布試料(上)、空試験試料(下)
ジクロロメタン
定量イオン m/z 49、確認イオン m/z 84, 86

比較的保持時間が短い成分でピークテーリング



- ・ クロロエチレン、1,3-ブタジエン、ジクロロメタン: **テーリングピーク**
- ・ 四塩化炭素、ベンゼン、トリクロロエチレン: **正常)**

- 低温濃縮装置クライオフォーカス部にトラップした試料のバンド幅が広がっていた可能性がある
- モジュール2への試料成分の保持が不十分(冷却温度が高い、トラップ管(Tenax)の劣化が疑われる)

配布試料

クロロエチレン m/z 62, 64、1,3-ブタジエン m/z 54, 53、ジクロロメタン m/z 84, 86, 51、四塩化炭素 m/z 117, 119、ベンゼン m/z 78, 77、トリクロロエチレン m/z 130, 132

要因別の解析(本編89～91頁)

○要因別の解析

- 参加機関が提出した各条件から、分析精度に影響した要因を検討。詳細項目を横断して多重比較検定結果を整理した結果、下記項目について平均濃度に有意差が見られた

要 因	項 目
分析者の経験度	クロロエチレン: 100～200未満(n=9) > 500以上(n=4) (約1.3倍)
濃縮装置メーカー	ジクロロメタン: A社(n=41) < B社(n=23) (約0.93倍) トルエン: A社(n=41) < B社(n=23) (約0.93倍)
標準ガス調製方法	クロロエチレン: 圧希釈(n=29) < 流量比混合(n=3) (約0.82)
空試験応答値/試料応答値	ベンゼン: 0.01以上0.02未満(n=7) > 0.1以上(n=16) (約1.2倍)

要因別の解析(本編89～91頁)

○要因別の解析

- 参加機関が提出した各条件から、分析精度に影響した要因を検討。詳細項目を横断して多重比較検定結果を整理した結果、下記項目について室間精度CVに有意差が見られた

要 因	項 目
国際的な認証等の取得	ベンゼン
分析者の経験度	ジクロロメタン
分析者以外の分析結果の確認の有無	ベンゼン
GC条件-キャリアーガス流量	ジクロロメタン
使用されたキャニスターの種類	トルエン、ベンゼン
キャニスターブランクの確認	ジクロロメタン、ベンゼン
内標準ガス(種類、保存期間)	テトラクロロエチレン
定量方法、 試料応答値/検量線最高濃度応答値	テトラクロロエチレン

要因別の解析(1)(本編81頁)

○国際的な認証等の取得(ベンゼン)

- ・ 室間精度CV: 全ての項目について「有り」の水準で室間精度が小さい

国際的な認証等の取得-1. ISO 9001~9003	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV(%)
1. 有り	15	0.680	0.0666	9.79
2. 無し	47	0.637	0.115	18.0

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と2

国際的な認証等の取得-2. ISO/IEC 17025(ガイド25)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV(%)
1. 有り	12	0.688	0.0825	12.0
2. 無し	50	0.637	0.109	17.2

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

○環境水・地下水・排水試料のVOC分析の経験(ジクロロメタン)

- ・ 室間精度CV: 「有り」の水準で小さい

VOC 分析の経験-環境水・地下水・排水試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV(%)
1. 有り	29	1.53	0.165	10.8
2. 無し	35	1.53	0.242	15.8

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と2

要因別の解析(2) (本編73、89頁)

○分析(主)担当者以外の分析結果の確認(ベンゼン)

- 分析担当者以外が分析結果を確認している割合は、測定項目を通して85%前後だった。
 - 室間精度CV: 分析者以外の結果確認の有無について、「有り」と回答した水準は「無し」に比べて有意に小さい
- 分析(主)担当者以外の分析結果の確認が実施されることが望ましい。

分析(主)担当者以外の分析結果の確認	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV(%)
1. 有り	54	0.652	0.0908	13.9
2. 無し	10	0.645	0.176	27.3

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と2

要因別の解析(3) (本編74頁)

○GC条件-キャリアーガス流量(ジクロロメタン)

- 室間精度CV: 「1 mL/min未満」の水準で小さく、「1 mL/min以上1.5 mL/min未満」又は「2 mL/min以上」の水準で大きい
- 「1 mL/min未満」の水準の回答数は少なく(3回答)、他と比較して極端に小さい原因をキャリアーガス流量のみに帰すことは難しい。

GC条件-キャリアーガス流量(mL/min)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV(%)
1. 1未満	3	1.56	0.0115	0.739
2. 1以上1.5未満	37	1.50	0.222	14.8
3. 1.5以上2未満	12	1.66	0.170	10.2
4. 2以上	6	1.42	0.208	14.7

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と2、1と4

要因別の解析(4) (本編78、82頁)

○使用されたキャニスターの種類(トルエン、ベンゼン)

- 室間精度CV: 「SUUMA缶」使用で小さかった
- 3種類のキャニスター間でベンゼンの回収率及び保存性に差が認められないという文献上の知見と矛盾しており、その原因を推測することができなかった。

(例:トルエン)

キャニスターの内面処理の種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV(%)
1. SUMMA	5	5.07	0.183	3.61
2. Silicosteel	36	4.88	0.684	14.0
3. Silonite	24	5.26	0.758	14.4
4. その他	1	4.72	—	—

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と3

要因別の解析(5) (本編74、82頁)

○キャニスターブランクの確認(ジクロロメタン、ベンゼン)

- キャニスターブランクの確認を行った割合は、測定項目を通して65%前後。
- 室間精度CV: 「実施しなかった」方が、「実施した」よりも小さい
- ブランク確認実施の有無と 空試験応答値/試料応答値の関係を調べると、「実施した」に空試験応答値/試料応答値が高いデータがより多く含まれていた。空試験応答値が高いと測定値が変動しやすくなると推測されることから、大きい室間精度CV値につながった可能性が考えられる。
- また、キャニスターブランク試験を行うことが、ブランクレベルを下げることに効果がなかったことを示唆している。キャニスターブランク試験結果に基づいてブランクレベルを低下させる措置(例えば、キャニスター洗浄方法の変更、キャニスターの更新)が徹底して実施される必要がある。

(例:ジクロロメタン)

キャニスターブランクの確認	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV(%)
1. 実施した	42	1.57	0.230	14.7
2. 実施しなかった	22	1.46	0.142	9.73

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と2

要因別の解析(6) (本編89、90頁)

○試料の希釈倍率

- 詳細項目において精度の違いは見られなかった。
- 希釈しなかったという回答が測定項目を通じて全回答の15%前後あったが、この場合に1回の導入量400 mLを使用する分析は原則1回に制限されるので、必要に応じて再分析できるよう希釈することが望ましい。
- トルエンでは4倍希釈が2回答あった。この場合、加圧希釈後のキャニスターの内圧が最高耐圧性能を超えていたと予想される。

(例:トルエン)

試料の希釈倍率	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV(%)
1. 1.5未満	21	5.05	0.785	15.5
2. 1.5以上2未満	31	4.97	0.596	12.0
3. 2以上	9	4.99	0.928	18.6

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

要因別の解析(7) (本編89、90頁)

○試料導入量

- 1回の試料濃度導入量は、最大が800 mLだった。
- 800 mL濃縮では水分の影響で低温濃縮装置内の試料が通過する経路の閉塞やMSの感度低下の可能性が考えられる。
- 導入量を調整する場合は、低温濃縮装置の動作レポートに異常がないことを確認する必要がある。ちなみに800 mLを濃縮した機関から提出された検量線とクロマトグラムに問題点は見られなかった。

(例:トルエン)

試料導入量(mL)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV(%)
1. 100以上200未満	8	5.14	0.689	13.4
2. 200以上400未満	24	5.02	0.586	11.7
3. 400以上500未満	29	4.96	0.807	16.3
4. 500以上800以下	4	5.05	0.178	3.52

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

要因別の解析(8) (本編76、90頁)

○内標準原ガス-保存期間(テトラクロロエチレン)

- 室間精度CV:「3か月未満」で小さく、保存期間が長いほど大きくなる傾向
- 内標準ガスの保存期間が分析精度に影響することは想定できないので、この検定結果は偶然と考えられる。

内標準原ガス-保存期間(月)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV(%)
1. 3未満	6	0.322	0.0119	3.71
2. 3以上6未満	11	0.355	0.0877	24.7
3. 6以上9未満	9	0.291	0.0390	13.4
4. 9以上12未満	5	0.320	0.0553	17.3
5. 12以上	28	0.337	0.0754	22.4

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と2、1と4、1と5

要因別の解析(9) (本編76、90頁)

○内標準物質の種類(テトラクロロエチレン)

- 室間精度CV:トルエン- d_8 がフルオロベンゼンに比べて大きい
- 容器採取-GC/MS法においては、測定対象物質と蒸気圧が近く低温濃縮装置内での物質挙動(トラップ管充填剤への吸着と脱着)が類似し、GC保持時間が近くMSの感度変動の影響を同様に受ける可能性が高い内標準物質が補正効果をより効果的に発揮すると考えられる。
- クロロエチレン、ジクロロメタンは、ペンタン- d_{12} が、ベンゼンはフルオロベンゼンが、テトラクロロエチレンはトルエン- d_8 が内標準物質として最適と言えるが、室間精度CVの有意差が認められたのは、テトラクロロエチレンのトルエン- d_8 >フルオロベンゼンのみで、この検定結果を合理的に説明することはできなかった。

内標準物質の種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV(%)
1. トルエン- d_8	53	0.331	0.0724	21.8
2. フルオロベンゼン	7	0.321	0.0320	9.96

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と2

要因別の解析(10) (本編76、91頁)

○定量方法(テトラクロロエチレン)

- ・ 室間精度CV: 絶対検量線法が大きかった

定量方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV%
1. 絶対検量線法	5	0.355	0.132	37.3
2. 内標準法	58	0.325	0.0633	19.5

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と2

○試料応答値/検量線最高濃度応答値(テトラクロロエチレン)

- ・ 室間精度CV: 「0.5以上1未満」が大きかった
- 検量線の不確かさは検量線の間濃度付近で最小になる傾向がある。

試料応答値/検量線最高濃度応答値	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV(%)
1. 0.1未満	41	0.328	0.0713	21.8
2. 0.1以上0.2未満	7	0.355	0.0323	9.09
3. 0.2以上0.5未満	9	0.312	0.0546	17.5
4. 0.5以上1未満	5	0.332	0.116	35.1
5. 1以上	1	0.249	—	—

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 2と4

過去の結果との比較(クロロエチレン) (本編72頁)

○過去の結果との比較(外れ値棄却後の結果)

- 平成30年度はやや分析精度が悪化したが、それ以外は室間精度CVが同程度であった。
- 分析精度に大きな変化は無いと思われる。試料濃度が低いにもかかわらず、室間精度CVは他のVOCと比較して小さい傾向

表 過去の結果との比較(外れ値棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
H 17	模擬大気	92	0.151	0.0234	15.5
H 18	模擬大気	88	0.190	0.0306	16.1
H 21	模擬大気	63	0.106	0.0169	15.8
H 22	模擬大気	60	0.0847	0.0158	18.7
H 26	模擬大気	55	0.0498	0.00786	15.8
H 30	模擬大気	56	0.0452	0.012	26.6
R 06	模擬大気	58	0.122	0.0166	13.6

過去の結果との比較(ジクロロメタン) (本編74頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 今年度調査結果の室間精度CVは小さくなっている
- 分析精度はやや向上していると思われる。試料濃度が高いためか、室間精度CVは他のVOCと比較して小さい傾向

表 過去の結果との比較(外れ値棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
H 14	模擬大気	100	69.2	20.4	29.5
H 15	模擬大気	106	1.56	0.267	17.1
H 17	模擬大気	93	1.04	0.243	23.4
H 18	模擬大気	91	1.34	0.257	19.1
H 21	模擬大気	67	2.20	0.285	13.0
H 22	模擬大気	61	1.42	0.214	15.1
H 26	模擬大気	61	1.78	0.279	15.7
H 30	模擬大気	70	1.83	0.233	12.8
R 06	模擬大気	64	1.53	0.209	13.6

過去の結果との比較(テトラクロロエチレン) (本編75頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 平成21年度以降試料濃度がこれまでと同程度かつ室間精度CVが同程度
- 分析精度の向上は見られなかった。

表 過去の結果との比較(外れ値棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
H 14	模擬大気	96	185	39.6	21.4
H 15	模擬大気	110	1.88	0.304	16.2
H 21	模擬大気	64	0.361	0.0647	17.9
H 22	模擬大気	63	0.309	0.0689	22.3
H 26	模擬大気	57	0.217	0.0451	20.8
H 30	模擬大気	58	0.197	0.037	18.8
R 06	模擬大気	64	0.329	0.0700	21.3

過去の結果との比較(トルエン) (本編79頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 平成22 年度以降試料濃度がこれまでと同程度かつ室間精度CVが同程度
- 分析精度の向上は見られなかった。添加濃度が高いこともあり、室間精度CVは他のVOCと比較して小さい傾向。

表 過去の結果との比較(外れ値棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
H 21	模擬大気	37	15.0	1.71	11.4
H 22	模擬大気	36	5.64	0.641	11.4
H 26	模擬大気	72	5.87	0.967	16.5
H 30	模擬大気	68	5.76	0.806	14.0
R 06	模擬大気	66	5.03	0.700	13.9

過去の結果との比較(ベンゼン)(本編84頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 室間精度CVは、希釈操作が必要だった初回が25%で最も大きく、2～8回目までが15%前後であった。本調査は室間精度CVが16.4%
- これまでと同程度の精度が保たれていた。

表 過去の結果との比較(外れ値棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
				SD($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV(%)
H 14	模擬大気	99	43	10.8	25.0
H 15	模擬大気	108	1.02	0.171	16.7
H 17	模擬大気	93	0.809	0.139	17.2
H 18	模擬大気	95	1.13	0.174	15.3
H 21	模擬大気	74	1.85	0.235	12.7
H 22	模擬大気	73	1.12	0.154	13.8
H 26	模擬大気	73	0.802	0.111	13.8
H 30	模擬大気	71	0.824	0.0988	12.0
R 06	模擬大気	64	0.651	0.107	16.4

2. 総括評価・今後の課題

総括評価・今後の課題1 (本編72、74、84、91頁)

○外れ値について

- 単位表記の間違いがなかったが、濃度計算式への試料導入量の代入ミスがあった
- 検量線を標準試料の導入量を変えて作成する場合、濃度計算式に濃度の代わりに(濃度 × 試料導入量)を用いることで、この種のヒューマンエラーを回避することが可能と思われる。
- 標準試料調製作業におけるミス、不適切な検量線、内標準の応答値が配布試料で低いといった事例が見られた
- 標準試料調製手順、空試験値の低減・安定、検量線濃度範囲の見直し、内標準ガスの圧力、導入量や測定機器の条件の確認・見直しが重要。

○四塩化炭素について

- オゾン層破壊特定物質として環境モニタリングが全国的に実施され、バックグラウンドレベルが安定していることから、容器採取-GC/MS法の試料採取工程を含めた精度管理物質として有効である。四塩化炭素の測定は、標準原ガスの種類を四塩化炭素が含まれるものに変え、GC/MS条件を変更すれば可能になるので、四塩化炭素の分析が普及することを期待したい。

総括評価・今後の課題2 (本編77、79、91頁)

○空間精度CVの目標について

- 本調査を含めた調査結果を勘案すると、容器採取-GC/MS法による有害大気汚染物質分析の空間精度CVの目標をクロロエチレン、ジクロロメタン、ベンゼン、トルエンの15%前後とするのが現実的と考える。本調査で20%を超過したテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,3-ブタジエン及び四塩化炭素について分析精度悪化の要因が究明され、その結果が分析機関間で共有されることを期待する。

○空間精度CVを小さくするために

- 空間精度CVが大きくなった原因として、試料充填後のVOCのキャニスター内部への僅かな吸着や、試料濃縮装置の分析ラインからの漏れなどの影響の可能性がある。機器のメンテナンスが重要である。
- キャニスターからの回収率を確認し、有害大気汚染物質等測定方法マニュアル(令和6年3月改訂)で要求されている回収率80%以上より厳しい90%以上のキャニスターを用いること、定量に用いる検量線の位置が検量点の乖離率が $\pm 15\%$ 以内になるように検量線濃度範囲を見なおすことが、空間精度を小さくするのに効果的であると推測する。

参加機関での留意事項

○ブランク管理およびコンタミネーション防止

- 使用キャニスターは洗浄後、ブランク確認を実施。⇒試料濃度に対してブランクレベルが高い(1割以上)と試料濃度の精度が低下する。レベルと合わせてキャニスター間で安定していることも重要(講師コメント)。
- 希釈操作や分析機器との接続時にリークがないようにすることに留意した。⇒実験室内空気中のVOCs濃度が屋外大気中に比べ高いので室内空気の漏れ込みによるコンタミネーションを防止することが重要(講師コメント)。
- 調製済みキャニスターは速やかに分析へ使用。⇒希釈等の調製を行った後、キャニスター内の濃度が均一になる目安とされている3時間の放置時間を確保することも重要(講師コメント)。

参加機関での留意事項

○測定

- 予備試験で試料の濃度を確認し、適切に希釈して分析。
- トルエンは検量線の上限を超過したため、導入量を減らしたり、希釈倍率を高くしたりした。⇒標準試料とサンプルの導入量を変えて定量する場合は、事前に導入量と応答値が比例することを確認する必要がある(講師コメント)。
- 試料測定時の内標準物質のレスポンスが、標準ガス測定時と比較して高く検出、相対的に調査項目の検出値が低くなってしまう為、精度管理上問題だと感じた。大気試料には既知濃度試料が無い為、精度管理が難しいと感じる。⇒前述の四塩化炭素の他にフロン113等は大気中濃度が時間的にも空間的にも安定しているおり、モニタリング結果が公表されているので、採取した大気試料を分析精度管理に活用する事が可能(講師コメント)。