

大気有害物質の測定法のクロスチェックについて

- 管理物質 -

長谷川次郎*、大気環境課*、環境指導室**

Round Robin Tests on The Measurement Methods for Hazardous Air Pollutants

- Hazardous Air Pollutants for Emission Control -

Jirou Hasegawa
Air Analysis Section
Environmental Supervision Office

According to the amended ordinance of Osaka Prefectural Government, 123 kinds of hazardous air pollutants (HAPs) has been established for autonomous emission control by industries.

Measurement methods for 14 kinds of most hazardous pollutant among those HAPs in exhaust gas has been developed.

Round robin tests for methods evaluation have been performed among 23 laboratories in Osaka. Most of the methods showed good recovery (higher than 80%) and precision (lower than 20%).

After some revision / improvement, methods have been established, and manuals have been prepared.

* 大阪府公害監視センター 大気環境課

** 大阪府環境農林水産部 環境指導室

Air Analysis Section, Osaka Prefectural Environmental Pollution Control Center

Environmental Supervision Office, Department of Environment, Agriculture, Forestry and Fisheries, Osaka Prefectural Government

はじめに

大阪府においては、大気汚染に係る有害化学物質対策の一環として、「大阪府生活環境の保全等に関する条例」に基づいて「大阪府化学物質適正管理指針」が策定されている。これには、有害な123種類の化学物質（以下「管理物質」という）が定められており、取り扱い事業者には、適正に管理する義務が課せられている。

管理物質の中には、規制物質に準ずる毒性を有しながら、測定方法の定められていないものがあり、特に毒性の強い物質を対象に平成7年度から平成11年度において、大阪府公害監視センターと同環境農林水産部環境指導室が中心となり、11物質の測定方法を開発した。

測定方法は、試料採方法と分析方法に大別される。本報告は、測定方法を開発するにあたり、府下の分析機関の参加を得て、開発した測定方法ごとに共通試料を配付して得られたデータの解析結果から、分析方法としての精度を評価したものである。

調査方法

1. 管理物質について

対象とする11物質を次に示す。なお、異性体を有する物質については、全ての異性体を対象とした。

アクリルアミド、フェニレンジアミン、
トリエタノールアミン、三塩化リン、
五塩化リン、トリレンジイソシアネート、
リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル、
硫酸ジメチル、アミノピリジン、
エピクロロヒドリン

2. 参加機関について

参加した機関は府下の計量証明事業所および公的環境試験機関の23の分析機関で、22の分析方法に対してデータの解析を行った機関は、のべ173機関であった。

3. 実施概要について

クロスチェックの実施にあたり、測定方法の開発の進捗状況に応じて管理物質を3グループに分け、平成9年度から年度ごとに3回実施した。分析方法および参加機関数の概要を表-1に示す。

なお、測定方法の開発にあたり、それぞれの物質について複数の測定方法の開発を目標としたので、物質によっては複数のクロスチェック項目が存在する。

表-1 クロスチェックの実施概要

実施年度	物質名	配付試料	分析方法	機関数
平成9年度	アクリルアミド	捕集管	GC/MS法	11
			GC/FTID法	5
		吸収液	GC/MS法	11
			GC/FTID法	5
	トリエタノールアミン	吸収液	IC法	6
	フェニレンジアミン	捕集管	GC/MS法	14
GC/FTID法			7	
吸収液		HPLC/UV法	10	
		HPLC/蛍光法	7	
平成10年度	五塩化リン	吸収液	IC法	9
	三塩化リン	吸収液	IC法	8
	トリレンジイソシアネート	吸収液	HPLC/UV法	8
			HPLC/蛍光法	6
	リン酸トリブチル	ろ紙	GC/MS法	10
	GC/FTID法		4	
リン酸トリクレジル	ろ紙	GC/MS法	10	
GC/FTID法		4		
平成11年度	硫酸ジメチル	捕集管	GC/MS法	9
		吸収液	IC法	6
	アミノピリジン	吸収液	HPLC/UV法	9
			HPLC/蛍光法	7
エピクロロヒドリン	捕集管	GC/MS法	7	
計				173

分析方法の定義は次のとおりである。

GC/MS法 : ガスクロマトグラフ質量分析法

GC/FTID法 : アルカリ熱イオン検出器を用いたガスクロマトグラフ法

HPLC/UV法 : 吸光光度検出器を用いた高速液体クロマトグラフ法

HPLC/蛍光法 : 蛍光検出器を用いた高速液体クロマトグラフ法

IC法 : 電気伝導度検出器を用いたイオンクロマトグラフ法

4. 配付試料について

試料は、標準物質を添加したものを添加試料とし、無添加のものをブランク試料として配付した。配付試料の詳細を表-2に示す。

表 - 2 配付試料一覧表

物質名	分析方法	形状	試料名	作成方法												
アクリルアミド	GC/MS GC/FTID	固相抽出カートリッジ	試料 1 ブランク試料	<ul style="list-style-type: none"> 固相抽出カートリッジに標準物質 48.9 μgを添加した。 ブランク試料は無添加の固相抽出カートリッジ 試料間のバラツキは、分析誤差を含めて0.54%であった。 												
		吸収液	試料 1 ブランク試料	<ul style="list-style-type: none"> 純水に標準物質を添加し、20.15 μg/mLとした。 ブランクは水 												
フェニレンジアミン	GC/MS GC/FTID HPLC/UV HPLC/蛍光	固相抽出カートリッジ	試料 1 ブランク試料	<ul style="list-style-type: none"> 固相抽出カートリッジにo-, m-, p-の標準物質を添加した。 o- 30.1 μg m- 30.7 μg p- 29.9 μg ブランク試料は無添加の固相抽出カートリッジ 試料間のバラツキは、分析誤差を含めて次の結果であった。 o- 2.2% m- 1.2% p- 4.3% 												
		吸収液	試料 1 試料 2 ブランク試料	<ul style="list-style-type: none"> 試料 1 ; 0.02%の塩酸溶液にo-, m-, p-の標準物質をそれぞれ添加し次の濃度とした。 o- 10.06 μg/mL m- 9.09 μg/mL p- 10.78 μg/mL 試料 2 ; 0.02%の塩酸溶液にo-, m-, p-の標準物質をそれぞれ添加し次の濃度とした。 o- 1.35 μg/mL m- 0.95 μg/mL p- 1.49 μg/mL ブランク試料は0.02%塩酸溶液 												
トリエタノールアミン	IC	吸収液	試料 1 試料 2 ブランク試料	<ul style="list-style-type: none"> 試料 1 ; 水に標準物質を添加し、15.0 μg/mLとした。 試料 2 ; 水に標準物質を添加し、40.0 μg/mLとした。 ブランクは水 												
五塩化リン 三塩化リン	IC	吸収液	試料 1 試料 2 ブランク試料	<ul style="list-style-type: none"> 試料は水にリン酸イオンおよび亜リン酸イオンの標準物質を添加し、次の濃度に調製した。(PCl₃, PCl₅換算) また、共存物質として硝酸イオン標準液を添加した。 <table border="1"> <thead> <tr> <th>試料名</th> <th>PCl₃</th> <th>PCl₅</th> <th>NO₃⁻</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>試料 1</td> <td>9.58</td> <td>22.3</td> <td>5.0</td> </tr> <tr> <td>試料 2</td> <td>0.929</td> <td>2.23</td> <td>0.25</td> </tr> </tbody> </table> <ul style="list-style-type: none"> ブランク試料は水 	試料名	PCl ₃	PCl ₅	NO ₃ ⁻	試料 1	9.58	22.3	5.0	試料 2	0.929	2.23	0.25
試料名	PCl ₃	PCl ₅	NO ₃ ⁻													
試料 1	9.58	22.3	5.0													
試料 2	0.929	2.23	0.25													
トリレンジイソシアネート	HPLC/UV HPLC/蛍光	吸収液	添加試料 ブランク試料	<ul style="list-style-type: none"> 試料は1-(2-メチルフェニル)ピペラジン100mg/Lトルエン溶液に2,4-TDIおよび2,6-TDIの誘導体化合物をそれぞれ添加し、次の濃度に調製した。 2,4-TDI 1.0 μg/mL 2,6-TDI 0.7 μg/mL (TDI換算) ブランク試料は1-(2-メチルフェニル)ピペラジン/トルエン溶液 共存物質はヘキサメレンジイソシアネート誘導体化合物を添加し、0.8 μg/mLの濃度とした。(HMDI換算) 												
リン酸トリブチル TBP リン酸トリクレジル TCP	GC/MS GC/FTID	C ₁₈ ろ紙 47mm	添加試料 ブランク試料 試料 1	<ul style="list-style-type: none"> 試料は C₁₈デイスクフィルターに各標準物質を次のように添加した。 TBP 2.02 μg TCP 6.25 μg ブランク試料は無添加の C₁₈デイスクフィルター 試料間のバラツキは、分析誤差を含めて2.7%であった。 試料はスチレン/ジビニルベンゼン共重合体を充填した固相抽出カートリッジをアセトンでコンデューティングしN₂ガスで乾燥した後、硫酸ジメチル標準物質 / アセトン溶液を添加し、12.0 μg とした。 試料間のバラツキは分析誤差を含めて5.4%であった。 ブランク試料は無添加の上記固相抽出カートリッジ 												
硫酸ジメチル	GC/MS	固相抽出カートリッジ	ブランク試料	<ul style="list-style-type: none"> 試料はICのアニオン用溶離液*に硫酸ジメチル標準物質 / アセトン溶液を添加し、1.86 μg/mLの濃度に調製した。 * 炭酸ナトリウム溶液 / 炭酸水素ナトリウム溶液 ブランク試料はアニオン用溶離液 												
	IC	吸収液	試料 1 ブランク試料													
アミノピリジン	HPLC/UV HPLC/蛍光	吸収液	試料 1 試料 2 ブランク試料	<ul style="list-style-type: none"> 試料は0.01%HCl溶液にアミノピリジンの異性体である 2-, 3-, 4-, アミノピリジンの各標準物質を次の濃度に添加 <table border="1"> <thead> <tr> <th>試料名</th> <th>2-AP</th> <th>3-AP</th> <th>4-AP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>添加試料 1</td> <td>0.272</td> <td>0.266</td> <td>0.172</td> </tr> <tr> <td>添加試料 2</td> <td>1.35</td> <td>1.63</td> <td>1.22 μg/mL</td> </tr> </tbody> </table> <ul style="list-style-type: none"> ブランク試料は無添加の0.01%HCl溶液 	試料名	2-AP	3-AP	4-AP	添加試料 1	0.272	0.266	0.172	添加試料 2	1.35	1.63	1.22 μg/mL
			試料名	2-AP	3-AP	4-AP										
添加試料 1	0.272	0.266	0.172													
添加試料 2	1.35	1.63	1.22 μg/mL													
エピクロロヒドリン	GC/MS	捕集管	試料 1 ブランク試料	<ul style="list-style-type: none"> 試料は炭素系吸着剤を充填した捕集管にヒドロクロロヒドリン標準物質 / アセトニトリル/トルエン溶液を添加し、11.1 μgとした。 試料間のバラツキは、分析誤差を含めて4.3%であった。 ブランク試料は無添加の捕集管 												

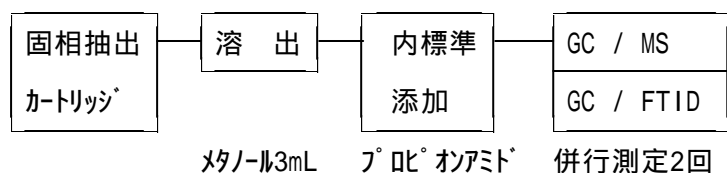
5. 分析方法について

配付試料を指定した分析方法に従い、添加試料およびブランク試料を分析した。

各検体は数回の併行測定を行い、これを平均した値を各検体の報告値とした。分析要領を以下に示す。

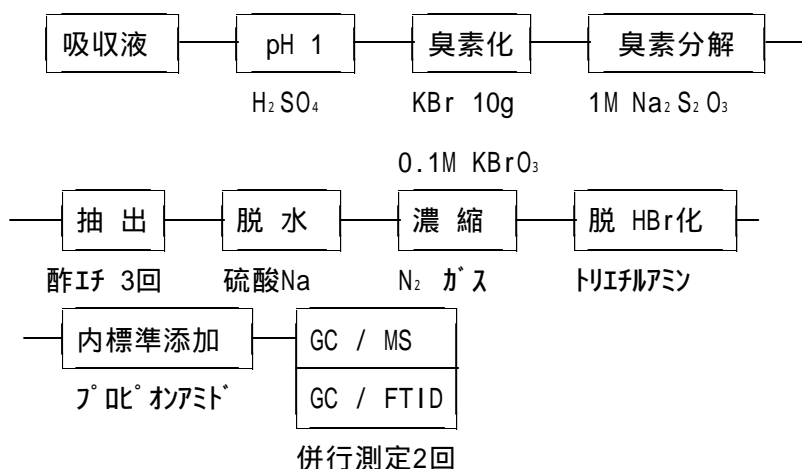
(1) アクリルアミド

常温吸着法 - GC / MS法、GC / FTID法



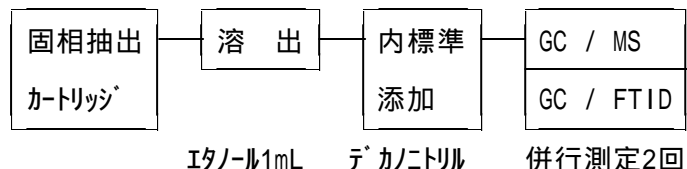
吸収瓶法 - GC / MS法、GC / FTID法

アクリルアミドを臭素化し、2-プロモプロペンアミドとして測定する。

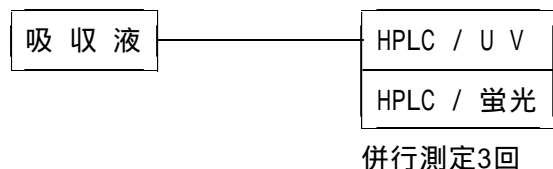


(2) フェニレンジアミン

常温吸着法 - GC / MS法、GC / FTID法

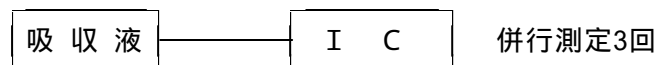


吸収瓶法 - HPLC / UV法、HPLC / 蛍光法



(3) トリエタノールアミン

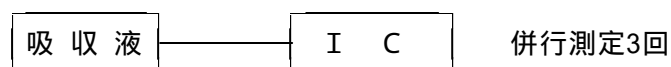
吸収瓶法 - IC法



(4) 五塩化リン・三塩化リン

吸収瓶法 - IC法

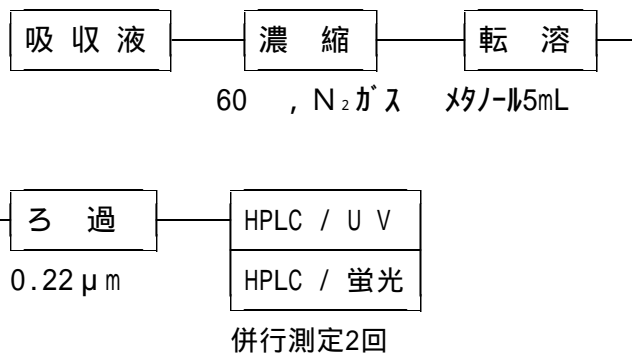
五塩化リンをリン酸イオン、三塩化リンを亜リン酸イオンとして測定する。



(5) トリレンジイソシアネート

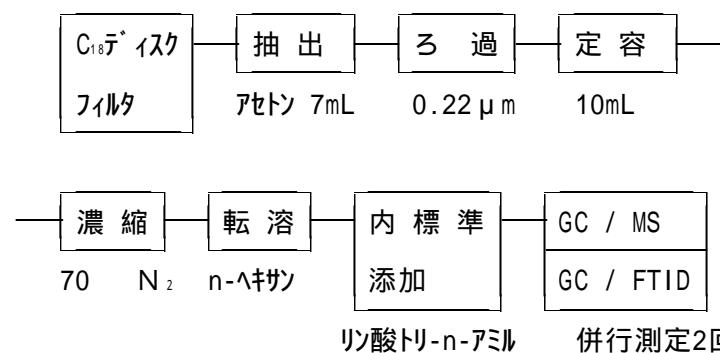
吸収瓶法 - HPLC / UV法、HPLC / 蛍光法

トリレンジイソシアネートを尿素誘導体化物として測定する。



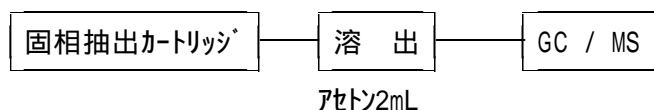
(6) リン酸トリエステル類

常温吸着法 - GC / MS法、GC / FTID法



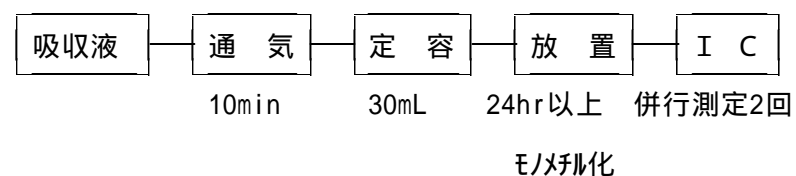
(7) 硫酸ジメチル

常温吸着法 - GC / MS法



吸収瓶法 - IC法

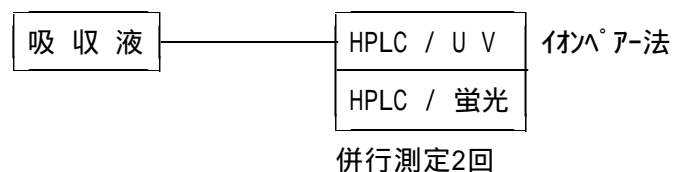
硫酸ジメチルをモノメチル化し、硫酸モノメチルとして測定する。



(8) アミノピリジン

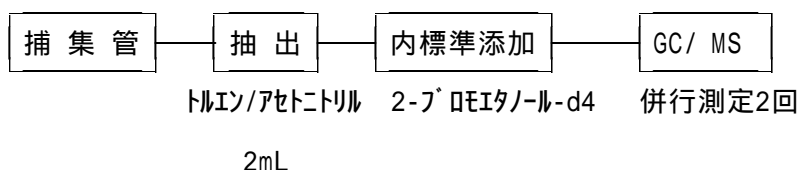
4-アミノピリジンは蛍光を発しないので分析できない。

吸収瓶法 - HPLC / UV法、HPLC / 蛍光法



(9) エピクロロヒドリン

常温吸着法 - GC / MS法



6. 解析の方法について

解析の方法は、得られたデータについて異常値の検定および不等分散の検定を行い、該当するデータを異常機関として除いた後、それぞれの分析方法について J I S Z 8 4 0 2 による「分散分析」を行った。

次に、J I S Z 9 0 4 5 による「平均値と基準値との差の検定」を行い、配付試料の真値と報告値との差の違いを検定した。

また、同一試料において分析方法が異なる場合には、J I S Z 9 0 4 9 による「分析方法の違いによる二つの平均値の差の検定」および J I S Z 9 0 5 7 による「分析方法の違いによる二つの母分散の差の検定」を行った。解析の手順を図 - 1 に示す。

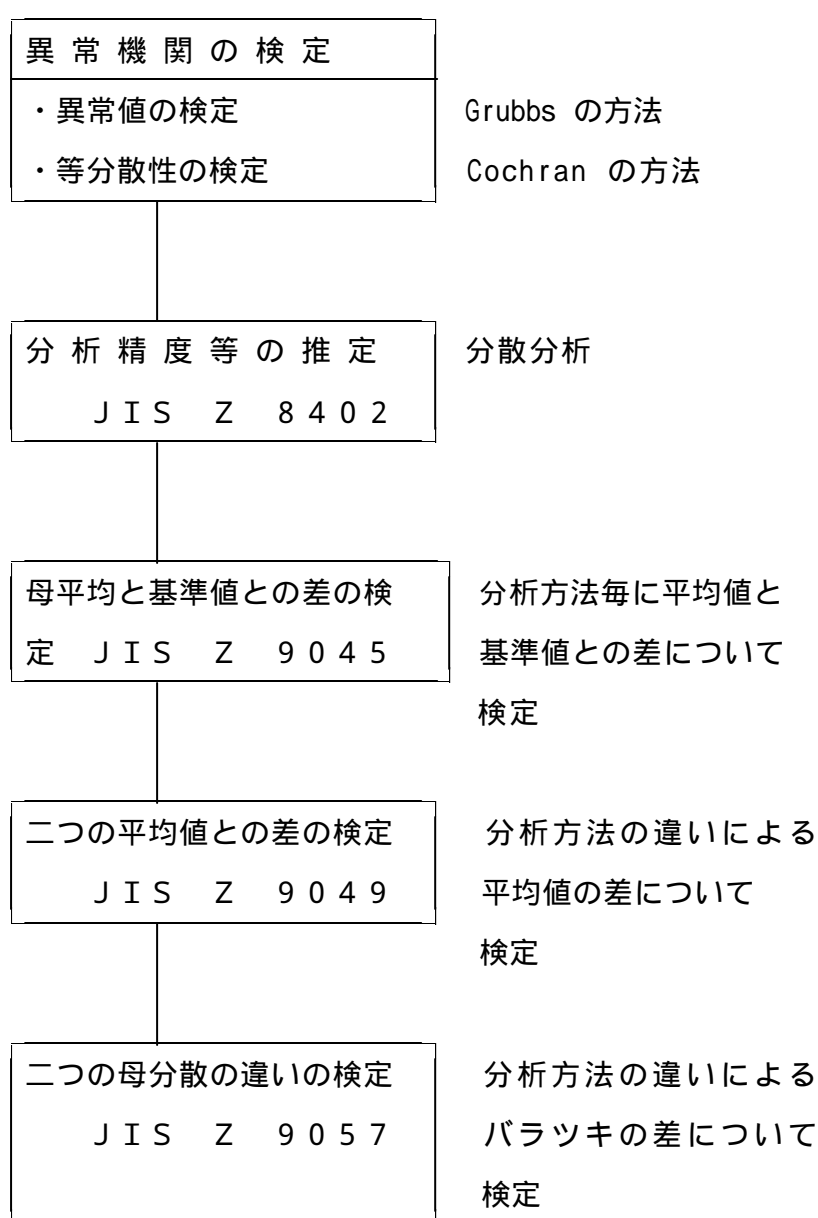


図 - 1 解析の手順

7. 結果の評価について

分析方法としての合否の評価は、分散分析による平均回収率 8 0 % 以上および室間再現変動係数 2 0 % 以下であることを暫定的な目標値とした。また、検定により有意差が認められた場合は、多面的に原因を検討し、必要に応じ分析方法の改善を行った。解析の手順を図 - 2 に、分散分析の結果を表 - 3 に、検定の結果および全体の結果の概要を表 - 4 に示す。

結果と考察

1. アクリルアミドについて

(1) 常温吸着法 - G C 法

G C / M S 法

平均回収率 97%、室間再現変動係数 20% と良好な結果であった。

G C / F T I D 法

平均回収率 94%、室間再現変動係数 8.3% と非常に良好な結果であった。

(2) 吸収瓶法 - G C 法

G C / M S 法

平均回収率 96%、室間再現変動係数 17% と良好な結果であった。

G C / F T I D 法

平均回収率 108%、室間再現変動係数 22% とほぼ良好な結果であった。

2. フェニレンジアミン

(1) 吸収瓶法 - H P L C 法

UV 法は、試料 1、2 全体として平均回収率 95 ~ 108%、室間再現変動係数 3.2 ~ 21% と良好な結果であった。

蛍光法は、試料 1、2 全体として平均回収率 95 ~ 101%、室間再現変動係数 3.4 ~ 10% と、非常に良好な結果であった。

UV 法と蛍光法において母分散の違いの検定で、試料 1 で 1%、試料 2 で 5% の有意差が認められた。

これは、UV 法で妨害ピークによりバラツキが生じたのが、原因と考えられる。

(2) 常温吸着法 - G C 法

G C / M S 法

平均回収率 24 ~ 39%、変動係数 81 ~ 109% と極めて不良な結果であった。

G C / F T I D 法

平均回収率 48% ~ 78%、変動係数 28 ~ 31% と不良な結果であった。

G C / M S 法、G C / F T I D 法とも、不良な結果であった。

これは、フェニレンジアミンの経日による分解または捕集管への強吸着などが原因として考えられ、常温吸着法 - G C 法は公定法として提示するのは、不適當であると考えられる。

3. トリエタノールアミン

試料 1、2 全体としては、平均回収率100~106%、室間再現変動係数3.9%~5.8%と非常に良好な結果であった。

4. 五塩化リン

試料 1、2 全体としては、平均回収率95~98%、室間再現変動係数3.2%~9.6%と非常に良好な結果であった。

5. 三塩化リン

試料 1、2 全体としては、平均回収率97~100%、室間再現変動係数5.7%~8.2%と非常に良好な結果であった。

6. トリレンジイソシアネート

(1) UV法は、試料 1、2 全体として平均回収率96~99%、室間再現変動係数1.1~2.1%と、非常に良好な結果であった。

(2) 蛍光法は、試料 1、2 全体として平均回収率95~97%、室間再現変動係数3.5~4.7%と、非常に良好な結果であった。

UV法と蛍光法の母分散の違いの検定で、2,4-トリレンジイソシアネート1%の有意差がみられた。これは、蛍光法において、共存物質の影響と思われる小さなピークが2,4-トリレンジイソシアネートのピークの直後に現れ、このピークの解析処理の仕方によって測定値にバラツキが生じたものと考えられる。

7. リン酸トリブチル

(1) GC/MS法は、平均回収率88%、室間再現変動係数14%と良好な結果であった。

(2) GC/FTID法は、平均回収率95%、室間再現変動係数3.0%と非常に良好な結果であった。

8. リン酸トリクレジル

(1) GC/MS法では、実排ガス調査において妨害物質のために定量用質量数m/z367で定量した経緯があり、今回定量用質量数としてm/z367とm/z368について結果を得ることにした。

m/z368を定量用とした場合、平均回収率93%、室間再現変動係数28%とまずまずの結果であった。

他方、m/z367を定量用とした場合の結果は、m/z368と同様であった。

(2) GC/FTID法は、平均回収率87%、室間再現変動係数24%とまずまずの結果であった。

リン酸トリクレジルでは、室間再現変動係数が目標の20%以内を達成できなかった。

一般にリン酸トリエステル類は、カラムなどへの強い吸着性が知られており、カラムの状態によっても分析値が変動する恐れがある。解析結果からも、異常機関と判定された機関の約7割が不等分散で棄却されており、これら物質のデータの再現性に問題があるというものであった。

この対策法の一つとして、高濃度の標準物質をGC装置に注入し、あらかじめカラムを対象物質で飽和させるようなコンディショニング方法の指定を加えれば、より良好なデータが得られると考えられる。

リン酸トリクレジルのGC/MS法での定量用質量数m/z367とm/z368の分散分析の結果は、両者ともほぼ同じであった。これは数μg程度の添加量であれば、m/z368よりもイオン強度の低いm/z367を定量用としても問題のないことを示しており、実試料において妨害物質が含まれていた場合に、適切な方を選択し定量できると考えられる。

9. 硫酸ジメチル

(1) 常温吸着法 - GC/MS法

GC/MS法は、平均回収率91%、室間再現変動係数9.9%と非常に良好な結果であった。

基準値と平均値との差の検定で5%の有意差が見られた。これは、固相抽出カートリッジ中の硫酸ジメチルが時間の経過とともに分解し、平均値が全体として低くなったため、基準値に対して有意差が生じたものと考えられる。

(2) 吸収瓶法 - IC法

IC法は、平均回収率100%、室間再現変動係数7.3%と非常に良好であった。

10. アミノピリジン

(1) UV法は、試料 1、2 全体として平均回収率95~100%、室間再現変動係数3.7~9.2%と、非常に良好な結果であった。

(2) 蛍光法は、試料 1、2 全体として平均回収率96~102%、室間再現変動係数3.9~11%と、良好な結果であった。

蛍光法において、2-アミノピリジンの室間再現変動係数が各試料ともにやや大きくなった。これは、2-アミノピリジンのピークの直前に妨害ピークが出現し、この

表 - 3 分散分析結果

物質名	試料名	分析方法		全 機関数	解 析 機関数	添加量	平均値	回収率 %	室 内	室間再現	異常機関数	
									変動計数 %	変動計数 %	異常値	不 等 分 散
アクリルアミド	固相抽出 カートリッジ	G C / M S		11	11	48.9	47.6	97.4	9.1	20.0	0	0
		G C / F T I D		5	4	μg	46.1	94.3	3.0	8.3	1	0
	吸収液	G C / M S		11	11	20.2	19.3	95.8	5.2	16.9	0	0
		G C / F T I D		5	4	μg/ml	21.7	107.5	4.1	22.0	1	0
フェニレン ジアミン	吸収液 1	H P L C UV	o-	9	9	o-10.1	9.8	97.8	3.5	7.9	1	0
			m-	9	9	m-9.09	9.2	101.5	3.7	3.2	1	0
			p-	9	9	p-10.8	10.3	95.1	3.8	3.3	1	0
		H P L C 蛍光	o-	7	6	μg/ml	9.9	98.7	0.9	4.1	1	0
			m-	7	6		9.1	100.6	1.0	3.4	1	0
			p-	7	7		10.8	99.9	2.9	8.0	0	0
	吸収液 2	H P L C UV	o-	10	10	o-1.35	1.46	108.4	3.1	20.5	0	0
			m-	10	10	m-0.95	0.99	103.8	3.5	18.9	0	0
			p-	10	10	p-1.49	1.53	102.6	2.9	9.3	0	0
		H P L C 蛍光	o-	7	6	μg/ml	1.29	95.2	2.3	7.8	1	0
			m-	7	6		0.91	96.1	2.0	9.2	1	0
			p-	7	7		1.08	99.4	3.8	10.4	0	0
	固相抽出 カートリッジ	G C / M S	o-	14	9	o-30.1	7.1	23.6		108.6	5	5
			m-	14	13	m-30.7	12.0	39.2		81.3	1	1
			p-	14	12	p-29.9	8.2	27.5		81.8	2	2
		G C / F T I D	o-	7	5	μg	14.4	47.9		30.6	2	2
m-			7	6	24.0		78.2		28.2	1	1	
p-			7	6	14.8		49.4		29.7	1	1	
トリエタノール アミン	吸収液 1	I C		6	5	15.0	15.0	100.2	2.8	3.9	1	0
	吸収液 2			6	6	40.0	42.3	105.7	1.9	5.8	0	0
三塩化リン	吸収液 1	I C		7	7	9.58	9.57	99.9	0.6	5.7	0	0
	吸収液 2			7	7	0.93	0.90	97.1	2.5	8.2	0	0
五塩化リン	吸収液 1	I C		9	8	22.3	21.3	95.2	0.6	3.2	1	1
	吸収液 2			8	8	2.23	2.18	97.7	1.9	9.6	0	0
トリレンジイソ シアネート	吸収液	H P L C UV	2,4	8	7	2,4-1.0	0.96	96.3	0.8	1.1	0	1
			2,6	8	7	2,6-0.7	0.69	99.0	1.0	2.1	0	1
		H P L C 蛍光	2,4	6	6	μg/ml	0.95	94.6	1.4	4.7	0	0
			2,6	6	6		0.68	97.4	1.2	3.5	0	0
リン酸トリブチル	ろ紙	G C / M S		10	10	2.02	1.77	87.7	5.8	13.5	0	0
		G C / F T I D		4	2	μg	1.92	95.2	0.9	3.2	1	1
リン酸 トリクレジル	ろ紙	G C / M S		10	9	6.25	5.84	93.4	4.1	27.5	0	1
		G C / F T I D		4	3	μg	5.46	87.4	4.3	24.3	0	1
硫酸ジメチル	吸収液	I C		6	6	1.86	1.86	100	0.6	7.3	0	0
	固相抽出 カートリッジ	G C / M S		10	8	12.0	10.9	90.8	6.2	9.9	1	1
アミノピリジン	吸収液 1	H P L C UV	2-	9	8	2-0.272	0.263	96.7	1.4	5.2	1	
			3-	9	8	3-0.266	0.262	98.5	1.5	5.8	1	
			4-	9	9	4-0.172	0.164	95.3	4.2	9.2	0	
		H P L C 蛍光	2-	7	7	μg/ml	0.261	96.0	1.2	11.4	0	
			3-	7	7		0.256	96.2	0.6	7.3	0	
			4-	7	7							
	吸収液 2	H P L C UV	2-	9	8	2- 1.35	1.33	98.5	1.5	3.7	1	
			3-	9	9	3- 1.63	1.63	100	0.8	4.6	0	
4-			9	9	4- 1.22	1.19	97.5	1.1	4.4	0		
H P L C 蛍光		2-	7	7	μg/ml	1.37	101.5	1.3	10.2	0		
	3-	7	7	1.60		98.2	0.7	3.9	0			
エピクロロ ヒドリン	捕集管	G C / M S		7	6	11.1	10.0	90.1	2.8	9.9	1	1

表 - 4 結果の概要

物質名	試料採取方法	分析方法		解析 機関数	分散分析 結果	基準値と平均 値の差の検定	分析方法の違いによる平均 値の差の検定	分析方法の違いによる母分 散の差の検定			
アクリルアミド	常温吸着法	GC/MS法		11		-	-	-			
		GC/FTID法		4		-					
	吸収瓶法	GC/MS法		11		-	-	-			
		GC/FTID法		4		-					
フェニレンジアミン	常温吸着法	GC/ MS法	o -	9	×	/	/	/			
			m -	13	×						
			p -	12	×						
		GC/ FTID法	o -	5	×						
			m -	6	×						
			p -	6	×						
	吸収瓶法	HPLC/ UV法	o -	9~10					試料 1 で p-PD 1%有意	-	試料 1 でp- PDがUV法と蛍 光法で1%有意
			m -	9~10							
p -			9~10								
HPLC/ 蛍光法		o -	6		-	試料 2 でo- PDがUV法と蛍 光法で5%有意					
	m -	6									
	p -	7									
トリエタノール アミン	吸収瓶法	IC法		5~6		-	/	/			
五塩化リン	吸収瓶法	IC法		8		試料 1 で1% 有意	/	/			
三塩化リン	吸収瓶法	IC法		7		-	/	/			
トリレンジイソ シアネート	吸収瓶法	HPLC/ UV法	2,4-	7		-	-	2,4-TDIにお いてUV法と蛍 光法で1%有意			
			2,6-	7							
		HPLC/ 蛍光法	2,4-	6							
			2,6-	6							
リン酸トリブチル	常温吸着法	GC/MS法		10		-	-	-			
		GC/FTID法		2		-					
リン酸トリクレジル	常温吸着法	GC/MS法		9		-	-	-			
		GC/FTID法		3		-					
硫酸ジメチル	常温吸着法	GC/MS法		8		5% 有意	/	/			
	吸収瓶法	IC法		6		-	/	/			
アミノピリジン	吸収瓶法	HPLC/ UV法	2-	8		-	-	試料 2 で 2-APがUV法と 蛍光法で1%有 意			
			3-	8~9							
			4-	9							
		HPLC/ 蛍光法	2-	7							
3-	7										
エピクロロヒドリン	常温吸着法	GC/MS法		6		-	/	/			

注：結果は、異常機関を除いたものである。

： 平均回収率 80%以上、室間再現変動係数 20%以下

： 平均回収率 80%以上、室間再現変動係数 20%を超える または
平均回収率 80%未満、室再現間変動係数 20%以下

×： 平均回収率 80%未満、室間再現変動係数 20%を超える

-： 差がないといえる。

ピークの解析の手法の違いによってバラツキが生じたものと考えられる。

分析方法間の母分散の違いの検定で、高濃度試料 2 において2-アミノピリジンがUV法と蛍光法で5%の有意差が認められた。これは、2-アミノピリジンが試料 2でUV法に比べ蛍光法のバラツキが大きいのが原因であった。

11. エピクロロヒドリン

平均回収率90%、室間再現変動係数9.9%と非常に良好な結果であった。

まとめ

本クロスチェックは、分散分析による平均回収率80%以上および室間再現変動係数20%以下であることを暫定的な目標に掲げ実施した。

評価については、クロスチェックの分析手順は項目ごとに異なり、煩雑な分析手順や機器に注入するのみの簡便な分析手順もあり、一概に数値のみで評価するには無理があると思われる。

その中で、平成9年度から3年を費やして、22の分析方法について実施したクロスチェックの結果は、フェニレンジアミンの「常温吸着法-GC法」が不良の結果となり測定方法として棄却されたが、他の20の分析方法の結果は、概ね目標値を達成することができた。

検定において有意差が認められた分析方法については、様々な観点から原因を調査し、分析方法の改善を行った。

以上の結果を踏まえ、平成12年3月「有害物質測定法開発調査報告書」(クロスチェック編)により本クロスチェック結果が報告され、同報告書(測定方法マニュアル編)により測定要領が作成された。

謝辞

本クロスチェックに参加、協力頂いた有害物質測定法開発等検討委員、大阪市立環境科学研究所、大阪環境測定分析事業者協会の分析機関並びに関係各位に深く感謝致します。

参考文献

- (1) 大阪府環境保健部環境局大気課：大阪府化学物質適正管理指針、(1995)
- (2) 服部幸和：大阪府新条例における大気有害物質測定法の検討について、環境化学、16、2、233-239、(1996)

(3) 大阪府公害監視センター、大阪府環境農林水産部環境指導室：有害物質測定法開発検討調査報告書(測定方法マニュアル編)、(2000)

(4) 大阪府公害監視センター、大阪府環境農林水産部環境指導室：有害物質測定法開発検討調査報告書(クロスチェック編)、(2000)

(5) 大阪府公害監視センター、大阪府環境農林水産部環境指導室：有害物質測定法開発検討調査報告書、(2000)