

6 精度管理結果

6.1 イオン成分

6.1.1 試料の調製方法

陰イオン、陽イオンそれぞれについて、下記の手順で精度管理試料を調製し、各機関へ未知濃度試料として配布した。調製濃度を表 6-1 に示す。

(1) 陰イオン混合試料

市販の Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 混合標準液（それぞれ 20, 100, 100 mg/L）25mL を 1000mL メスフラスコに分取後、超純水でメスアップし、精度管理試料（陰イオン）とした。

(2) 陽イオン混合試料

市販の Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 混合標準液（それぞれ 20, 25, 50, 30, 50 mg/L）50mL を 1000mL メスフラスコに分取後、超純水でメスアップし、精度管理試料（陽イオン）とした。

表 6-1 精度管理試料の調製濃度（イオン成分）

	陰イオン			陽イオン				
	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
調製濃度	0.50	2.5	2.5	1.0	1.25	2.5	1.5	2.5

（単位：mg/L）

6.1.2 各機関の測定結果

測定結果を表 6-2 に示す。

(1) 陰イオン

各機関の測定結果の平均値は、調製濃度と概ね一致した。

Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の成分については、機関によるバラツキが CV で 9% 以内であり、概ね良好であった。

(2) 陽イオン

各機関の測定結果の平均値は、調製濃度と概ね一致した。

Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} については、機関によるバラツキが CV で 8% 以内であり、概ね良好であった。

Ca^{2+} については、平均値から 25% 程度過小な値を示した機関が 1 機関あったため、CV で 11% となった。

表 6-2 各機関の精度管理試料測定結果(イオン成分)

(単位:mg/L)

機関番号	陰イオン			陽イオン				
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1	0.57	2.6	2.7	1.1	1.4	2.7	1.6	2.8
2	0.54	2.4	2.4	0.84	1.4	2.6	1.4	2.7
3	0.50	2.5	3.1	0.99	1.2	2.5	1.4	2.4
4	0.52	2.4	2.4	0.96	1.3	2.4	1.5	2.4
5	0.52	2.4	2.4	0.99	1.3	2.5	1.5	2.5
6	0.53	2.5	2.5	0.99	1.2	2.6	1.4	2.2
7	0.47	2.1	2.1	0.88	1.2	2.5	1.5	2.4
8	0.52	2.5	2.3	1.0	1.5	2.3	1.4	2.1
9	0.55	2.4	2.5	1.0	1.2	2.4	1.5	2.2
10	0.51	2.3	2.2	0.98	1.2	2.4	1.1	1.8
11	0.55	2.7	2.6	0.99	1.2	2.5	1.5	2.5
12	0.54	2.6	2.5	0.94	1.2	2.4	1.6	2.8
13	0.54	2.4	2.4	0.96	1.2	2.5	1.5	2.4
14	0.56	2.4	2.3	1.0	1.3	2.5	1.5	2.5
15	0.56	2.5	2.5	0.99	1.2	2.4	1.5	2.4
平均値	0.53	2.4	2.5	0.97	1.3	2.5	1.5	2.4
標準偏差	0.03	0.14	0.23	0.06	0.10	0.10	0.12	0.26
CV(%)	5	6	9	6	8	4	8	11
調製濃度	0.50	2.5	2.5	1.0	1.25	2.5	1.5	2.5

6.2 炭素成分

6.2.1 試料の調製方法

2台のハイボリウムエアサンプラーで大気粉塵を同時に採取した。ろ紙は石英繊維ろ紙を用いてそれぞれろ紙①、ろ紙②とした。大気捕集量は、ろ紙①が 1008.1 m³、ろ紙②が 1008.2m³であった(ろ紙の捕集面積 400cm²)。それらのろ紙をカッターでφ47mmに切り抜き、ペトリスライドに入れ、検体とした。また、新品の石英繊維ろ紙も同様に切り抜き、ブランクろ紙とした。

6.2.2 各機関の測定結果

測定結果(検体の値からブランクろ紙の値を差し引いた値)を表 6-3 に示す。

各機関の測定結果については、いずれの成分も平均値からのズレが 30%以上の測定値はなかったが、CV は OC が 13%、EC が 9%、Char-EC が 9%、WSOC が 15%であり、OC 及び WSOC は若干バラツキが大きかった。

また、ろ紙の違い(ろ紙①、ろ紙②)及び測定機種の違い(S: Sunset Laboratory、D: DRI MODEL2001A)について検証し、それぞれの平均値についても同表に示した。

各炭素成分のろ紙の違いについて、F 検定^{*1}及び t 検定^{*2}を実施したところ、いずれの成分もろ紙①とろ紙②の分散及び平均値に有意差は認められなかったため、ろ紙の違いによるバラツキは概ね無いものと考えられた。

次に OC、EC、Char-EC の測定機種の違いについて、F 検定及び t 検定を実施したところ、F 検定により EC については有意差が認められ、t 検定により OC について有意差が認められた。OC の平均値は、測定機種 D の方が若干高かった。

参考として TC(OC+EC)の値も示した。TC は OC に比べてバラツキが小さく、CV は 10%であった。

※1 F 検定・・・2 標本のバラツキが等しいか否かを両者の比を取ることで分散性を検定するもの。有意水準は 5%とした。

※2 t 検定・・・2 標本の平均値の差について検定するもの。今回は F 検定にて等分散である場合に検定を実施している。有意水準は 5%とした。

表 6-3 各機関の精度管理試料測定結果(炭素成分)

(単位:OC,EC,Char-ECは $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、WSOCは $\mu\text{g}/\text{枚}$)

機関番号	ろ紙	機種 ¹⁾	OC	EC	Char-EC	TC(参考)	WSOC
1	①	—	—	—	—	—	110
2	①	S	12	7.5	6.1	20	110
3	①	S	9.6	7.0	5.5	17	96
4	②	S	12	7.7	5.9	20	140
5	①	S	10	6.9	5.0	17	110
6	②	S	9.2	6.7	5.3	16	—
7	②	S	11	7.4	5.5	18	—
8	②	S	9.2	6.6	5.0	16	100
9	②	S	11	7.4	5.3	18	—
10	①	D	14	7.7	5.7	22	95
11	①	D	12	6.9	5.8	19	123
12	①	D	13	6.8	5.6	20	—
13	①	D	13	7.8	6.1	21	—
14	②	D	11	5.4	4.2	16	127
15	②	D	13	7.0	5.6	20	140
平均値			11.4	7.1	5.5	18	115
標準偏差			1.5	0.6	0.5	1.9	17
CV(%)			13	9	9	10	15
ろ紙①の平均値			11.9	7.2	5.7	19	107
ろ紙②の平均値			10.9	6.9	5.3	18	127
機種Sの平均値			10.5	7.2	5.5	18	
機種Dの平均値			12.7	6.9	5.5	20	

1) 機種は、WSOC以外の測定機種を示す。S:Sunset Laboratory D:DRI MODEL2001A

6.3 無機元素成分

6.3.1 試料の調製方法

あらかじめ超純水 800mL と硝酸 50mL を入れた 1000mL メスフラスコに、混合標準液 4mL を分取後メスアップし、精度管理試料(無機元素成分)とした。調製濃度を表 6-4 に示す。

表 6-4 精度管理試料の調製濃度(無機元素成分)

(単位:ng/mL)

	Na,Al,K,Ca,Fe,Zn	V,Cr,Mn,Ni,Cu,Ba,Pb	Sc,Co,As,Se,Rb,Mo Sb,Cs,La,Ce,Sm
調製濃度	40	8.0	2.0

6.3.2 各機関の測定結果

測定結果を表 6-5 に示す。

各機関の測定結果の平均値は、調製濃度と概ね一致した。

Na、Al、K、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、As、Rb、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Sm、Pbは機関によるバラツキがCVで8%以内であり、概ね良好であった。

Zn、Se、Moは、機関によるバラツキがCVで10%と若干大きかった。このうちMoは、調製濃度からのズレと平均値からのズレがいずれも30%以上の測定値を除外すると、CVで5%となった。

Caは、機関によるバラツキがCVで24%と比較的大きかったが、調製濃度からのズレと平均値からのズレがいずれも30%以上の測定値を除外すると、CVで10%となった。

表 6-5 各機関の精度管理試料測定結果(無機元素成分)

(単位:ng/mL)												
機関番号	Na	Al	K	Ca	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	39	41	42	37	2.0	7.9	8.0	8.2	39	2.0	8.0	8.0
2	39	39	36	38	2.1	8.1	8.0	7.8	38	1.9	7.7	7.6
3	41	41	43	43	2.2	8.9	8.8	8.8	43	2.2	8.3	8.1
4	34	41	38	38	2.1	8.3	8.3	8.3	40	2.0	8.1	8.1
5	41	41	40	39	2.1	8.4	8.2	8.1	41	2.0	8.1	8.2
6	42	40	39	41	2.0	8.0	7.7	7.9	41	2.0	7.8	7.9
7	41	40	39	37	2.0	8.4	8.2	8.0	40	2.0	7.9	8.0
8	41	41	40	38	2.1	8.5	8.2	8.1	41	2.0	8.1	8.1
9	40	39	39	39	2.1	7.7	7.8	7.6	37	2.0	7.6	7.8
10	-	37	-	-	1.9	7.9	7.8	8.0	38	1.9	7.8	7.3
11	37	39	41	41	2.0	7.9	7.8	8.0	39	1.9	7.7	7.7
12	43	39	39	<u>9.3*</u>	2.1	8.3	8.4	8.5	42	2.2	8.3	9.2
13	43	42	42	45	2.0	8.1	8.0	8.0	41	2.0	7.9	8.9
14	32	33	37	28	2.1	8.2	8.5	8.6	44	2.1	8.3	6.2
15	41	41	41	40	2.0	8.0	7.9	8.0	40	2.0	7.9	8.0
平均値	40	40	40	37	2.1	8.2	8.1	8.1	40	2.0	8.0	7.9
標準偏差	3.2	2.2	2.0	8.8	0.07	0.30	0.31	0.31	1.9	0.09	0.23	0.67
CV(%)	8	6	5	24 (10)**	4	4	4	4	5	5	3	8
調製濃度	40	40	40	40	2.0	8.0	8.0	8.0	40	2.0	8.0	8.0

(単位:ng/mL)												
機関番号	Zn	As	Se	Rb	Mo	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Pb
1	41	1.9	1.8	2.1	1.9	2.0	2.0	8.0	2.0	2.0	2.0	8.0
2	30	1.8	1.5	2.0	1.9	1.9	2.0	7.9	1.9	2.0	2.0	7.8
3	35	2.3	1.7	2.5	2.7*	2.0	2.4	9.7	2.2	2.2	2.3	9.6
4	38	2.0	1.8	2.1	2.0	2.0	2.1	8.3	2.1	2.1	2.1	8.3
5	32	2.2	2.0	2.1	2.0	2.1	2.0	8.1	2.1	2.0	2.2	8.0
6	37	2.0	1.8	2.1	2.0	2.0	2.0	8.1	2.0	2.0	2.1	8.2
7	31	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1	2.0	8.0	2.1	2.0	2.1	7.9
8	32	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1	2.0	8.1	2.1	2.0	2.2	8.1
9	39	2.0	2.0	2.0	2.3	2.0	1.9	7.8	2.0	2.0	2.0	7.9
10	35	1.8	2.0	—	2.0	1.9	1.9	7.9	2.0	2.0	2.0	8.1
11	34	1.7	1.7	2.0	2.0	1.8	2.0	8.1	2.0	2.0	2.1	8.0
12	37	2.0	2.3	2.2	1.9	2.0	2.1	7.4	2.1	2.1	2.1	7.9
13	42	2.1	1.8	2.0	2.1	2.0	2.0	7.7	1.9	2.0	2.0	8.3
14	35	2.0	1.8	2.2	2.1	2.0	2.1	8.5	2.0	2.0	2.2	7.9
15	40	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1	2.0	8.0	2.1	2.0	2.1	8.0
平均値	36	2.0	1.9	2.1	2.1	2.0	2.0	8.1	2.0	2.0	2.1	8.1
標準偏差	3.7	0.16	0.19	0.13	0.20	0.08	0.12	0.51	0.08	0.06	0.09	0.43
CV(%)	10	8	10	6	10 (5)**	4	6	6	4	3	4	5
調製濃度	40	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	8.0	2.0	2.0	2.0	8.0

* 調製濃度からのズレと平均値からのズレがいずれも30%以上の測定値を下線で示す

** 括弧内は*の測定値を除外した値を示す