

8 精度管理結果

8.1 イオン成分

8.1.1 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 8-1-1 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 10、30、40 mg/L）50 mL を 1,000 mL 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+} 標準液（1,000 mg/L）それぞれ 2、1、2、2.5、2 mL を 1,000 mL 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 8-1-1 精度管理試料の調製濃度（イオン成分）

(単位: mg/L)								
	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	1.5	2.0	2.0	1.0	2.0	2.5	2.0

8.1.2 各機関の測定結果

測定結果を表 8-1-2 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^- 、 SO_4^{2-} の成分については、機関によるバラツキが CV で 10%以内であり、概ね良好であった。

NO_3^- については、機関によるバラツキが CV で 33%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 8%となった。

(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+} 、 Ca^{2+} については、機関によるバラツキが CV で 5%以内であり、概ね良好であった。

茨城県

表 8-1-2 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	0.48	1.4	2.0	1.9	1.0	2.0	2.5	2.0
2	0.50	1.5	2.0	2.0	0.99	2.0	2.5	2.0
3	0.51	1.5	2.0	2.0	1.0	2.1	2.5	2.0
4	0.51	1.5	2.0	2.0	1.0	2.0	2.6	2.0
5	0.51	1.4	2.0	2.0	0.99	2.0	2.5	2.0
6	0.50	1.7	2.1	1.8	0.99	1.7	2.5	1.9
7	0.49	1.4	1.9	2.0	1.0	2.0	2.4	2.0
8	0.47	1.3	2.0	2.0	1.0	2.0	2.6	2.0
9	0.49	1.5	2.1	2.1	1.1	2.1	2.7	2.2
10	0.47	1.4	2.0	2.1	1.0	2.0	2.5	2.0
11	0.47	1.4	1.8	-	-	-	-	-
12	0.52	1.6	2.1	1.9	1.0	1.9	2.5	2.0
13	0.50	2.0*	1.4	2.0	1.0	2.0	2.5	2.0
14	0.52	1.6	2.0	2.0	0.92	2.1	2.7	2.0
15	0.51	1.4	1.9	2.0	0.98	2.0	2.4	1.9
平均値	0.50	1.5	1.9	2.0	1.0	2.0	2.5	2.0
標準偏差	0.02	0.18	0.19	0.09	0.04	0.11	0.10	0.07
CV (%)	4	12 (8)**	10	5	4	5	4	4
調製濃度	0.50	1.5	2.0	2.0	1.0	2.0	2.5	2.0

* 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。

8.2 炭素成分

8.2.1 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2,016.1 m³、ろ紙②が2,015.8 m³であった(ろ紙の捕集面積 400 cm²)。それらのろ紙をカッターでφ47 mmに切り抜き、ペトリスライドに入れ、検体とした。また、新品の石英ろ紙も同様に切り抜き、ブランクろ紙とした。

8.2.2 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8-2-1に示す。

各機関の測定結果について、OC、EC、WSOCについては、機関によるバラツキがCVで10%以内であり、概ね良好であった。char-ECについては、平均値からのズレが30%以上の値を示した機関が6機関あったため、CVで34%となった。

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優位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ないものと考えられた。

茨城県

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、t 検定により char-EC について有意差が認められた。char-EC の平均値は、測定機種 S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 EC に比べてバラツキが小さく、CV は 5%であった。

※ 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率を検定するもの。有意水準は 5%とした。

※ 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 8-2-1 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	S	22	7.8	4.5	30	190
2	①	D	24	7.1	3.7	31	200
3	①	S	24	9.1	4.3	33	-
4	①	D	27	7.4	2.8	34	200
5	①	D	24	8.3	5.7	32	-
6	①	S	26	9.6	4.2	35	215
7	①	S	25	8.0	7.5	33	220
8	①	S	24	7.6	4.6	32	180
9	②	-	-	-	-	-	210
10	②	D	26	7.1	2.2	33	218
11	②	D	24	7.1	2.6	31	-
12	②	S	26	8.8	5.7	35	-
13	②	D	25	7.2	3.1	33	221
14	②	S	23	7.4	3.8	30	200
15	②	D	26	7.9	3.7	34	210
平均値			25	8.1	4.2	32.6	206
標準偏差			1.3	0.81	1.4	1.6	14
CV (%)			5	10	34	5	7
ろ紙①の平均値			24	8.4	4.7	33	201
ろ紙②の平均値			25	7.7	3.5	33	212
機種Sの平均値			24	8.3	4.9	33	
機種Dの平均値			25	7.6	3.4	33	

1) 機種はWSOC以外の測定機種を示す。 S: Sunset Laboratory, D: DRI MODEL 2001A

8.3 無機元素成分

8.3.1 試料の調製方法

あらかじめ超純水 800 mL と硝酸 50 mL を入れた 1,000 mL メスフラスコに、混合標準液 3 mL 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 8-3-1 に示す。

茨城県

表 8-3-1 精度管理試料の調製濃度(無機元素成分)

	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	60	6.0	3.0

8.3.2 各機関の測定結果

測定結果を表 8-3-2 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。

Al、K、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、As、Rb、Mo、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Sm、Pb 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。

Na、Cu は、機関によるバラツキが CV でそれぞれ 12%、11%と若干大きかった。このうち Cu 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 7%となった。

Se は、機関によるバラツキが CV で 28%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 9%となった。

茨城県

表 8-3-2 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	67	60	57	60	2.8	5.8	5.9	5.8	57	2.9	5.6	5.9
2	60	60	61	61	2.9	6.0	6.0	5.9	61	2.9	6.0	5.9
3	59	63	60	61	3.0	5.7	5.9	5.8	58	3.0	5.8	5.8
4	60	60	61	61	2.9	6.1	6.0	5.9	61	3.0	6.0	5.9
5	60	57	46	56	2.9	5.7	5.3	5.7	55	3.1	6.1	6.6
6	59	63	63	60	3.0	6.3	6.1	6.0	60	3.0	6.0	6.0
7	58	62	56	61	2.9	5.9	5.8	5.9	61	2.8	5.9	5.6
8	55	54	56	55	2.8	5.7	5.3	5.4	56	2.9	5.9	5.6
9	58	72	59	54	3.0	6.2	6.2	6.3	65	3.1	6.6	7.8*
10	45	60	52	59	2.9	6.1	5.9	5.8	61	2.9	5.8	5.7
11	61	64	61	63	2.9	5.8	5.8	5.9	62	2.9	5.8	5.8
12	66	66	62	67	3.2	6.3	6.5	6.4	64	3.2	6.1	6.5
13	47	50	51	52	2.9	5.1	5.2	5.0	52	2.6	5.1	5.2
14	69	60	56	62	2.9	6.0	6.1	6.0	59	3.0	5.9	6.1
15	58	61	58	-	2.7	5.7	5.9	5.6	56	2.8	5.5	5.4
平均値	59	61	57	59	2.9	5.9	5.8	5.8	59	2.9	5.9	6.0
標準偏差	6.9	5.4	4.8	4.2	0.12	0.33	0.38	0.36	3.7	0.16	0.35	0.67
CV (%)	12	9	8	7	4	6	6	6	6	5	6	11 (7)**
調製濃度	60	60	60	60	3.0	6.0	6.0	6.0	60	3.0	6.0	6.0

(単位: ng/mL)												
機関番号	Zn	As	Se	Rb	Mo	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Pb
1	56	3.0	2.4	2.7	2.9	2.9	2.7	6.2	3.0	2.8	3.0	5.6
2	60	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	6.1	3.0	3.0	2.9	5.9
3	54	2.9	2.8	3.0	3.0	2.9	2.9	6.6	3.0	3.0	3.0	6.0
4	60	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	6.1	3.0	3.0	3.0	5.9
5	55	2.8	2.4	2.8	3.1	2.8	2.8	5.6	3.0	3.1	3.0	6.3
6	57	2.8	2.7	3.0	2.9	3.1	3.0	6.6	3.0	3.0	3.0	6.1
7	55	2.9	2.8	2.8	2.9	3.0	2.9	6.5	2.9	2.9	2.9	5.8
8	57	2.9	3.0	2.8	2.9	3.0	2.7	6.1	2.8	2.7	2.8	5.5
9	68	3.0	5.4*	3.3	3.2	3.4	3.2	7.6	3.3	3.2	3.3	7.0
10	54	3.1	2.5	2.9	3.0	2.9	2.9	6.4	2.8	2.8	2.9	5.7
11	59	2.7	2.5	2.8	3.0	2.9	2.8	6.4	2.9	2.9	2.8	5.9
12	61	3.3	3.0	3.2	3.3	3.2	3.1	7.2	3.2	3.2	3.2	6.3
13	51	2.5	2.9	2.7	3.3	2.9	3.0	6.8	3.1	3.1	3.2	6.5
14	57	3.0	2.5	2.9	3.0	2.9	2.8	6.4	3.0	2.9	2.9	5.7
15	56	2.7	2.4	-	2.9	3.0	2.8	6.1	2.9	2.9	2.9	5.8
平均値	57	2.9	2.9	2.9	3.0	3.0	2.9	6.5	3.0	3.0	3.0	6.0
標準偏差	4.1	0.20	0.79	0.19	0.15	0.16	0.15	0.50	0.14	0.16	0.16	0.42
CV (%)	7	7	28 (9)**	6	5	5	5	8	5	5	5	7
調製濃度	60	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	6.0	3.0	3.0	3.0	6.0

* 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。