

平成29年度環境測定分析統一精度管理調査 ブロック会議

環境測定分析における留意点及び精度管理について
(一般項目、模擬排水試料)

1. COD
2. BOD
3. ふっ素
4. ほう素
5. TOC

留意点及び精度管理について(1)

1. COD

2. BOD

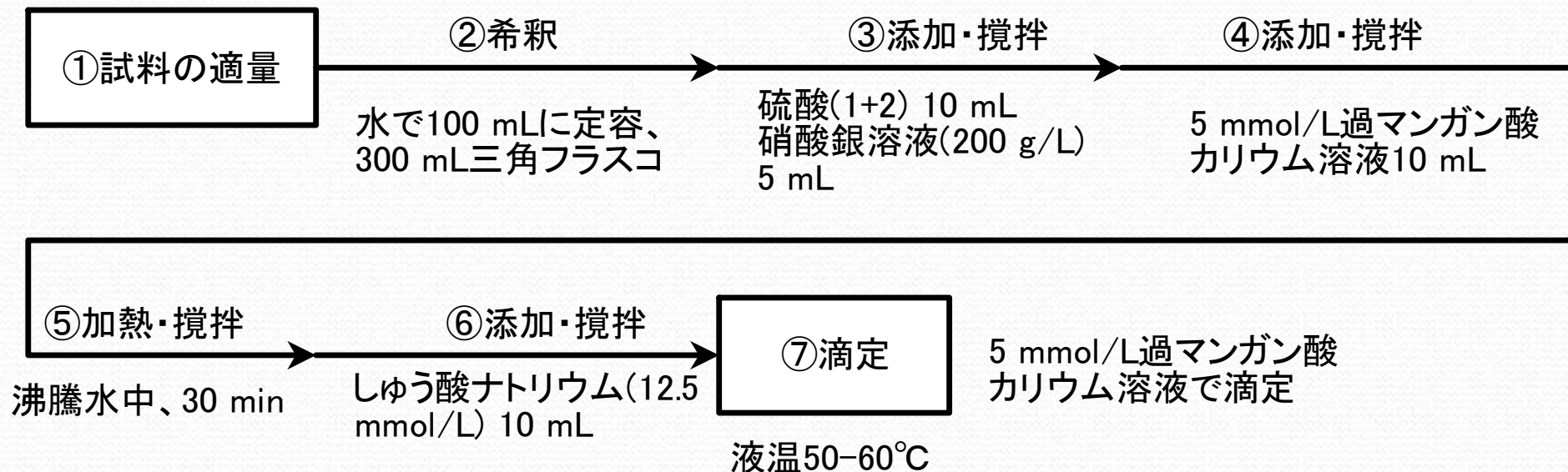
3. ふっ素

4. ほう素

5. TOC

1.1 CODの分析フロー

JIS K 0102 17. c)



* ③で添加する硝酸銀溶液 (200 g/L)に替え、めのう乳鉢で良くするつぶした硫酸銀の粉末1 gを加えてもよい。塩化物イオンの多い試料では、塩化物イオンと当量よりも10%多い量に、更に1 gを加えた量を加える。

1.2 外れ値の原因 (COD)

○ N≠3 2回答

○ Grubbsで小さい値 3回答

- 希釈倍率の計算間違い 2回答
- 試料量が多いと思われる 1回答
 - 予備試験にTOC測定値を用いており、グリシン等の難酸化性物質を過剰に見積もった 1回答

○ Grubbsで大きい値 2回答

- 試料量が少ないと思われる 2回答
 - 試料量が少ないとCODは大きな値となる傾向

○ 室内精度大きな値 1回答

- N=3のうち、2回目の測定値が大きくなっており、各操作の手順等の再確認が必要

1.3 要因別の解析 (COD)

○試料量

・COD値 ≥ 11 mg/L → 過マンガン酸カリウムの残留量が4.5~6.5 mLになるように試料量を調整する必要あり。

⇒ 予備試験の必要性

⇒ 今回のCOD値 200.4 mg/L → 4.0 mL程度が適切

- ・ 平均値 試料量過少だと大きく、過剰だと低い傾向
- ・ 室間精度 試料量が過剰・過少だと、室間精度は悪くなる傾向

○銀塩の使用

- ・ 塩化物イオンのマスクングに使用
 - ・ 硫酸銀粉末は硝酸銀溶液よりも、COD平均値が4%程度高くなる傾向
- ⇒ 試料中の塩化物イオンの影響
- ⇒ 硫酸銀は硝酸銀よりも量的に多く必要で、

攪拌を十分行うなどしてマスクングを不足なく行う事が必要

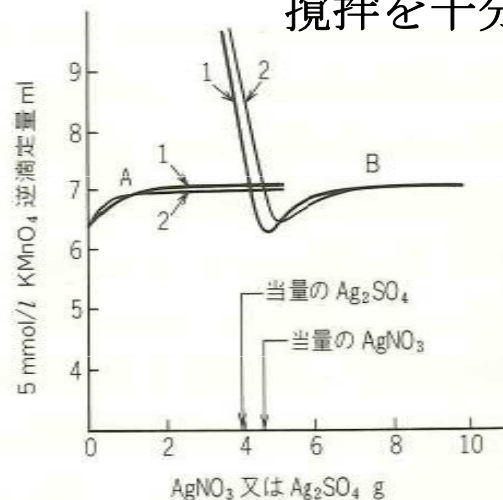


図: 試料中のNaCl濃度と銀塩の種類・添加量の関係

並木博, JIS 使い方シリーズ
詳解 工場排水試験方法, 日本規格協会 (2000) より

1: AgNO₃ 2: Ag₂SO₄
試料: 工場排水
A: NaCl 添加なし
B: NaCl 15g/l 添加

留意点及び精度管理について(2)

1. COD

2. BOD

3. ふっ素

4. ほう素

5. TOC

2.1 BODの分析方法

JIS K 0102 21. d) 操作 操作は次の通り行う。

1) 希釈試料の調製 希釈試料の調製は、次による。

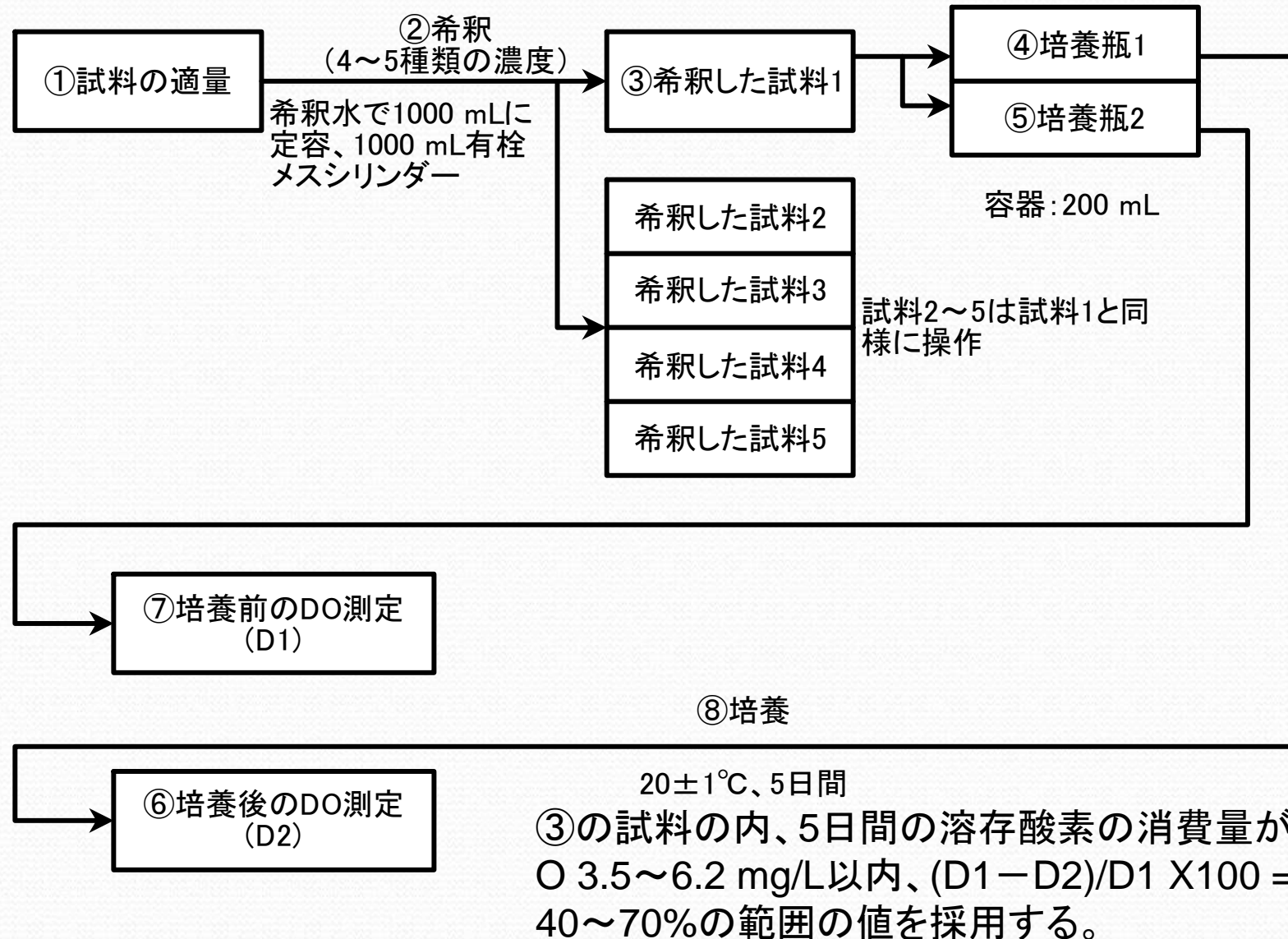
- －サイホンを用い、泡が入らないように注意して希釈水又は植種希釈水をメスシリンダー（有栓形）1000 mL [培養瓶が200 mL以上の場合には、目水リンダー（有栓形）2000 mLを用いる。]に約半分まで取る。
- －次に、前処理を行った試料の適量を加え希釈水又は植種希釈水を1000 mLの標線[メスシリンダー（有栓形）2000 mLの場合には、2000 mLの標線]まで、加える。栓をして静かに混ぜ合わせる。
- －試料の量を変えて同じ操作を行うか又は同様の操作によって、この溶液を希釈して、更に段階的に希釈倍率の異なる希釈試料4、5種類を作成する。
- －調製したそれぞれの希釈試料1種類について、培養瓶2～4本を用意し、サイホンを用いて希釈試料を映し入れ、十分にあふれさせた後、密栓する。
- －希釈倍率の異なる各組の培養瓶のうち一本は、培養前の溶存酸素の定量に用い、他は $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ に調節した恒温器に入れて5日間培養する。

2) 培養前の希釈試料の溶存酸素の測定

- ①ヨウ素滴定法、②隔膜電極法、③光学式センサ法

3) 培養後の希釈試料の溶存酸素の測定

2.2 BODの分析フロー



2.3 外れ値の原因 (BOD)

○ N≠3 4回答

○ Grubbsで小さい値 8回答

- 希釈倍率の間違い **4回答**
- 結果算出時の間違い 1回答
- 溶存酸素消費率が適切でない 2回答
- 不明 1回答

○ Grubbsで大きい値 1回答

- (可能性として) 希釈液に問題があった 1回答

○ 室内精度大きな値 1回答

- (可能性として) 溶存酸素測定時の誤り 1回答

2.4 予想BODと試料採取量の関係 (参考)

BOD (mg/L)	試料の採取量(mL)	BOD (mg/L)	試料の採取量(mL)
2	800又は溶存酸素が 十分ならそのまま	80	50～80
5	700～1000	100	25～60
10	350～620	150	20～40
15	230～410	200	15～30
20	175～310	500	7～10
30	120～200	800	5～8
50	70～125	1000	4～6

最終体積を1Lとする場合の採取量

並木博, JIS 使い方シリーズ
 詳解 工場排水試験方法, 日
 本規格協会 (2000) より

2.5 要因別の解析1(BOD)

○植種液の種類

- ・市販品のみを使用した場合（192回答）、平均値230 mg/L(室間精度15.5%)
- ・市販品以外のみを使用した場合（186回答）、平均値248 mg/L(室間精度14.0%)
⇒過去の調査と同様に、市販品でやや低い傾向
- ・市販品以外：河川水（89回答）、下水（65回答）、排水処理水（13回答）の間に違いはほとんど見られなかった。
- ・市販品：種類による違いは見られなかった。

○植種希釈水の活性度

- ・JISに記載されている混合標準液（BOD: 220 ± 10 mg）の範囲に入る回答(140回答) だけでみると室間精度は9.7%と良好（外れ値棄却後の全382回答における室間精度は15.1%）。
⇒植種液、希釈液の活性度の確認が重要
⇒活性度が低い場合については課題が残っている
- ・活性度が適切な場合、市販品とそれ以外に違いはなかった。

2.5 要因別の解析2 (BOD)

○DOの測定方法

- ・ヨウ素滴定法と隔膜電極法との間に**平均値の違い**が見られた。ヨウ素滴定法と光学式センサ法との間には違いは見られなかった。
 - ヨウ素滴定法 (65回答、平均値223 mg/L、室間精度19.2%)
 - 隔膜電極法 (308回答、平均値243 mg/L、室間精度13.9%)
 - 光学式センサ法 (7回答、平均値223 mg/L、室間精度7.33%)
- ・活性度が適切であれば、よう素滴定法と隔膜電極法には違いがなかった。

○飽和溶存酸素の表の修正等

- ・2016年度にJIS 0102 32. D0が改正され、飽和溶存酸素/塩分濃度の表の修正、気圧 (高度) 補正の導入が行われている。
 - ⇒補正の有無による違いは見られなかった。

留意点及び精度管理について(3)

1. COD

2. BOD

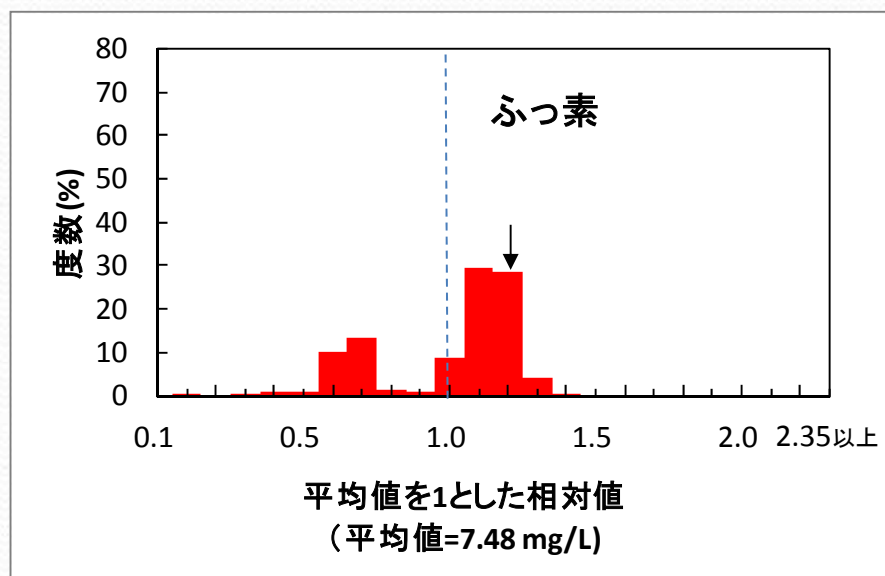
3. ふっ素

4. ほう素

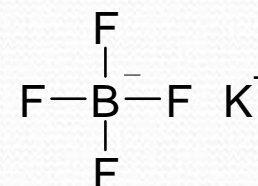
5. TOC

3.1 ふっ素の測定結果

○全体を解析した場合には、ヒストグラムにおいてピークが2つ現れた。



○試料中に添加していたテトラフルオロホウ酸カリウムの分解には蒸留操作が必要である。



○蒸留操作をしていない回答が明らかに低値を示し、ヒストグラムにおける低濃度側のピークを構成していると考えられた(設定濃度:9.00 mg/L)。

蒸留操作	回答数	平均値	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. 有	173	8.09	0.92	11.3
2. 無	188	6.92	2.15	31.0

3.2 ふっ素の分析方法

○模擬排水試料については、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」(昭和49年環境庁告示第64号:「環告64号」)に規定する方法で測定する。

環告64号:「規格(JIS K 0102) 34.1、34.2若しくは34.4に定める方法又は規格34.1C)(注(6)第三文を除く。)に定める方法及び告示付表六に掲げる方法による」

* 環告64号では蒸留操作は必須。

- ① 蒸留＋比色
- ② 蒸留＋イオン電極法
- ③ 流れ分析(蒸留＋FIA法、蒸留を組み込んだCFA法)
- ④ 蒸留＋イオンクロマトグラフィー
(ただし、蒸留は省いてはいけない。また、蒸留前にろ過を行ってはいけない。)

* 環境基準(環告59号)では、清浄な試料については蒸留をせずにイオンクロマトグラフィーを行う方法を用いることは可能である。

環告59号:「規格34.1若しくは34.4に定める方法又は規格34.1c)(注(6)第三文を除く。)に定める方法(懸濁物質及びイオンクロマトグラフ法で妨害となる物質が共存しない場合にあつては、これを省略することができる。)及び付表6に掲げる方法」

3.3 外れ値の原因(ふっ素)

- 蒸留操作を実施している・いないを区別せずに (361回答)解析した場合には平均値は7.48 mg/L (室間精度23.7%)であった。
- 蒸留操作を実施したもののみ (173回答) で解析すると、平均値 (8.48 mg/L) は設定値 (9.00 mg/L) に近くなり、室間精度(6.80%) も小さくなった。

○ 以後の解析は「蒸留操作を実施した」回答に対してのみ実施した。

○ N≠3 1回答

○ Grubbsで小さい値 9回答

・前処理が不完全 5回答

・結果算出時の間違い 1回答

・装置・試薬の調製が適切でない可能性 1回答

・蒸留操作が実際はされていない可能性 1回答

・不明 1回答

○ Grubbsで大きい値 4回答

・標準品の調製や計算ミスの可能性 4回答

○ 室内精度大きな値 2回答

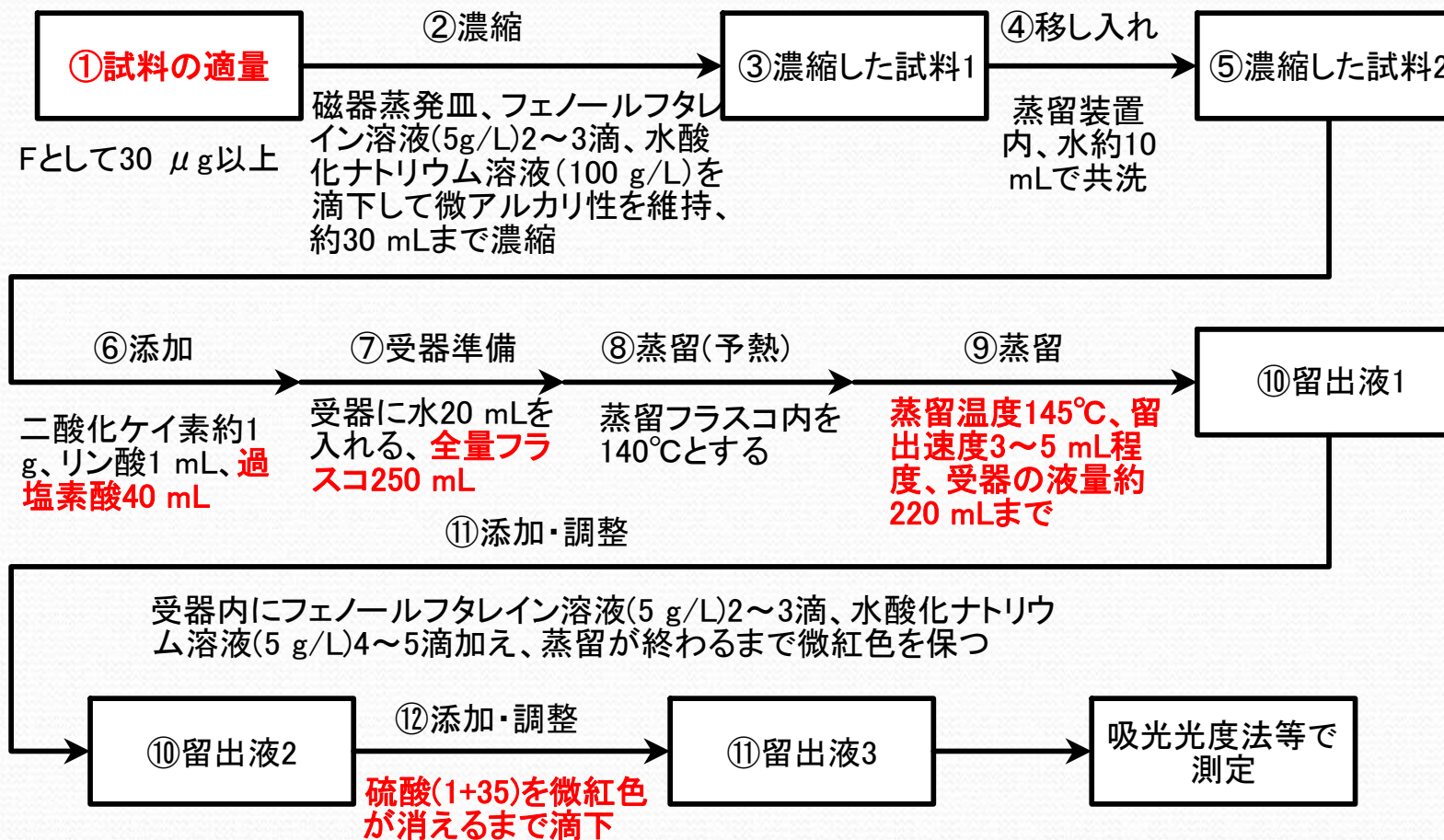
・装置・試薬の調製が適切でない可能性 1回答

・留出速度が遅い 1回答

(留意点)

蒸留前処理操作を実施していない機関が過半数を占めていたことから、日常業務において適切な分析法が実施されていない可能性があることに留意が必要である。

3.4 ふっ素の蒸留前処理フロー



3.5 要因別の解析(ふっ素)

○分析方法

- ・ CFA法と吸光光度法とで平均値に有意な差が認められ、CFA法の平均値 (8.83 mg/L) の方が吸光光度法 (8.25 mg/L) と比較して設定値 (9.00 mg/L) に近い値となった。

○蒸留操作

- ・ 試料量：20～50 mL程度が適切であることが示唆された。
- ・ 使用した酸：過塩素酸(69回答、平均値7.91 mg/L、室間精度1.01%)、硫酸 (91回答、平均値：8.31 mg/L、室間精度0.62%) とを比較すると硫酸の方が平均値により近く、精度もよい結果となった。
- ・ 留出速度：留出速度が大きいほど平均値が高くなる傾向が見られ、「3mL/min以下」 (平均値7.43 mg/L) と「5 ml/min以上10 ml/min以下」 (平均値8.31 mg/L) とで平均値に有意な差が認められた。
- ・ 受器の容量及び留出液の中和の有無については、それぞれ室間精度に影響を与えていることが認められた。

3.6 要因別の解析2(ふっ素)

○吸光度法、イオン電極法

- ・ 蒸留操作を行っても設定値より1割程度低値である事から、テトラフルオロホウ酸が完全にフッ化イオンに分解されていないことが示唆される。

○イオンクロマトグラフィー法

- ・ 全95回答の内80回答が蒸留前処理操作を行っていなかった。蒸留操作を実施した15回答においても、平均値は7.65 mg/Lと他の分析法と比較して設定との差が大きく室間精度も20.8%と若干悪かった。

○流れ分析法

- ・ 希釈倍率が10倍以上になると室間精度が悪くなる傾向が見られた。
- ・ 試料の流速が1 mL/minの場合に平均値が低値で室間精度が悪い結果となった。

○検量線の作成等

- ・ 空試験/試料の指示値の比はほとんどが1未満であったが、1以上の3回答については平均値が設定値よりも大きい値 (9.38 mg/L) となった。

留意点及び精度管理について(4)

1. COD

2. BOD

3. ふっ素

4. ほう素

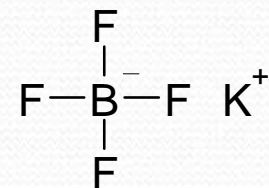
5. TOC

4.1 ほう素の測定結果

○吸光光度法の棄却率が著しく高く、メチレンブルー吸光光度法では7回答中4回答が棄却、アゾメチンH吸光光度法では6回答中の全6回答が棄却されている(いずれもGrubbs小さな値)。

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. メチレンブルー吸光光度法	7	0	0	4	0	0	4
2. アゾメチンH吸光光度法	6	0	0	6	0	(1)	6
3. ICP 発光分光分析法	222	0	0	2	5	(1)	7
4. ICP 質量分析法	133	0	0	2	1	0	3
5. その他	0	0	0	0	0	0	0

共通試料1(模擬排水)中のほう素源はテトラフルオロホウ酸カリウムである。



4.2 ほう素の分析方法

○模擬排水試料については、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」(昭和49年環境庁告示第64号:「環告64号」)に規定する方法で測定する。(実施要領)

環告64号:「二十五 ほう素及びその化合物 規格四十七に定める方法」

JIS K 0102 47. ほう素(B)には4つの分析法が規定されている。

47.1 メチレンブルー吸光光度法

⇒「注(4) ふっ化物イオンが共存する場合はc) 1)の操作を行うと、ほう素が抽出され失われるから、注(2)の操作を行う。」

47.2 アゾメチンH吸光光度法

⇒「47.2 アゾメチンH吸光光度法 ほう酸が、pH約6でアゾメチンHと反応して生成する黄色の錯体の吸光度を測定してほう素を定量する。」

⇒「ほう酸」を定量する方法であって、「ほう素」を定量する方法ではない。

47.3 ICP発光分光分析法

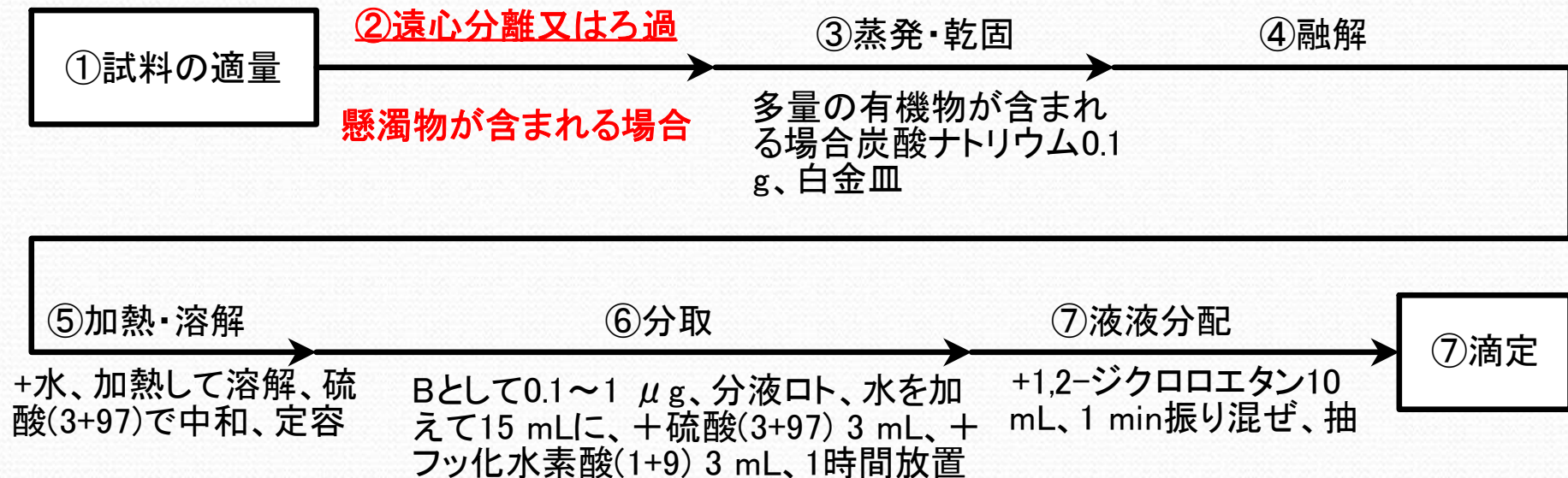
47.4 ICP質量分析法

○試料中に添加していたテトラフルオロホウ酸カリウムをメチレンブルー吸光光度法で測定するには、適切な前処理操作が必要である。

○アゾメチンH吸光光度法は「ほう酸」を測定し、「ほう素」に換算する方法である。

4.3 ほう素の前処理方法

(メチレンブルー吸光光度法)



JIS K 0102 3.2 試料の取り扱い

試験は特に断らない限り、試料中に含まれる全量について行う。このため、試料に懸濁物がある場合には、十分に振り混ぜて均一にした後、試料を採取して試験に用いる。

(懸濁物の扱いについては、水質汚濁防止法でも同じ考え方である。)

4.4 外れ値の原因(ほう素)

○ $N \neq 3$ 0回答

○ Grubbsで小さい値 14回答

・ 不適切な測定法 6回答(アゾメチンH法)

・ 必要な前処理を行っていない 4回答(メチレンブルー法)

○ Grubbsで大きい値 6回答

・ 標準添加法において過剰な添加量 3回答

・ 不適切な内部標準(Bi) 1回答

・ その他 3回答

○ 室内精度大きな値 (2回答;両方ともGrubbsで棄却)

・ アゾメチンH法を使用 1回答

・ ICP-AES標準添加法で大きな値 1回答

4.5 要因別の解析1(ほう素)

設定値:0.644 mg/L

○分析方法

- ・ ICP発光分光分析法（平均値0.681 mg/L、室間精度8.51%）とICP質量分析法（平均値0.665 mg/L、室間精度6.90%）の間で有意に差が認められ、ICP質量分析法の平均値の方が設定濃度に近い値であった。

○ICP発光分光分析法

- ・ 試験溶液の希釈率：希釈率1の水準が他の水準と比較して室内精度が悪かった。これは共存物質であるNaClが影響したと考えられる。

4.6 要因別の解析2(ほう素)

設定値:0.644 mg/L

○検量線の作成-1

- ・ 定量方法

(分析法全体について)

標準添加法の平均値 (0.704 mg/L) が絶対検量線法 (0.658 mg/L) 及び内標準法 (0.678 mg/L) と比較して有意に高くなった。

(ICP発光分光分析法について)

絶対検量線法の平均値 (0.650 mg/L) が、標準添加法 (0.705 mg/L) 及び内標準法 (0.965 mg/L) と比較して有意に小さい値となった。

(ICP質量分析法)

絶対検量線法の平均値 (0.779 mg/L) は内標法 (0.661 mg/L) と比較して有意に高値であり、また設定濃度や他の分析法で得られた値よりもかなり高かった。

4.7 要因別の解析3(ほう素)

設定値:0.644 mg/L

○検量線の作成-2

- ・内標準の種類

(ICP発光分光分析法)

Y (119回答、平均値0.692 mg/L、室間変動6.37%)、In (10回答、平均値0.726 mg/L、室間変動9.81%)、Yb (4回答、平均値0.706 mg/L、室間変動2.73%)、その他 (2回答、平均値0.683 mg/L) であった。Inを用いた場合の平均値は他の内標準と比較してやや高く、室内精度も若干悪かった。

(ICP質量分析法)

Be (79回答)、Y (25回答)、In (10回答)、その他 (10回答) であった。水準間に違いは認められなかった。

留意点及び精度管理について(5)

1. COD

2. BOD

3. ふっ素

4. ほう素

5. TOC

5.1 TOC測定背景

(排水基準、環境基準)指定なし
(水道法)水質基準 3 mg/L

- ・今後、BOD、CODにかわる有機汚濁指標としてTOCなどを検討することが提言されている。 「今後の水環境保全に関する検討会(環境省)平成23年4月」における「今後の取り組みの進め方」
- ・BODは測定に5日間もかかるため日常の管理には不向きで、微生物によって分解できる物質しか測定できない。
- ・CODは被酸化物質によって酸化率が異なるために測定値が大きく変動することや、測定値の個人差が大きくなること、などの問題点が指摘されている。
- ・有機物の総量を炭素換算で表すTOCは、定量的に有機物のみが測定されることから水中の有機汚濁物質の指標として多くの場面において適用が可能である。
- ・現時点においては、TOCは水質汚濁防止法の排水基準(環告64号)や環境基準(環告59号)には採用されていないが、各地の条例で有機汚濁指標として導入され始めている。

5.2. TOCの分析方法

(実施要領) TOCについてはJIS K 0102 22.1、22.2に定める方法により分析する。

【22.1】 燃焼酸化－赤外線式TOC分析法 (1チャンネル方式)

試料を酸性としてばっ気し、無機体炭素を除去した後、高温の燃焼管に注入して有機体炭素を定量する。

(2チャンネル方式、TC－IC 法)

試料を高温(650°C～950°C)の燃焼管(全炭素測定管)中に注入して、有機物を燃焼させ、炭酸塩も分解させて二酸化炭素とし、赤外線ガス分析計で測定して試料中の全炭素(TC)を求める。次に試料を約150°Cの過熱管(無機体炭素測定管)中に注入し、試料中の炭酸塩を分解させて二酸化炭素として測定して無機体炭素(IC)を求める。(TC－IC)を計算する。

【22.2】 燃焼酸化－赤外線式TOC自動計測法

試料を酸化してばっ気した後、高温の燃焼管に送って有機体炭素を二酸化炭素として定量する。自動化により連続測定できる。

5.3 外れ値の原因 (TOC)

○ N≠3 1回答

○ Grubbsで小さい値 7回答

- 希釈倍率の計算間違い 2回答
- 標準液の汚染等による調整濃度の誤り 1回答
- 自動希釈機能の条件の不備 1回答
- 原因不明(回答なし 2回答も含む) 3回答

○ Grubbsで大きい値 4回答

- 試料の高倍率希釈による誤差、装置の整備不良の可能性

○ 室内精度大きな値 3回答

- 試料希釈操作、繰り返し測定のはらつき、装置のの整備不良の可能性

5.4 要因別の解析 (TOC)

○全体の傾向

- ・棄却率は5.1%と低く、棄却後の空間精度及び室内併行測定精度は3.76%及び0.847%と、全対象項目の中で、それぞれ最良値
- ・平均値は設定値に対して非常に近く、ヒストグラムは高対称性
- ・分析方法の22.1、22.2の差はほとんどなかった。
 - ・有機炭素試薬が易分解性のグルコースとグリシン
 - ・TOC濃度が高い一方で無機炭素は低濃度
 - 高倍率希釈が可能→想定に影響を与える塩化物イオンの濃度を低くできる

5.4 要因別の解析(TOC)

○過去の傾向と今後の課題

- ・TOC分析は今回で3回目であるが、他の調査項目と比較しても比較的良好的な結果が得られている。
- ・易分解の有機炭素試薬、高濃度TOCや低濃度無機炭素。
- ・今後は汚染された環境水を想定した試料や、海水などを想定した試料での統一精度管理調査を行う事で、さらなる測定技術の向上につながると思われる。