

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
(窒素酸化物等、模擬排ガス試料)

1. NO_x
2. SO_x

留意点及び精度管理について(1)

- 1 NO_x
- 2 SO_x

1.1 分析方法別棄却数

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
Zn-NEDA法	10	0	1	0	1
NEDA法	0	0	0	0	0
イオンクロマトグラフ法	123	1	2	1	4
PDS法	23	0	0	0	0
その他	14	0	0	0	0

(注)「その他」の方法と回答数: 化学発光法11、自動計測法2、定電位電解法1

1.2 NOxの分析方法

分析方法 *	採取方 法 *	試料ガス *	吸収液 (JIS)	吸収液量 (JIS)	酸化 *	試料溶液 (定容量)*
Zn-NEDA法	真空 フラスコ	真空フラスコ 1000 mL 程度	硫酸0.005 mmol/L	20 mL	・酸素 ・オゾン ・その他 (試料ガス 中の残存 酸素、空 気等)	10～100 mL (100 mL、 50 mL、20 mL が 多 い)
イクロマトグラフ 法	又は 注射筒	注射筒 150～200 mL程度	硫酸0.005 mmol/L -過酸化水素水 (1+99)	20 mL		
PDS法			硫酸0.05 mmol/L -過酸化水素水 (1+99)	20 mL		

イクロマトグラフ法(「NOx、SOx、HClの同時分析法」)

吸収液を過酸化水素水(1+99)とし、他は上記のイクロマトグラフ法と概略同じ

(注)*は調査結果、JISはその内容を示す。

(注)窒素酸化物は試料溶液中で硝酸イオンとなり、硝酸イオン濃度の概略値は次のとおりである (試料ガスの調製濃度90ppmより算出)。

- ・ 1000 mLのガス採取・100 mLの試料溶液では2.5 mg/L
- ・ 200 mLガス採取・100 mLの試料溶液では0.50 mg/L

1.3 外れ値の原因 (NO_x)

○Grubbsで小さい値 3回答

- ・原因は明確ではないが、(可能性として)試料ガス採取時での問題(リーク、酸化不十分)

○Grubbsで大きい値 1回答

- ・原因不明 1回答

要因別の解析

解析結果の例を次ページ以降に示します

- ・水準間に違いがみられた結果
- ・水準間に違いはなかったが、代表的な要因の結果
等

1.4 要因別の解析1

室内測定精度(CV%)

CV%	回答数	平均値(ppm)	室間精度	
			SD (ppm)	CV%
1. 2未満	56	80.7	7.61	9.42
2. 2以上5未満	58	81.4	7.05	8.66
3. 5以上10未満	11	77.7	10.2	13.1
4. 10以上	3	91.2	13.3	14.5

精度の違いは水準間に見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる。(危険率5%) 平均値:3と4

1.4 要因別の解析2

分析開始日

分析開始日	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			SD (ppm)	CV%
1. 7/28以前	21	83.2	5.81	6.98
2. 7/29-8/5	65	82.0	7.86	9.58
3. 8/6-8/12	26	78.8	7.01	8.89
4. 8/13以降	52	80.4	7.76	9.65

(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%)。

1.4 要因別の解析3 (1)

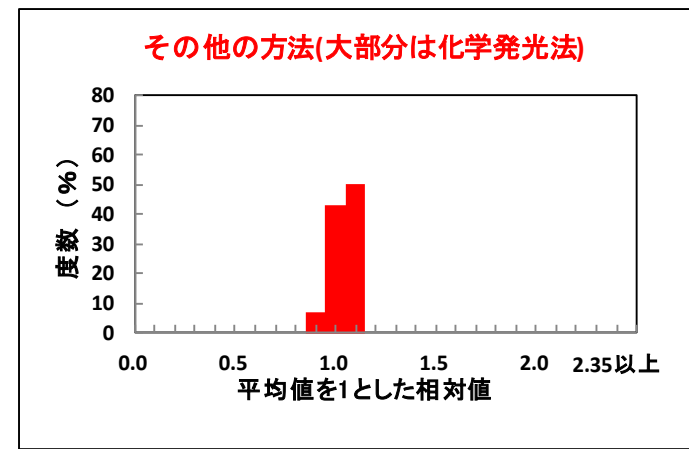
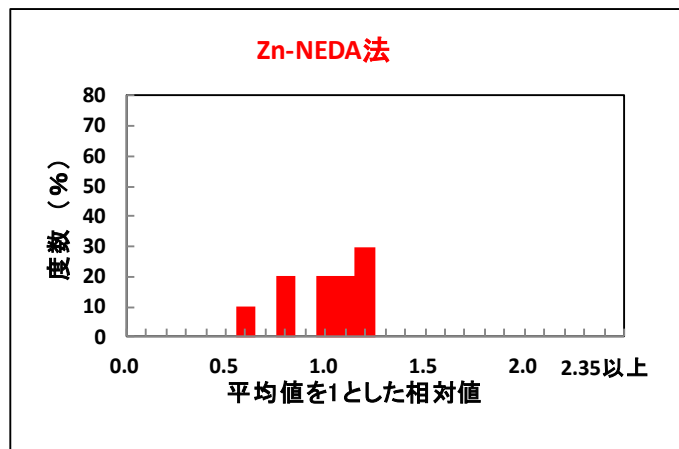
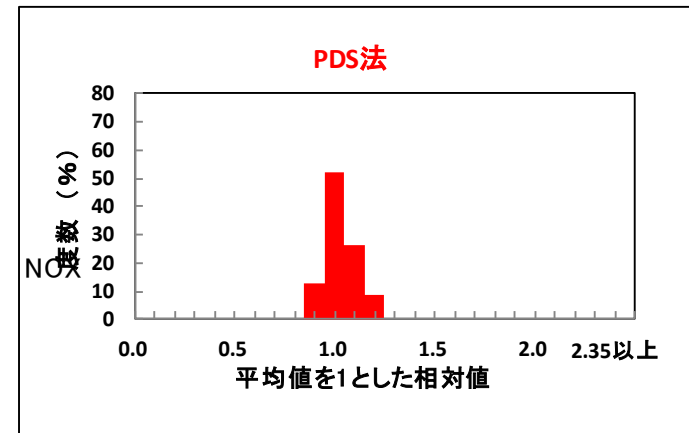
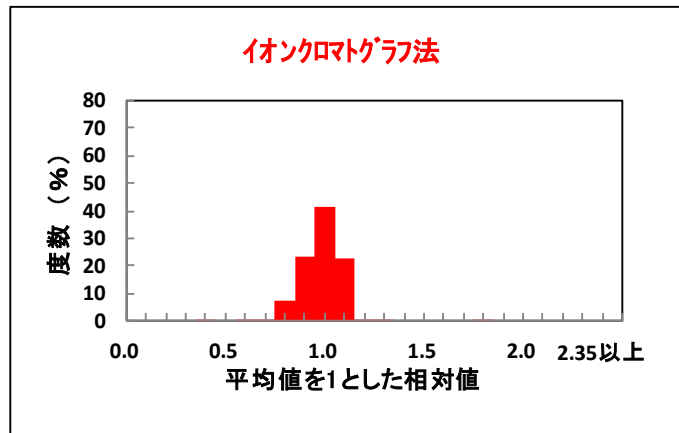
分析方法

分析方法	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			S. D. (ppm)	CV %
1. Zn-NEDA法	9	83.9	11.7	13.9
2. NEDA法	0	—	—	—
3. イオンクロマトグラフ法	119	80.1	7.47	9.33
4. PDS法	23	83.7	6.09	7.28
5. その他	14	83.8	51.4	6.13

(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%)。

1.4 要因別の解析3 (2)

分析方法別のヒストグラム



横軸は4方法とも全体の平均値81.1ppmを1とした相対値である

1.4 要因別の解析4

試料溶液の調製(試料ガスの採取方法)

採取方法	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			SD (ppm)	CV%
1. 真空フラスコ	123	80.4	7.23	8.99
2. 注射筒	26	83.2	9.46	11.4

(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%)。

1.4 要因別の解析5

試料溶液の調製(試料ガスの分取量)

分取量 (mL)	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			SD (ppm)	CV%
1. 100未満	2	66.1	—	—
2. 100以上500未満	29	85.2	7.93	9.31
3. 500以上1000未満	10	82.5	6.24	7.56
4. 1000以上2000未満	107	79.9	7.24	9.07
5. 2000以上	1	87.0	—	—

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

1.4 要因別の解析6

試料溶液の調製(NOの酸化)

NOの酸化	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			SD (ppm)	CV%
1. オゾン	35	84.9	8.71	10.3
2. 酸素	96	79.8	7.24	9.07
3. その他	18	79.9	5.42	6.78

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

「その他」とは、過酸化水素1、試料ガス中の残存酸素7、空気9、未実施1であった。

1.4 要因別の解析7

試料の指示値と検量線最大濃度の指示値との比 (Zn-NEDA法及びPDS法)

検量線最大濃度と試料の指示値の比	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			SD (ppm)	CV%
1. 1未満	0	—	—	—
2. 1以上2未満	7	84.9	2.20	2.59
3. 2以上5未満	19	83.0	8.55	10.3
4. 5以上	5	85.4	11.4	13.4

偏り(平均値の差)は水準間に見られないが、精度の違いは以下の水準間に認められる。
(危険率5%) 精度:2と3、2と4

1.4 要因別の解析8

イオンクロマトグラフ法ーサプレッサーの有無

サプレッサー有無	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			SD (ppm)	CV%
有	106	79.6	6.97	8.75
無	8	86.8	8.16	9.39

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

1.4 要因別の解析9

イオンクロマトグラフ法－試料の指示値とBLとの比(硝酸)

空試験と試料の指示値の比	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			SD (ppm)	CV%
1. 0未満	0	—	—	—
2. 0以上0.001未満	75	80.2	7.50	9.35
3. 0.001以上0.01未満	13	81.5	5.34	6.55
4. 0.01以上0.1未満	21	78.8	6.02	7.64
5. 0.1以上1未満	5	81.4	14.8	18.1

偏り(平均値の差)は水準間に見られないが、精度の違いは以下の水準間に認められる。(危険率5%)精度:3と5、4と5

1.4 要因別の解析10

イオンクロマトグラフ法－検量線の作成-作成点数(硝酸)

検量線の点数	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			SD (ppm)	CV%
1. 2、3点	12	72.7	25.3	34.8
2. 4、5点	73	80.1	6.44	8.03
3. 6、7点	25	79.8	8.00	10.0
4. 8点	5	83.1	5.51	6.63

偏り(平均値の差)は水準間に見られないが、精度の違いは以下の水準間に認められる。(危険率5%)精度:1と2、1と3

1.5 過去の結果との比較 (NOx)

年度	試料	回答数	平均値 A	室間精度		A/B	設定 濃度 B
				S.D.	CV%		
平成 15	模擬排ガス 吸収液	238	0.936 mg/L	0.0857 mg/L	9.2	0.95	0.985 mg/L
平成 19	模擬排ガス	162	188ppm	16.0ppm	8.5	0.895	210ppm
平成 29	模擬排ガス	165	81.1ppm	7.53ppm	9.3	0.901	90ppm

- ・H15年度は模擬排ガスの吸収液試料(液体試料)であったのに対し、H19及び29年度は模擬排ガスそのものであったためガス体試料からの試料溶液の調製があった。
- ・平均値と調製濃度の比は試料溶液の調製を含むためH19及び29年度でその比は小さい値になったと考えられた。
- ・室間精度CVは、15、19、29年度で9%程度(8.5~9.3%)であり、試料(吸収液試料、ガス試料)による違いはほとんどなかった。
- ・分析方法としてはいずれの年度ともイオンクロマトグラフ法が多く、次いでPDS法、Zn-NEDA法であり、これらの化学分析3法で全体の90%以上であった(H19、29年度では化学発光法のようなガスを対象とした自動計測定法が若干あった)。
- ・化学分析3法では、**PDS法では(H15及び19年度に)室間精度が悪くなっており、分析操作が他の2方法に比べて煩雑であることが原因と考えられたが、本年度は分析法間で相違は認められていない。**

留意点及び精度管理について(2)

- 1 NO_x
- 2 SO_x

2.1 分析方法別棄却数

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		Grubbs			計
		ND等	小さな値	大きな値	
イオンクロマトグラフ法	187	0	4	2	6
沈殿滴定法(アセナゾⅢ法)	0	0	0	0	0
沈殿滴定法(トリン法)	0	0	0	0	0
比濁法 (光散乱法)	5	0	0	0	0
中和滴定法	0	0	0	0	0

2.2 分析方法の概要 (SOx)

分析方法 *	採取方 法 *	試料ガス *	吸収液 (JIS)	吸収液量 (JIS)	試料溶液 (定容量) *
イクロマトグラフ 法	吸収瓶	1000~4000 mL程度 (1000 mLが 多い) **	過酸化水素水 (1+9)	25 mL×2	10~250 mL程度 (100 mLが多い)
			過酸化水素水 (1+99)	20 mL×2	10~250 mL程度 (100 mLが多い)
比濁法		1500~ 6500 mL**	過酸化水素水 (1+9)	吸収瓶50 mL×2	100~250 mL (250 mLが多い)

イクロマトグラフ法(「NOx、SOx、HClの同時分析法」)
 窒素酸化物のイクロマトグラフ法と概略同じ
 (ただし、吸収液を過酸化水素水(1+99)とする)
 (採取方法は真空フラスコ又は注射筒となる)

(注) *は調査結果、JISはその内容を示す。

** JISでは20L程度である。

(注)硫黄酸化物は試料溶液中で硫酸イオンとなり、試料ガス1000 mLを採取し100 mLとした場合、硫酸イオンは5.4 mg/L程度 (試料ガス中の調製濃度126ppmより算出) となる。

2.3 外れ値の原因

○Grubbsで小さい値 4回答

- ・濃度計算の間違い 1回答
- ・試料ガスのリークや吸着の可能性 2回答
- ・イオンクロマトへの注入量が少ない 1回答
(希釈しているが、吸収液が過酸化水素水(1+99)であれば希釈しなくても測定可能である)

○Grubbsで大きい値 2回答

- ・濃度計算の間違いの可能性 1回答
- ・原因不明 1回答
(アンケート「試料採取で吸収液の逆流」のとおりであれば、再分析が必要と考えられる)

要因別の解析

解析結果の例を次ページ以降に示します

- ・水準間に違いがみられた結果
- ・水準間に違いはなかったが、代表的な要因の結果
等

2.4 要因別の解析1

分析開始日

分析開始日	回答数	平均値 (ppm) A	室間精度		A/B	備考
			SD (ppm)	CV%		
1週目	16	107	13.9	13.0	0.85	調製濃度 126ppm B
2週目	86	103	12.2	11.9	0.82	
3週目	26	99.7	12.7	12.8	0.79	
4週目	57	85.6	19.8	23.2	0.68	

(注) 偏り(平均値の差)と精度の違いは以下の水準間に認められる。(危険率5%)
平均値: 1と4、2と4、3と4 精度: 2と4

(注) 分析終了日に関する結果も概略同様であった。

(注) 実施要領では「試料受取後1週間以内の測定を推奨する」としていた。

2.4 要因別の解析2

分析方法

分析項目	回答数	平均値(ppm)	室間精度	
			S.D.(ppm)	CV %
1. イソクロマトグラフ法	181	97.7	17.2	17.6
2. 沈殿滴定法(アセナゾⅢ法)	0	—	—	—
3. 沈殿滴定法(トリン法)	0	—	—	—
4. 比濁法 (光散乱法)	5	92.0	13.6	14.7
5. 中和滴定法	0	—	—	—

2.4 要因別の解析3

試料溶液の調製（試料ガスの採取方法）

採取方法	回答数	平均値(ppm) A	室間精度		A/B	備考
			SD (ppm)	CV%		
1.吸収瓶	137	96.3	17.2	17.8	0.76	調製濃度 126ppm B
2.真空フラスコ	36	106	13.4	12.7	0.84	
3.注射筒	6	79.1	19.4	24.5	0.63	

(注)精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる
平均値:1と2、1と3、2と3

(注)上記はイオンクロマトグラフ法の結果である。

2.4 要因別の解析4

採取方法別の分析開始日

採取方法	分析開始日	回答数	平均値(ppm)	室間精度	
				SD (ppm)	CV%
吸収瓶	1週目	18	104	13.9	13.3
	2週目	49	101	12.6	12.4
	3週目	23	99.9	13.4	13.4
	4週目	47	86.2	19.7	22.8
真空フラスコ	1週目	10	111	12.2	10.9
	2週目	19	106	9.72	9.1
	3週目	1	106	-	-
	4週目	5	90.6	21.1	23.2
注射筒	1週目	0	-	-	-
	2週目	2	84.2	-	-
	3週目	1	90.6	-	-
	4週目	3	71.9	27.1	37.7

(注)精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる。

吸収液:1週目と4週目、2週目と4週目、3週目と4週目

(注)採取方法内で検定している。

(注)上記はイオンクロマトグラフ法の結果である。

2.4 要因別の解析5

試料溶液の調製(試料ガスの分取量)

分取量 (mL)	回答数	平均値(ppm)	室間精度	
			SD (ppm)	CV%
1. 500未満	10	87.2	20.0	22.9
2. 500以上1000未満	13	99.3	17.8	18.0
3. 1000以上1500未満	98	97.8	16.4	16.8
4. 1500以上2500未満	30	96.9	19.8	20.5
5. 2500以上	14	97.6	12.6	12.9

(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%)。

2.4 要因別の解析6

イオンクロマトグラフ法－注入量

注入量 (μL)	回答数	平均値(ppm)	室間精度	
			SD (ppm)	CV%
1. 10以下	7	95.4	16.5	17.3
2. 20以上50未満	81	100	17.4	17.3
3. 50以上100未満	44	92.1	17.7	19.2
4. 100以上500未満	44	99.7	15.5	15.5
5. 500以上	2	85.6	—	—

精度の違いは水準間に見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる。
(危険率5%) 平均値:2と3

2.4 要因別の解析7

イオンクロマトグラフ法ーガードカラムの使用

使用の有無	回答数	平均値(ppm)	室間精度	
			SD (ppm)	CV%
1. 使用する	169	98.3	16.9	17.2
2. 使用しない	6	81.1	24.0	29.5

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

2.5 過去の結果との比較

区分	試料	回答数	平均値 A	室間精度		A/B	調製濃度 B
				S.D.	CV		
H15年度	模擬排ガス 吸収液	284	50.4 mg/L	2.38 mg/L	4.7%	0.981	調製濃度51.4 mg/L (水溶液:過酸化水素水)
H19年度	模擬 排ガス	221	244ppm	65.5ppm	26.8%	0.697	調製濃度350ppm (窒素ベースのガス) (経時変化:濃度低下がみら れた)
H29年度	模擬 排ガス	186	97.3ppm	17.1ppm	17.5%	0.772	調製濃度126ppm (窒素ベースのガス)

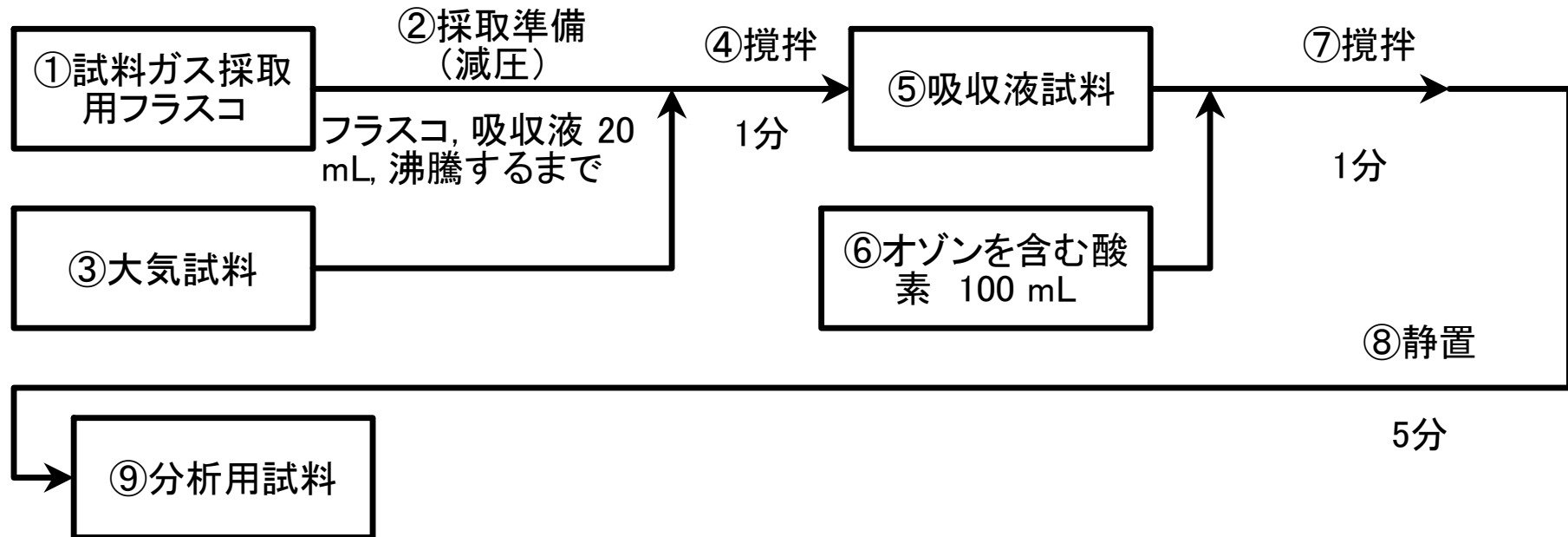
○試料溶液の調製が不要であったH15で正確さ、精度が良かった。

○H19よりもH29の方が正確さ、精度は良くなっていた。

○分析方法としては、いずれの年度ともイオンクロマトグラフ法が多く、次いで比濁法、沈殿滴定法(アルセナゾⅢ法)の化学分析3法であった(29年度ではイオンクロマトグラフ法と比濁法の2法であった)。これらの化学分析3法における分析方法間の精度等の違いはいずれの年度もみられなかった。

(参考) NOx 分析方法の概要 (1)

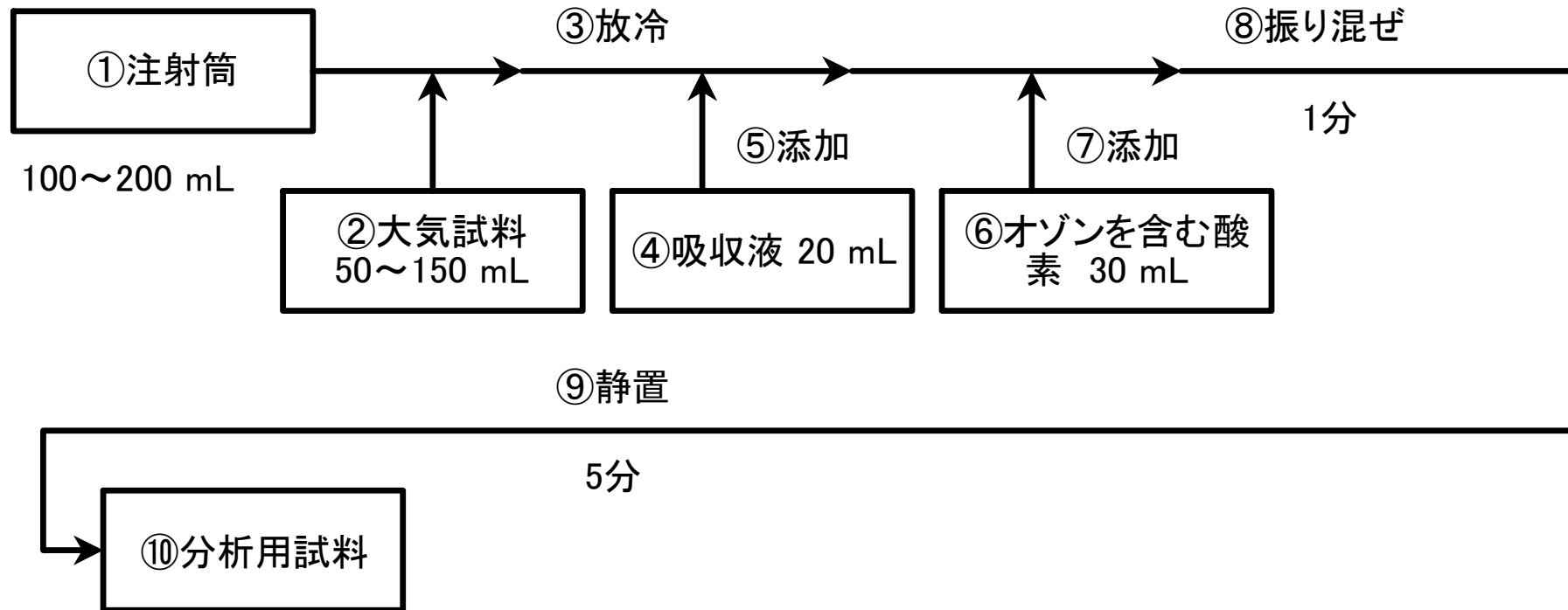
試料ガスの採取方法(真空フラスコ法)



真空フラスコ法 試料ガス採取手順 (例)

(参考) NO_x分析方法の概要 (2)

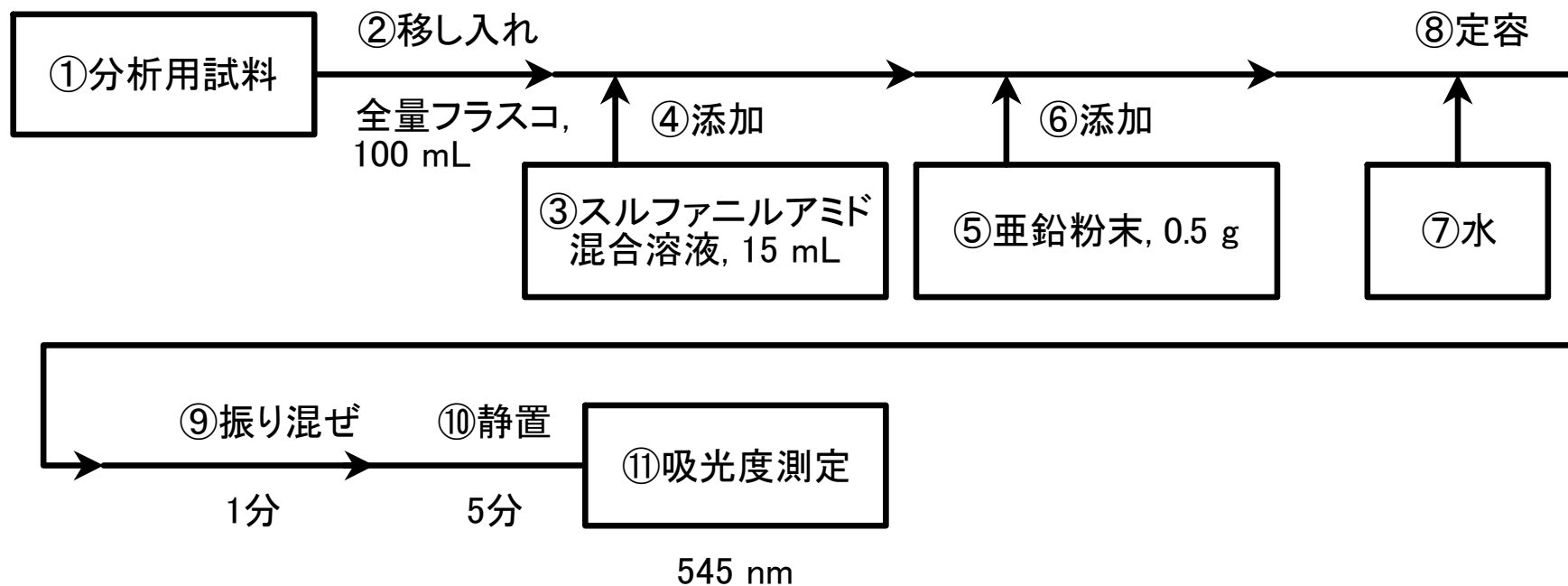
試料ガスの採取方法(注射筒法)



注射筒法 試料ガス採取手順 (例)

(参考) NO_x分析方法の概要 (3)

試料の測定 (Zn-NEDA法)



Zn-NEDA法の分析操作手順 (例)

(参考) NO_x分析方法の概要 (4)

試料の測定 (PDS法)

