

平成15年度環境測定分析統一精度管理調査 結果説明会

排ガス吸収液試料
(SO_x及びNO_xの分析)

平成16年7月14日	仙台
平成16年7月20日	東京
平成16年7月26日	大阪
平成16年8月 4日	岡山
平成16年8月 9日	福岡

試料

- ・基本精度管理調査
3回の併行測定

- ・分析対象項目と調製濃度

SO_x 吸収液中 SO_2 としては51.4mg/l (ガスとして200ppm程度を想定)
感度の良くない分析方法での定量下限値程度

NO_x 吸収液中 NO_2 としては0.985mg/l (ガスとして250ppm程度を想定)
排出基準値程度

- ・共通試料1－1 (SO_x 分析用)
過酸化水素水(1+25)の水溶液

- ・共通試料1－2 (NO_x 分析用)
0.01mmol/l硫酸の水溶液

いずれの試料とも塩化物イオンを含める
(ガスとしてHCl700mg/m³程度を想定)

分析方法 (推奨方法)

JIS K 0103 (SO_x)

JIS K 0104 (NO_x)

・ 共通試料 1（排ガス吸収液試料）に関する分析方法の概要

分析方法	SO _x	NO _x
沈殿滴定法（アルセナゾIII法）	○	
イオンクロマトグラフ法	○	○
沈殿滴定法（トリン法）	○	
中和滴定法	○	
比濁法（光散乱法）	○	
亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（Zn-NEDA法）		○
フェノールジスルホン酸吸光光度法（PDS法）		○

回答数等

外れ値等により棄却した回答数（排ガス吸収液試料）

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 %
		n ≠ 3	ND等	Grubbs	計	
SO _x	299	1	0	14	15	5.0(4.7)
NO _x	289	1	2	48	51	17.7(16.7)

注1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

注2) () 内は統計的外れ値（Grubbsの方法による外れ値）の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値

棄却限界値（排ガス吸収液試料）

分析項目	Grubbsの方法		(参考) 外れ値棄却 後の平均値	(参考) 調製濃度 (設定値)
	下限値	上限値		
SO _x	41.6	59.3	50.4	51.4
NO _x	0.628	1.24	0.936	0.985

注) 単位は「mg/l」である。

室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等（排ガス吸収液試料）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (mg/l)	室間精度		最小値 (mg/l)	最大値 (mg/l)	調製濃度 (設定値) (mg/l)
				S.D. (mg/l)	CV %			
SO _x	前後	298	60.2	149	246.9	5.28	2610	51.4
		284	50.4	2.38	4.7	43.7	57.7	
NO _x	前後	286	5.97	56.2	940.6	0.0990	931	0.985
		238	0.936	0.0857	9.2	0.668	1.23	

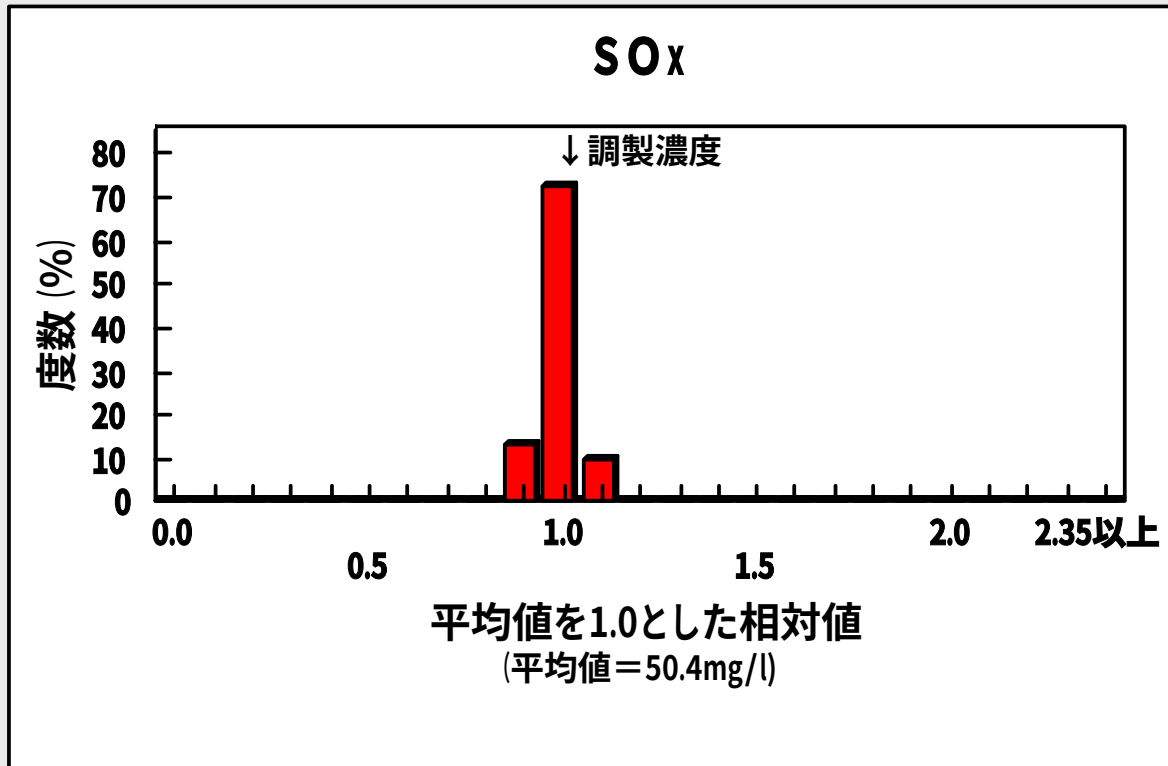
注) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n≠3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

室内精度等

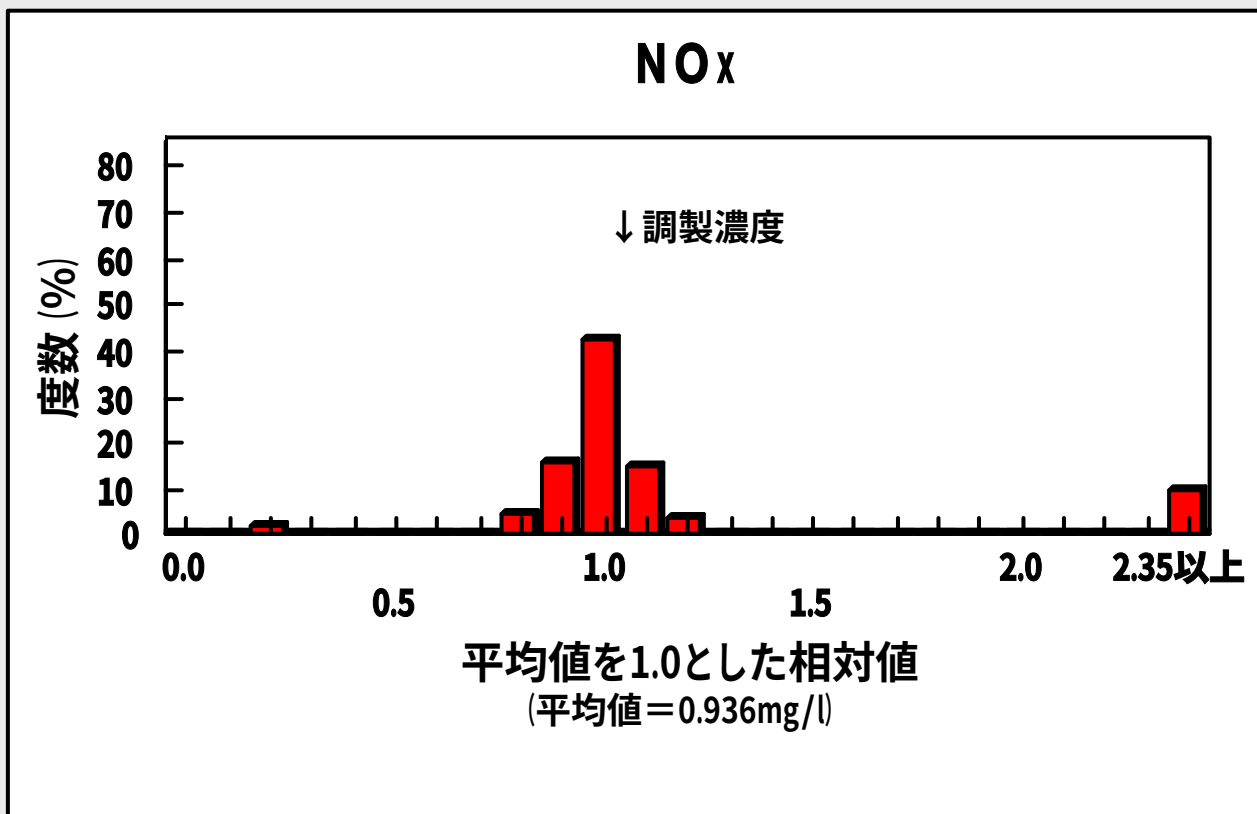
外れ値棄却後の精度等（排ガス吸収液試料）

分析項目	棄却	室内測定回数 n	回答数	室内併行測定精度		室内併行測定精度 CV %		
				S.D. (mg/l)	CV %	最小値	最大値	中央値
SO _x	後	3	284	0.685	1.4	0	8.5	0.5
NO _x	後	3	238	0.0274	2.9	0	14.0	1.2

ヒストグラム (SOx)



ヒストグラム (NO_x)



分析方法別回答数 (S O x)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		n ≠ 3	N D 等	Grubbs	計
1. 沈殿滴定法 (アルセナゾIII法)	28	1	0	0	1
2. イオンクロマトグラフ法	226	0	0	7	7
3. 沈殿滴定法 (トリン法)	0	0	0	0	0
4. 中和滴定法	1	0	0	1	1
5. 比濁法 (光散乱法)	44	0	0	6	6
6. その他	0	0	0	0	0
合計	299	1	0	14	15

分析フロー (SOx)

(1) 沈殿滴定法 (アルセナゾIII法)

試料 適量 (通常10ml)

| ←2-ブ°ロハ°ノール40ml

| ←酢酸1ml

| ←アルセナゾIII溶液4～6滴

↓

滴定 5mmol/l酢酸バリウム溶液

(終点：青い色が1分間継続)

分析フロー (SOx)

(2) イオンクロマトグラフ法

試料



(試料の希釈)



ICへの注入 適量 (10~250 μ l)



定量 (硫酸イオン)

分析フロー (SOx)

(3) 沈殿滴定法 (トリン法)

試料 適量

| ← 2-7° 0.1% ノール 80ml

| ← トリン溶液 4滴



滴定 0.005mol/l 過塩素酸バリウム溶液

(終点: だいたい色-黄色 → うすいピンク色)

分析フロー (SOx)

(4) 中和滴定法

試料 適量

| ←メチルレッド-メチレンブルー混合指示薬6～8滴



滴定 0.05mol/l水酸化ナトリウム溶液

(終点：紫色→緑色)

分析フロー (SOx)

(5) 比濁法 (光散乱法)

試料 適量



水で50mlとする

| ←グリセリン溶液10ml

| ←塩化ナトリウム溶液5ml



かくはん

↓ ←塩化バリウム0.3 g

かくはん 1分間

静置 4分間

かくはん 15秒間



(試料) 吸光度測定420nm

試料 適量 (左と同量)



水で50mlとする

| ←グリセリン溶液10ml

| ←塩化ナトリウム溶液5ml



かくはん



かくはん 1分間

静置 4分間

かくはん 15秒間



(対照)

外れ値の原因 (S O x)

イオンクロマトグラフ法

機関	分析結果	分析方法	添付資料等から推測できる外れ値の原因・理由	アンケート調査での当該機関の回答
F	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である (BLKが大きい：汚染が疑われる)	BLK液 (H2O2(1+25)の調整時のミス (器具の洗浄がたりない。外部からの汚染等による影響)。イオンクロマトグラフの検量線の上限を試験サンプルがオーバーしたためサンプルを5倍に希釈して測定をした。
D	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である (アンケートのとおり)	記憶違いによる希釈倍率の差異で分析結果が2倍になってしまった。
H	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である (アンケートのとおり)	PC操作のミスにより、分析時の検量線ではなく、別の検量線で検量してしまったためにこの様な結果となった。
I	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	理由は不明である	回答なし
J	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である (アンケートのとおり)	報告すべき数値をさらに希釈倍率 (5倍) をかけてしまった。
L	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である (アンケートのとおり)	桁数の取り間違い。
N	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	妥当な理由である (アンケートのとおり)	機器操作に不慣れであり、作成した検量線でなく、更新を忘れて前回の検量線で測定した。

外れ値の原因 (S O x)

比濁法

機関	分析結果	分析方法	添付資料等から推測できる外れ値の原因・理由	アンケート調査での当該機関の回答
C	Grubbs (小さい値)	比濁法 (光散乱法)	妥当な理由である (アンケートのとおり)	測定後、試料希釈倍率を含まず計算した。
A	Grubbs (大きい値)	比濁法 (光散乱法)	妥当な理由である (アンケートのとおり)	S042-濃度に0.667を掛ける操作を行わなかった。
E	Grubbs (大きい値)	比濁法 (光散乱法)	理由は不明である (計算違いと思われる)	社内での移動があり、分析データ等を紛失してしまい、原因がわからない。
G	Grubbs (大きい値)	比濁法 (光散乱法)	計算違いと思われる	回答なし
K	Grubbs (大きい値)	比濁法 (光散乱法)	理由は不明である	標準物質秤量中の吸湿及び塩化バリウムの攪拌不足と考えられる。
M	Grubbs (大きい値)	比濁法 (光散乱法)	理由は不明である	回答なし

要因別の解析 (S O x)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響のあった要因

- ・分析機関区分
- ・分析機関の国際的な認証等の取得
- ・分析者の経験度：昨年度分析を行った試料数
分析業務経験年数
- ・分析に要した日数
- ・**室内測定精度 (CV %)**
- ・**分析方法**
- ・空試験と試料の指示値の比
- ・イオンクロマトグラフ法における装置の型式

分析方法別の解析 (S O x)

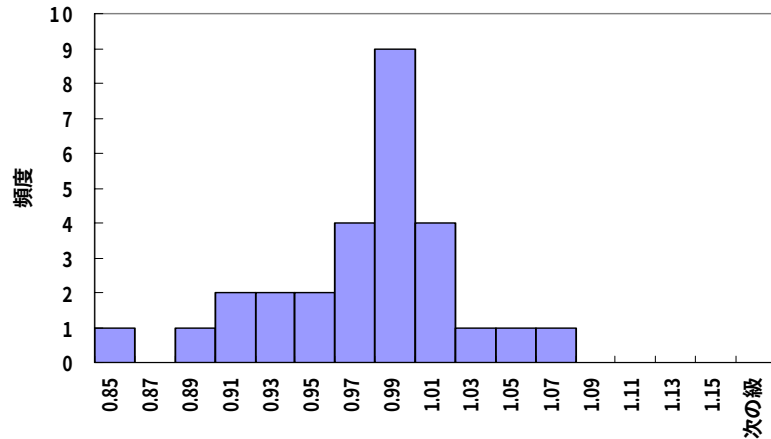
外れ値等を棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D.(mg/l)	CV %
1.沈殿滴定法（アルセナゾIII法）	27	48.8	2.14	4.4
2.イオンクロマトグラフ法	219	50.6	2.21	4.4
3.沈殿滴定法（トリン法）	0	-	-	-
4.中和滴定法	0	-	-	-
5.比濁法（光散乱法）	38	50.6	3.04	6.0
6.その他	0	-	-	-

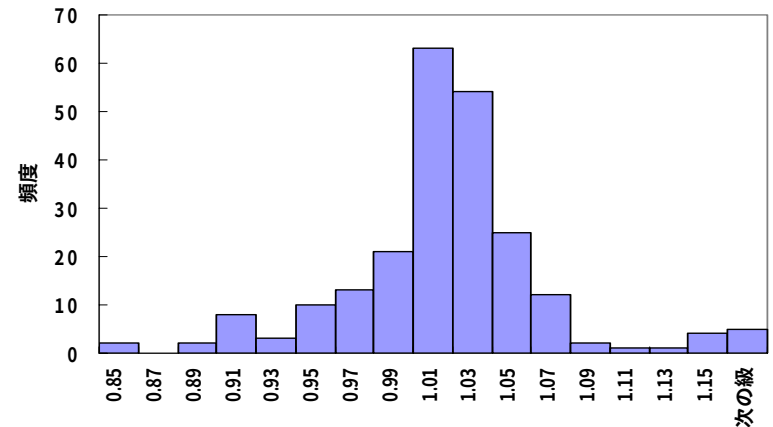
注) 偏り（平均値の差）：1と2、1と5
精度の違い ：2と5

分析方法別のヒストグラム (S O x)

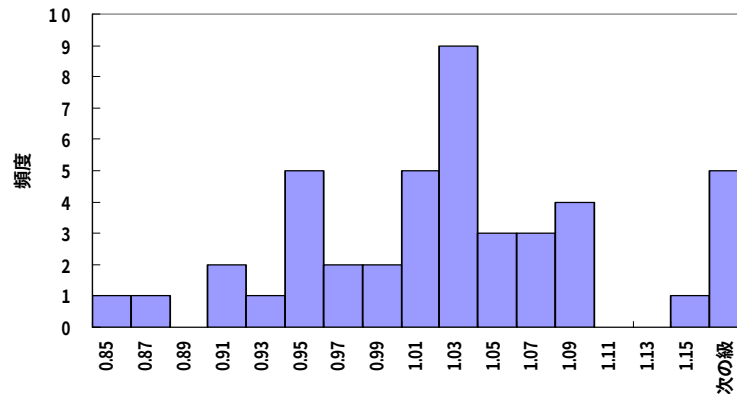
沈殿滴定法 (アルセナゾIII)



イオンクロマトグラフ法



比濁法 (光散乱法)



室内測定精度別の解析 (S O x)

外れ値等を棄却後の解析

C V (%)	回答 数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. 2未満	261	50.5	2.20	4.4
2. 2以上 5未満	19	50.8	3.92	7.7
3. 5以上10未満	4	47.8	3.41	7.1
4. 10以上	0	-	-	-

注) 偏り (平均値の差) : 1と3

注) 精度の違い : 1と2

代表的な分析実施上の留意点等 (S O x)

沈殿滴定法 (アルセナゾIII法)

- ・滴定の終点の見極め

イオンクロマトグラフ法

- ・器具等からの汚染防止
- ・過酸化水素水によるイオンクロマトに及ぼす影響

比濁法 (光散乱法)

- ・かくはん時間、静置時間が各試料で等しく
- ・硫酸バリウムが沈降

分析方法別回答数 (NOx)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		n ≠ 3	ND等	Grubbs	計
1.Zn-NEDA法	37	0	0	8	8
2.イオンクロマトグラフ法	196	0	1	27	28
3.PDS法	55	1	1	12	14
4.その他－NEDA吸光光度法	1	0	0	1	1
合計	289	1	2	48	51

分析フロー (NO_x)

(1) 亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (Zn-NEDA法)

試料 適量、100ml全量フラスコ

| ←スルファニルアミド[®] 溶液15ml

↓ ←水

100mlとする

↓ ←亜鉛粉末0.5 g

振り混ぜ 1分間

↓

ろ過

↓

ろ液 初めのろ液約20mlは捨てる

↓

ろ液の分取 20ml

| ←塩酸(1+1)3ml

↓ ←N-1-ナフチルエチレンジアミン溶液1ml

放置 約15分間

↓

吸光度測定 545nm

分析フロー (NO_x)

(2) イオンクロマトグラフ法

試料



(試料の希釈)



ICへの注入 適量 (10~250 μl)



定量 (硝酸イオン及び亜硝酸イオン)

分析フロー (NO_x)

(3) フェノールジスルホン酸吸光光度法 (PDS法)

試料 適量 蒸発皿

↓ ←水酸化ナトリウム溶液

アルカリ性とする

↓

蒸発乾固 水浴

↓

冷却

| ←フェノールジスルホン酸2m l

| ←水1m l

↓ ←硫酸4滴

加熱 水浴 3分間

| ←水10m l

↓ ←アンモニア水 (又は水酸化ナトリウム溶液) 15m l

ろ過

↓ (蒸発皿を水で洗浄し、ろ過を繰り返す)

ろ液を100m lとする

↓

吸光度測定 400nm

外れ値の原因 (NOx)

①試料の採取量が少ない、

測定感度が小さい →9回答

Zn-NEDA法: 1、イオンクロマトグラフ法: 4、PDS法: 4

②配布試料濃度として回答 →10回答

Zn-NEDA法: 1、イオンクロマトグラフ法: 8、PDS: 1

③硝酸濃度への換算の間違い

分析濃度算出の際の単純な計算間違い→10回答

Zn-NEDA法: 2、イオンクロマトグラフ法: 6、PDS法: 2

④原因が不明

→15機関

Zn-NEDA法: 3、イオンクロマトグラフ法: 8、PDS法: 4

⑤その他

検量線の作成が適当でない (PDS法)

亜硝酸のみを分析している (NEDA法)

機器の調整不足によるベースラインが変動 (イオンクロマトグラフ法)

試薬と乾固試料の混合が不十分 (PDS法)

要因別の解析 (NO_x)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響のあった要因

- ・分析機関区分
- ・分析機関の国際的な認証等の取得
- ・分析者の経験度: 昨年度分析を行った試料数
- 分析業務経験年数
- ・分析に要した日数
- ・室内測定精度 (CV%)
- ・**分析方法**
- ・**空試験と試料の指示値の比**: Zn-NEDA法
イオンクロマトグラフ法
PDS法
- ・イオンクロマトグラフ法における装置の型式

分析方法別の解析 (NO_x)

外れ値等を棄却後の解析

分析方法	回答 数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. Zn-NEDA法	29	0.959	0.0933	9.7
2. イオンクロマトグラフ法	168	0.934	0.0718	7.7
3. PDS法	41	0.926	0.124	13.4
4. その他－NEDA吸光光度法	0	-	-	-

注) 精度の違い：2と3

空試験と試料の指示値別の解析 (NO_x)

外れ値等を棄却後の解析（イオンクロマトグラフ法）

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. 0.05未満	31	0.894	0.0986	11.0
2. 0.05以上0.1未満	29	0.948	0.0890	9.4
3. 0.1 以上0.2未満	35	0.931	0.0592	6.4
4. 0.2 以上	67	0.947	0.0467	4.9

注) 偏り（平均値の差）：1と2、1と4

注) 精度の違い ：1と3、1と4、2と3、2と4

代表的な分析実施上の留意点等 (NO_x)

亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (Zn-NEDA法)

- ・亜鉛の還元条件が一定にする

イオンクロマトグラフ法

- ・器具等からの汚染防止
- ・標準液の調製 (濃度、範囲等)
- ・亜硝酸イオン濃度が定量下限未満であり、含量には含めない
- ・塩素イオンのピークと亜硝酸イオンのピークが近いので注意

フェノールジスルホン酸吸光光度法 (PDS法)

- ・汚染の防止
- ・今回の試料はPDS法で分析するには濃度が低い
- ・蒸発乾固させた後の残さとフェノールジスルホン酸溶液の接触