

# 平成19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  
(塩化水素、ふっ素化合物の分析)

平成20年7月	8日	岡山
平成20年7月	15日	東京
平成20年7月	22日	大阪
平成20年7月	29日	札幌
平成20年8月	5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  
塩化水素 (HCl)  
ふっ素化合物 (F)

- ・共通試料1  
模擬排ガス吸収液試料

0.1mol/Lアルカリ性の水溶液(吸収液として)  
500mLポリエチレン製の瓶に分注(約500mL)

塩化水素 塩化ナトリウムを添加(HClとして124mg/L)  
排出基準値程度(100mg/m<sup>3</sup>のレベル)を想定  
ふっ素化合物 ふっ化ナトリウムを添加(Fとして1.8mg/L)  
排出基準値程度(10mg/m<sup>3</sup>のレベル)を想定  
他に、硫酸ナトリウム(硫黄酸化物を想定)、  
硝酸カリウム(窒素酸化物を想定)を添加

# 分析方法 (推奨方法)

塩化水素 (HCl)

「JIS K 0107 (排ガス中の塩化水素分析方法)」

ふっ素化合物 (F)

「JIS K 0105 (排ガス中のふっ素化合物分析方法)」

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		塩化水素	ふっ素化合物
イオンクロマトグラフ法			
滴定法	硝酸銀滴定法		
イオン電極法			
吸光光度法	チオシアン酸水銀 ( ) 吸光光度法		
	ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法		

(注) : JIS K 0107又はJIS K 0105に定める方法

( : 水質環境基準告示等に規定する方法 )

# 回答数等

外れ値等により棄却した回答数（模擬排ガス吸収液試料）

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 %
		n 3	ND等	Grubbs	計	
塩化水素	370	3	0	14	17	4.6 ( 3.8)
ふっ素化合物	289	1	0	18	19	6.6 ( 6.2)

(注) 棄却率 = ( 棄却数 ÷ 回答数 ) × 100。

( ) 内は統計的外れ値 ( Grubbsの検定による外れ値 ) の棄却率を示す。

# 棄却限界値と平均値

棄却限界値（模擬排ガス吸収液試料）

分析項目	Grubbsの検定		（参考） 外れ値棄却 後の平均値
	下限値	上限値	
塩化水素	94.6	145	120
ふっ素化合物	1.07	2.30	1.68

（注）単位は「mg/L」である。

# 空間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等（模擬排ガス吸収液試料）

（空間精度等）

分析項目	棄却* *	回答数	平均値**	空間精度***		最小値**	最大値**	中央値**	調製濃度** (設定値)
				S.D.**	CV %				
塩化水素	前	367	119	14.5	12.2	2.15	241	120	
	後	353	120	6.72	5.6	95.7	143	120	124
ふっ素化合物	前	288	2.58	11.2	434	0.636	181	1.70	
	後	270	1.68	0.166	9.8	1.10	2.28	1.70	1.8

（注1） \*:「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。

（注2） \*\*:単位は「mg/L」である。

# 室内精度等

(室内精度)

分析項目	棄却*	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度****		室内併行測定精度 CV %		
				S.D.**	CV %	最小値	最大値	中央値
塩化水素	後	3	353	2.76	2.3	0	9.0	0.5
ふっ素化合物	後	3	270	0.0529	3.1	0	13.8	1.0

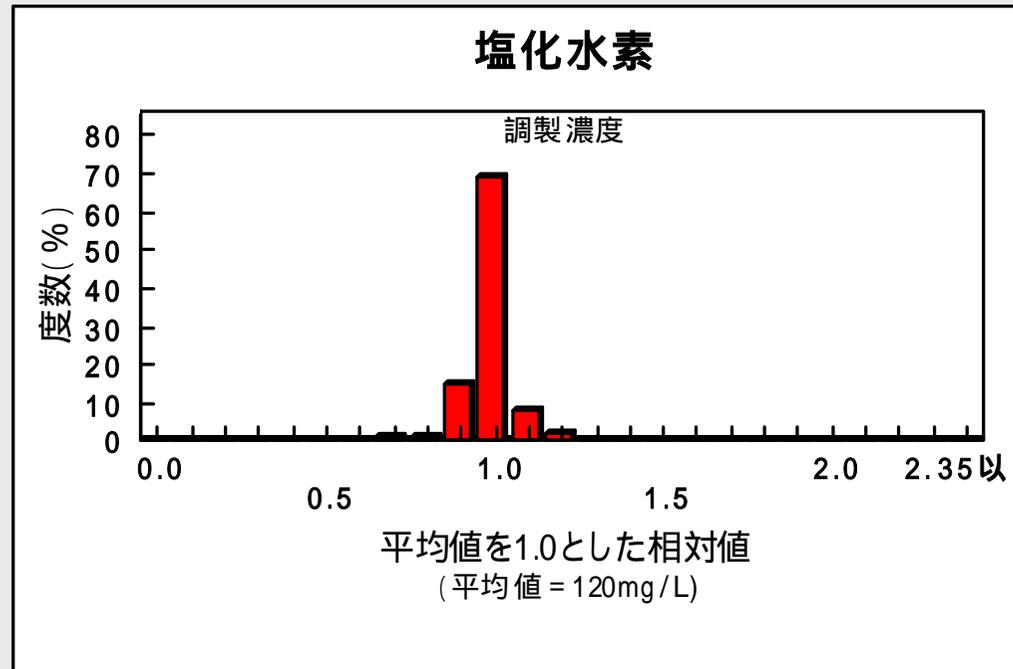
(注1) \*:「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n 3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

(注2) \*\*:単位は「mg/L」である。

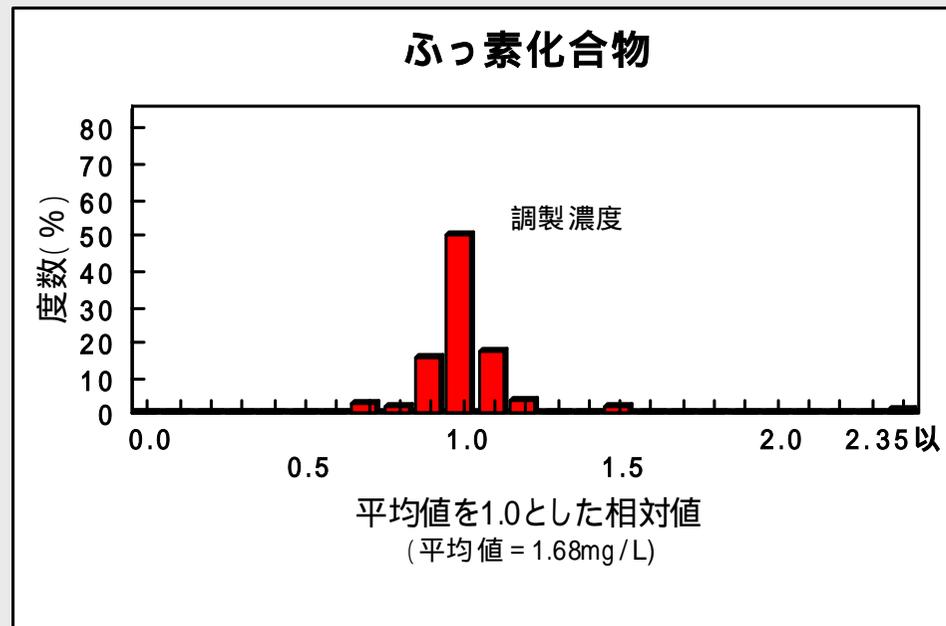
(注3) \*\*\*:3回の併行測定結果の平均値より求めた精度(S.D.及びCV%)を示している。

(注4) \*\*\*\*:分散分析の結果を示している。

# ヒストグラム (HCl)



# ヒストグラム (F)



# 分析方法別回答数 (HCl)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					
		n	3	N D等	Grubbs		計
					小 さ な 値	大 き な 値	
1. イオンクロマトグラフ法	257	3	0	4	3	10	
2. 硝酸銀滴定法	52	0	0	5	0	5	
3. イオン電極法	1	0	0	0	0	0	
4. チオシアン酸水銀 ( ) 吸光光度法	55	0	0	0	1	1	
5. その他 硝酸銀滴定法 *	5	0	0	0	1	1	
合計	370	3	0	9	5	17	

(注) \* : JIS K 0107 (排ガス中の塩化水素分析方法) の硝酸銀滴定法と異なる方法

# 分析フロー (HCl)

## ( 1 ) イオンクロマトグラフ法

試料 ( 注 )

( 試料の希釈 )

ICへの注入 適量 ( 10 ~ 250  $\mu$  l )

定量 ( 塩化物イオン )

( 注 ) 試料は水酸化ナトリウム溶液 ( 0.1mol/l ) であり、注意する ( JIS K 0107のイオンクロマトグラフ法に規定する吸収液と異なる )。

# 分析フロー (HCl)

## (2) 硝酸銀滴定法

試料 適量

硝酸 (100g/l)

酸性とする

0.1mol/l硝酸銀溶液 25ml

硫酸アンモニウム鉄 ( ) 溶液 1ml

振り混ぜ

滴定 0.1mol/lチオシアン酸アンモニウム溶液

( 終点 : 溶液の微赤が消えなくなった点 )

# 分析フロー (HCl)

## ( 3 ) イオン電極法

試料 適量 ( 注 )  
酢酸緩衝液 5ml  
水  
一定量とする

100ml とる ビーカー

電位を測定

( 注 ) 試料が水酸化ナトリウム溶液 ( 0.1mol/l ) であることに注意する ( JIS K 0107 のイオン電極法に規定する吸収液と異なる )。必要に応じて、事前に中和する。

# 分析フロー (HCl)

(4) チオシアン酸水銀 ( ) 吸光度法

試料 適量  
水

5mlとする

硫酸アンモニウム鉄 ( ) 溶液 2ml

チオシアン酸水銀 ( ) メタノール溶液 1ml

メタノール 10ml

振り混ぜ

吸光度測定 450nm付近

# 外れ値の原因 (HCI)

計算ミスと思われるもの 4機関  
希釈倍率の計算間違いなど

希釈操作の問題 2機関

滴定操作の問題 3機関

標準・検量線の問題 2機関  
標準液濃度の間違い、検量線の傾きが通常より小さい

不明 3機関

# 要因別の解析 (HCI)

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*
- ・イオンクロマトグラフ法
  - ・*希釈倍率*、装置
  - ・空試験と試料の指示値の比
  - ・試料と標準液の最高濃度の指示値の比
- ・硝酸銀滴定法 試料量、ニトロベンゼンの使用
- ・チオシアン酸水銀( )吸光光度法
  - ・空試験と試料の指示値の比
  - ・試料と標準液の最高濃度の指示値の比
- ・使用した水

# 室内測定精度に関する解析 (HCl)

外れ値等棄却後の解析

C V ( % )	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 2未満	306	120	6.00	5.0
2. 2以上 5未満	40	119	9.88	8.3
3. 5以上10未満	7	122	12.9	10.6
4. 10以上	0	-	-	-

注) 偏り (平均値の差) の違いは認められないが、精度の違いは以下の水準間に認められる (両側危険率 5%)。

精度 : 1と2、1と3

# 分析方法別の解析 (HCl)

外れ値等棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. イオンクロマトグラフ法	247	120	6.31	5.3
2. 硝酸銀滴定法	47	118	8.12	6.9
3. イオン電極法	1	119	-	-
4. チオシアン酸水銀 ( ) 吸光光度法	54	121	7.13	5.9
5. その他 硝酸銀滴定法 *	4	124	5.33	4.3

注1) \* : JIS K 0107 (排ガス中の塩化水素分析方法) の硝酸銀滴定法と異なる方法

注2) 偏り (平均値の差) の違いは認められないが、精度の違いは

以下の水準間に認められる (両側危険率 5%)。

精度 : 1と2

# 希釈倍率に関する解析 (イオンクロマトグラフ法 HCl)

希釈倍率	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 5未満	11	119	4.53	3.8
2. 5～10	26	123	5.68	4.6
3. 10～25	120	120	5.66	4.7
4. 25～50	12	120	3.46	2.9
5. 50～100	32	118	7.94	6.8
6. 100以上	45	120	7.51	6.3

注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる  
(両側危険率 5%)。

平均値 : 2と3、2と5、3と5

精度 : 3と5、3と6、4と5、4と6、5と6

# 代表的な分析実施上の留意点等 (HCl)

## イオンクロマトグラフ法

- ・ 汚染に注意  
希釈操作の際汚染に注意、実験器具類の汚染に留意  
器具や手からの汚染に注意
- ・ 試料の中和  
試料がアルカリ性であったため中和して分析  
試料がアルカリ性であることによる影響に留意
- ・ 試料の希釈  
検量線の濃度範囲と試料の希釈倍率に留意

## 硝酸銀滴定法

- ・ 滴定の終点  
色調の変化が判別しにくかったので苦慮  
ニトロベンゼンを使用

# 代表的な分析実施上の留意点等 (HCl)

チオシアン酸水銀( )吸光光度法

- ・ 試料量

希釈してから採った

濃度が高いため試料量に留意

# 分析方法別回答数 (F)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					
		n	3	ND等	Grubbs		計
					小 さ な 値	大 き な 値	
1. リンタンアリザ リンコブ レキソ吸光光度法	185	1	0	0	2	7	10
2. イオン電極法	11	0	0	0	0	0	0
3. イオンクロマトグラフ法	90	0	0	0	1	7	8
4. その他 オートアラザイ等 *	3	0	0	0	0	0	0
合計	289	1	0	0	3	14	18

(注) \* : 原理的には、リンタンアリザ リンコブ レキソ吸光光度法と同じ方法である。

# 分析フロー (F)

## (1) ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法

試料 適量 (中和する)

ランタンアリザリンコンプレキソン溶液 20ml

水

50mlとする

振り混ぜ

放置 1時間

吸光度測定 620nm付近

# 分析フロー (F)

## (2) イオン電極法

試料 適量

0.1mol/l塩酸

pH 5~6とする

水

一定量とする

50mlとる ビーカー

イオン強度調整用緩衝液 40ml

電位を測定

# 分析フロー (F)

## (3) イオンクロマトグラフ法

試料 (注)

(試料の希釈)

ICへの注入 適量 (10 ~ 250  $\mu$ l)

定量 (ふっ化物イオン)

(注) 試料は水酸化ナトリウム溶液 (0.1mol/l) であり、注意する。また、JIS K 0105にはイオンクロマトグラフ法が規定されていないため、JIS K 0107 (排ガス中の塩化水素分析方法) のイオンクロマトグラフ法を参考として測定する。

# 外れ値の原因(F)

## ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法

- ・高値側に外れたもの 7件
  - 試料採取量の間違い 1件
  - 計算式を間違えたもの 1件
  - 分析方法に原因があると考えられるもの 5件
    - このうち3件は試料の発色操作時にpH調整を行っていない  
(試料にはNaOHが0.1 mol/L含まれている)
    - 他の2件は検量線作成に用いた標準液の濃度範囲の外側で  
試料の定量を行っている
- ・低値側に外れたもの 2件
  - 試料採取量のとりに間違い 1件
  - 分析方法に原因があると考えられるもの 1件  
(原因は不明)

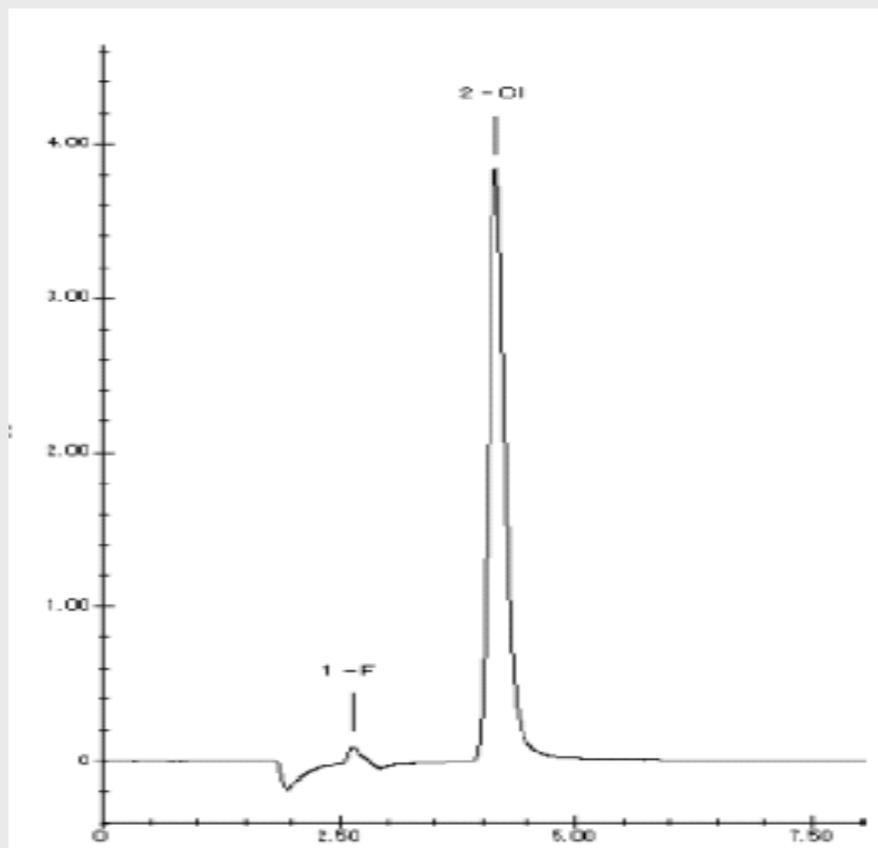
# 外れ値の原因(F)

## イオンクロマトグラフ法

- ・高値側に外れたもの 7件
  - 5件は、ふっ素イオンのピークとウォーターディップとの分離が不十分なため、ベースラインの取り方による誤差が大きくなっていることが原因と考えられるもの
  - 2件は、検量線作成に用いた標準液の濃度範囲の外側で、試料の定量を行っていることが原因と考えられるもの
- ・低値側に外れたもの 1件
  - 装置インクジェクターからの汚染が原因と考えられるが、不明

# 外れ値の原因(F)

イオンクロマトグラフ法

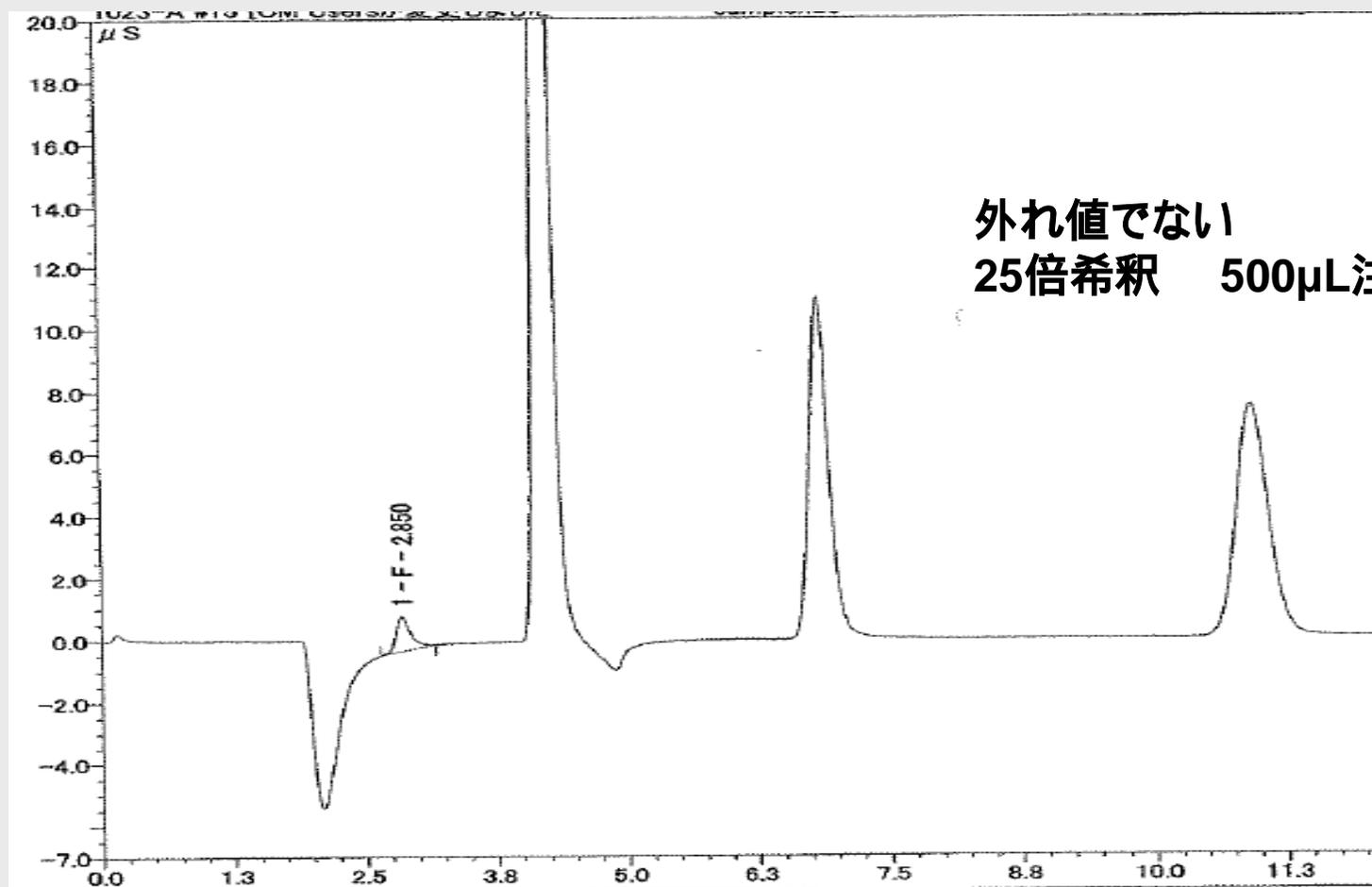


外れ値(大きい値)  
25倍希釈 50 $\mu$ L注入

ふっ素イオンのピークとウォーターディップ  
の影響がありそうな例

# 外れ値の原因(F)

イオンクロマトグラフ法

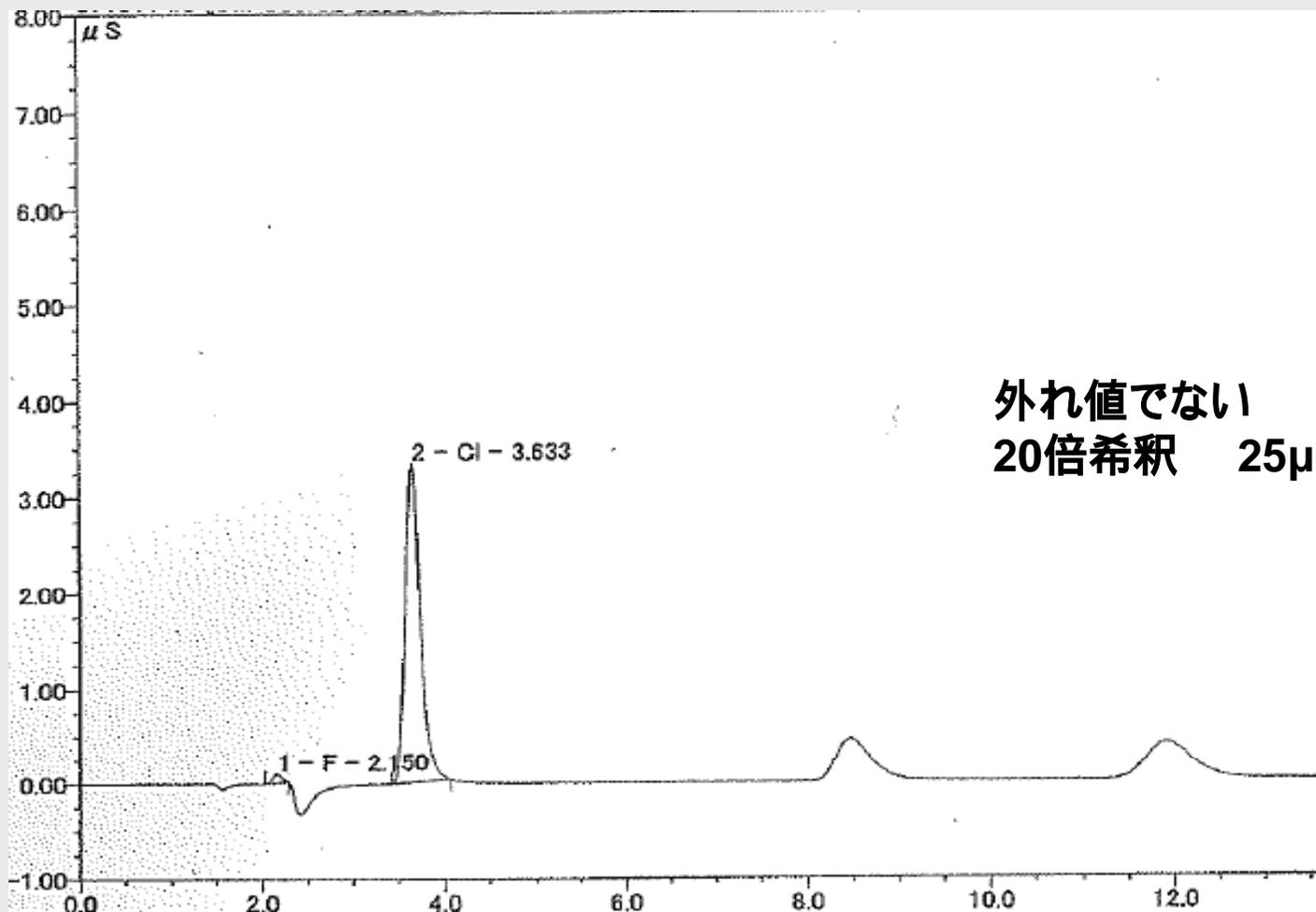


外れ値でない  
25倍希釈 500 $\mu\text{L}$ 注入

ふっ素イオンのピークとウォーターディップ  
の影響がありそうな例

# 外れ値の原因(F)

イオンクロマトグラフ法

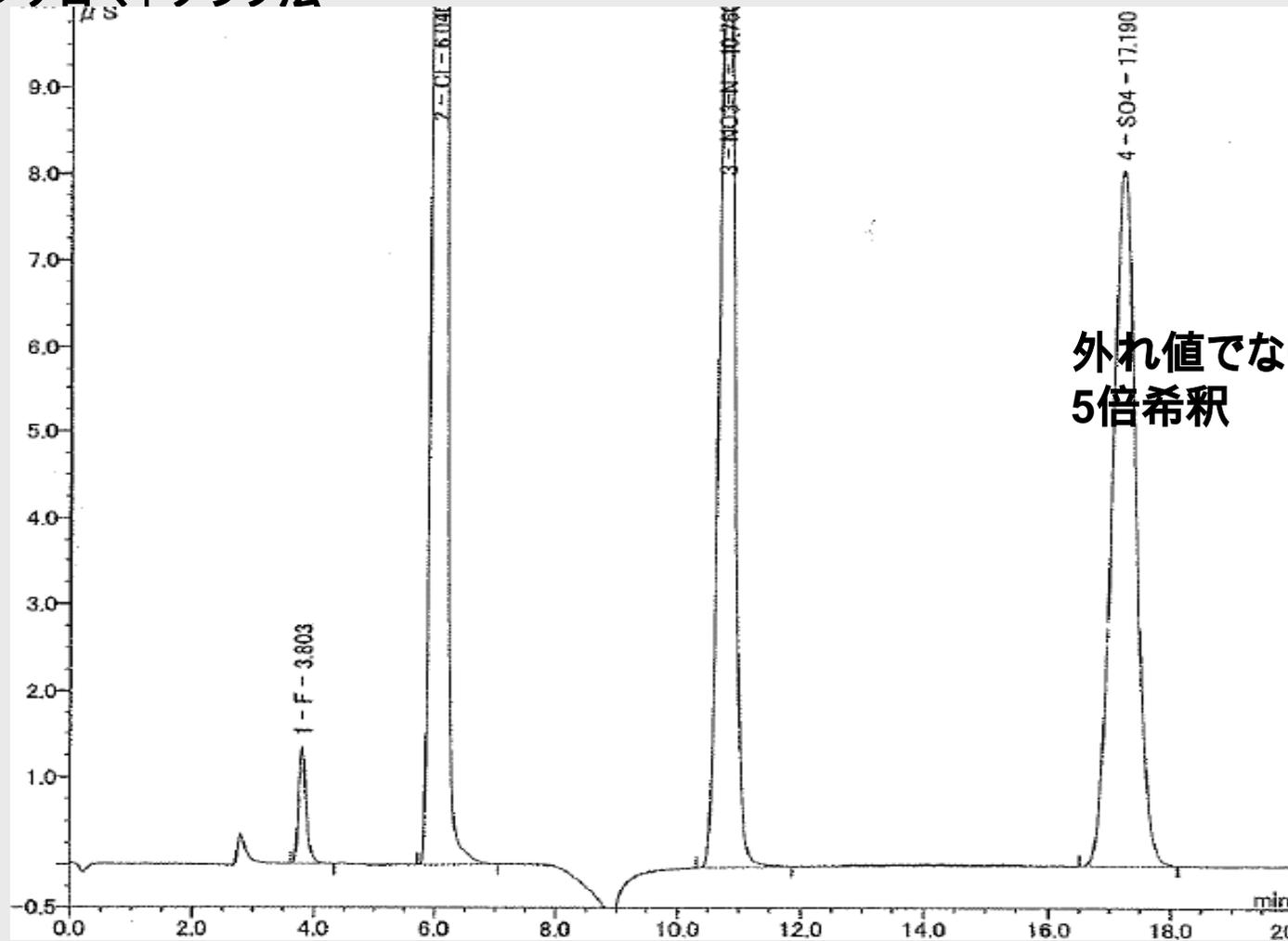


外れ値でない  
20倍希釈 25 $\mu\text{L}$ 注入

ふっ素イオンのピークとウォーターディップ  
の影響がありそうな例

# 外れ値の原因(F)

イオンクロマトグラフ法

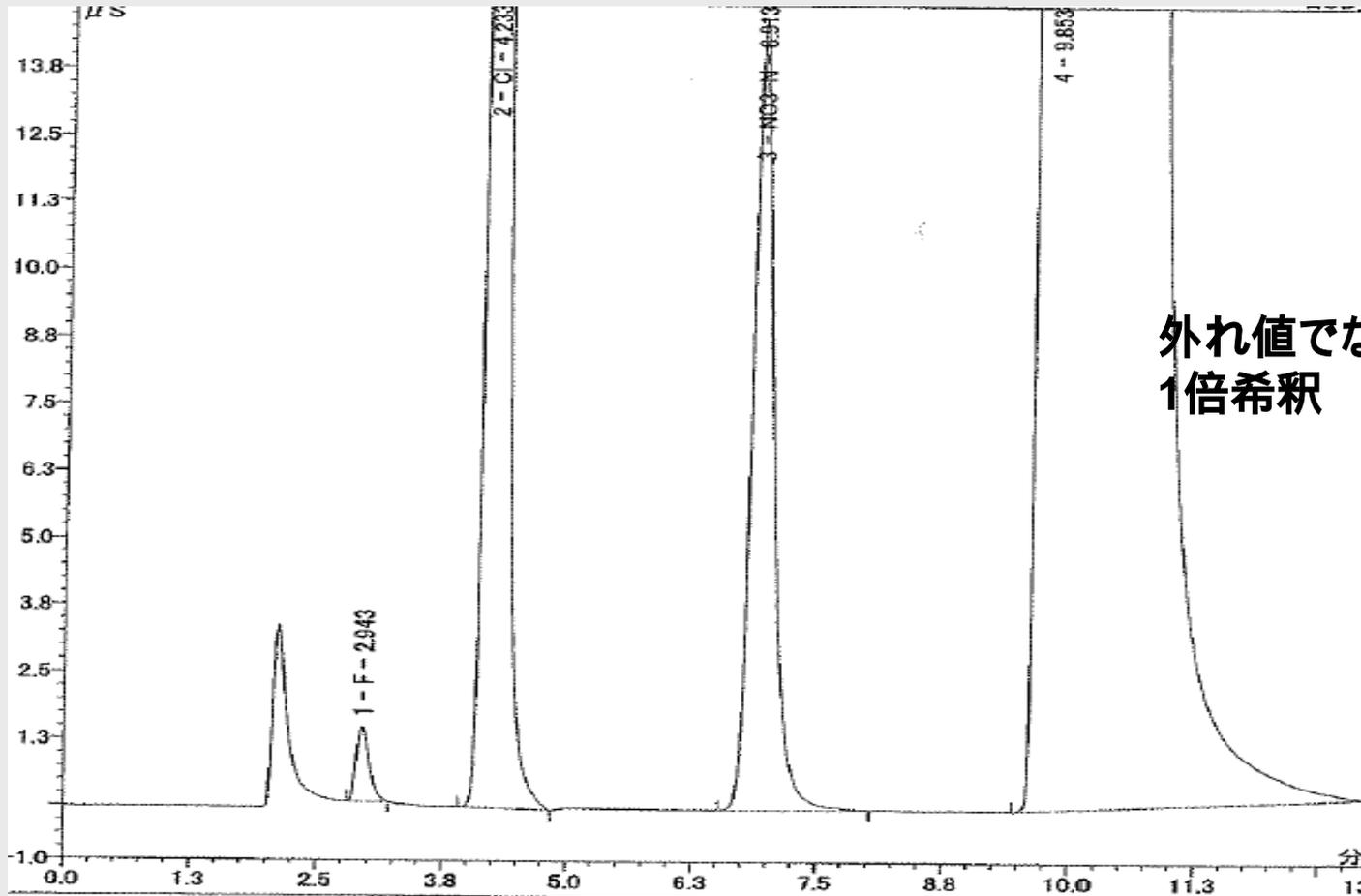


外れ値でない  
5倍希釈 25μL注入

ウォーターディップの影響のない例

# 外れ値の原因(F)

イオンクロマトグラフ法



外れ値でない  
1倍希釈 25μL注入

ウォーターディップの影響のない例

# 要因別の解析(F)

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*
- ・ランタンアリガリンコンプレキソン吸光光度法  
試料量、空試験と試料の指示値の比  
*試料と標準液の最高濃度の指示値の比*
- ・イオンクロマトグラフ法  
希釈倍率、装置の方式  
空試験と試料の指示値の比  
*試料と標準液の最高濃度の指示値の比*
- ・使用した水の種類

# 室内測定精度に関する解析 (F)

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	208	1.70	0.156	9.2
2. 2以上 5未満	50	1.66	0.180	10.9
3. 5以上10未満	10	1.58	0.189	12.0
4. 10以上	2	1.55	-	-

注) 偏り (平均値の差) の違いは認められないが、精度の違いは以下の水準間に認められる (両側危険率 5%)。

精度 : 1と3

# 分析方法別の解析(F)

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.ランタンアリザ リンコフ レキソ吸光光度法	174	1.66	0.146	8.8
2.イオン電極法	11	1.73	0.252	14.5
3.イオンクロマトグラフ法	82	1.72	0.186	10.8
4.その他 オートアナライザ等 *	3	1.75	0.0444	2.5

注1) \* : 原理的には、ランタンアリザ リンコフ レキソ吸光光度法と同じ方法である。

注2) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる

(両側危険率5%)。

平均値 : 1と3

精度 : 1と2、1と3

# 試料と標準液の最高濃度の指示値に関する解析(吸光光度法 F)

外れ値等を棄却後の解析

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 0.25未満	21	1.62	0.206	12.7
2. 0.25以上0.50未満	67	1.65	0.128	7.8
3. 0.50以上0.75未満	56	1.67	0.152	9.1
4. 0.75以上1.0 未満	28	1.72	0.117	6.8
5. 1.0 以上1.25未満	1	1.57	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	1	1.68	-	-
7. 1.5 以上	0	-	-	-

注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に認められる  
(両側危険率5%)。

平均値: 1と4、2と4

# 試料と標準液の最高濃度の指示値に関する解析(イオンクロマトグラフ法 F)

外れ値等を棄却後の解析

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 0.25未満	35	1.72	0.240	14.0
2. 0.25以上0.50未満	30	1.71	0.133	7.8
3. 0.50以上0.75未満	8	1.72	0.130	7.6
4. 0.75以上1.0 未満	6	1.71	0.0725	4.3
5. 1.0 以上1.25未満	2	1.84	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	1	1.92	-	-

注) 偏り(平均値の差)の違いは認められないが、精度の違いは以下の水準間に認められる(両側危険率5%)。

精度: 1と2、1と4

# 代表的な分析実施上の留意点等 (F)

## ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法

- ・試料の中和  
試料のpH調整に留意
- ・前処理(濃縮・蒸留)  
蒸留操作を行った
- ・測定  
発色の際の酸濃度(pH)に留意  
アルフッソソを使用  
アルフッソソ溶液は十分に攪拌し、正確に一定量添加

## イオンクロマトグラフ法

- ・ウォーターディップに注意  
溶離液濃度の調整  
ピークの切り方に留意