

平成19年度環境測定分析統一精度管理調査 結果説明会

排ガス試料
(硫黄酸化物、窒素酸化物の分析)

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
ただし、1～5回の併行測定

- ・分析対象項目
硫黄酸化物 (SO_x)
窒素酸化物 (NO_x)

- ・共通試料1
模擬排ガス試料

窒素ベースのガス試料
内容量1Lのスプレー缶に約7L充填(0.73MPa以上)

硫黄酸化物 SO₂を添加(SO₂ として350ppm)
感度の良くない分析方法での定量下限値程度(300ppmレベル)を想定

窒素酸化物 NOを添加(NOとして210ppm)
排出基準値程度(200ppmレベル)を想定

他に、二酸化炭素(CO₂として1%程度)、
試料ガスの安定性を考慮して、
通常排ガスに含まれる酸素(空気)や一酸化炭素等は含めていない

分析方法(推奨方法)

硫黄酸化物(SO_x)

「JIS K 0103(排ガス中の硫黄酸化物分析方法)」

窒素酸化物(NO_x)

「JIS K 0104(排ガス中の窒素酸化物分析方法)」

共通試料2(排ガス試料)に関する分析方法の概要

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

(注) ○ : JIS K 0103又はJIS K 0104に定める方法

回答数等

外れ値等により棄却した回答数（模擬排ガス試料）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		N D 等	Grubbs	計	
硫黄酸化物	226	0	5	5	2.2(2.2)
窒素酸化物	182	1	19	20	11.0(10.4)

（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（模擬排ガス試料）

分析項目	Grubbsの検定		（参考）
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
硫黄酸化物	28.5	460	244
窒素酸化物	132	245	188

（注）単位は「ppm（vol ppm）」である。

室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等（模擬排ガス試料）

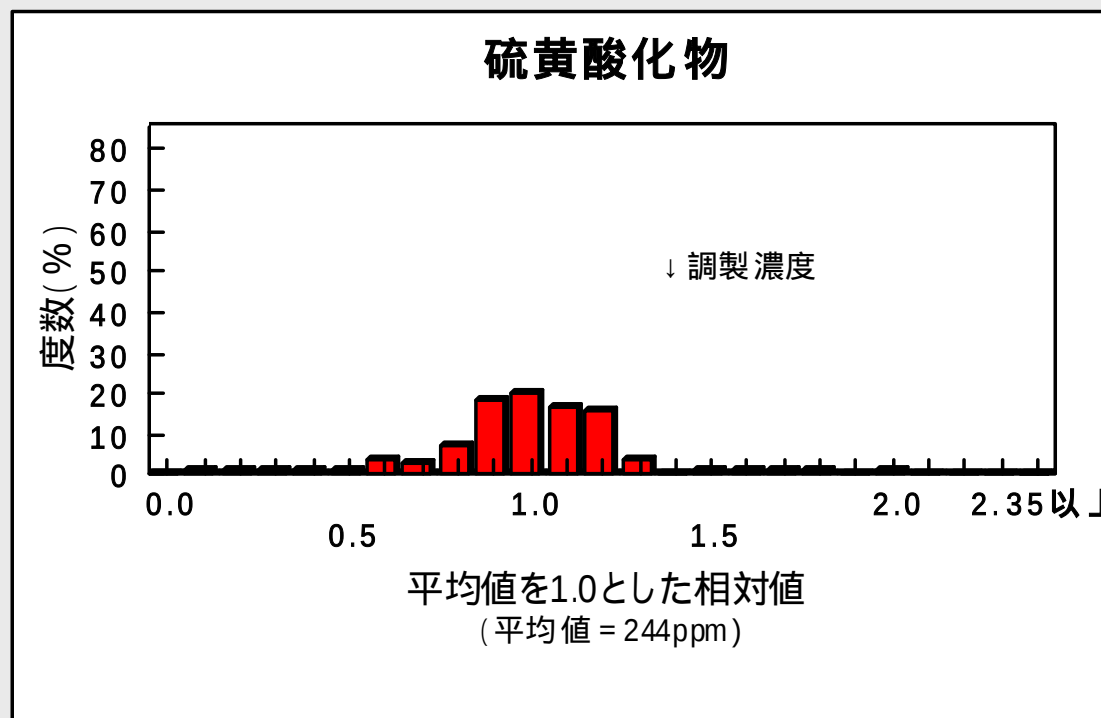
分析項目	棄却 *	回答数	平均値 (ppm)	室間精度		最小値 (ppm)	最大値 (ppm)	中央値 (ppm)	調製濃度 (設定値) (ppm)
				S.D. (ppm)	CV %				
硫黄酸化物	前	226	246	74.5	30.3	9.91	516	246	350
	後	221	244	65.5	26.8	30.0	452	246	
窒素酸化物	前	181	181	56.0	31.0	2.35	577	189	210
	後	162	188	16.0	8.5	136	230	191	

（注）*：「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

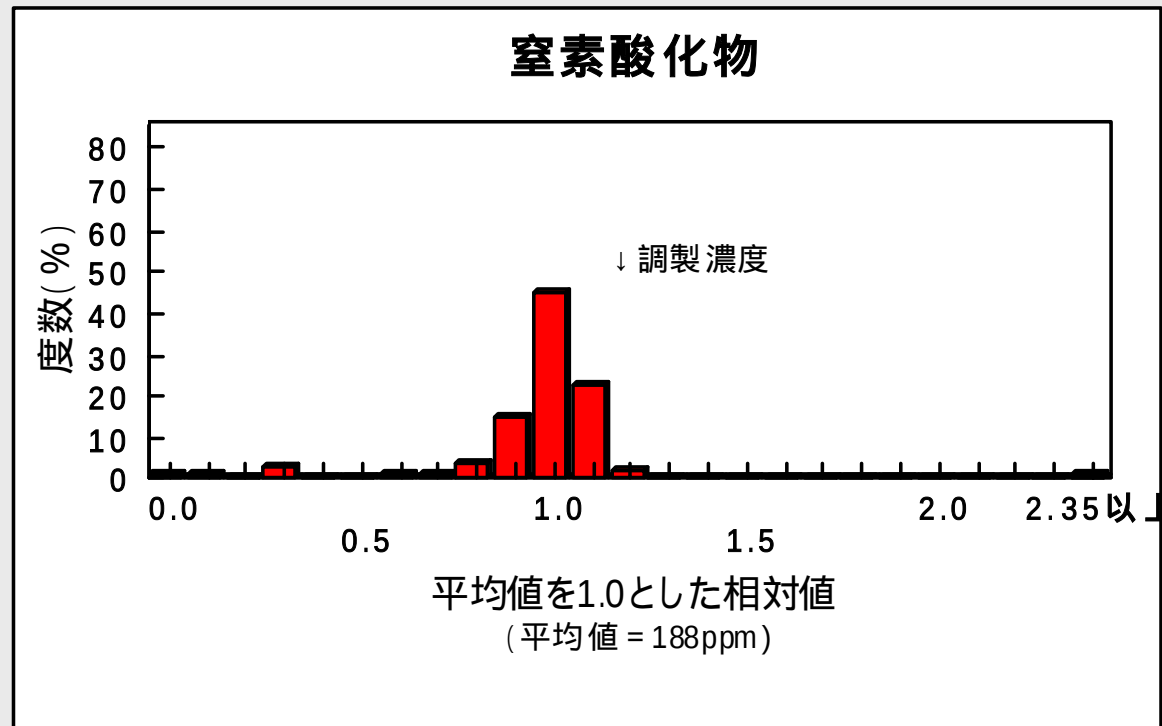
硫黄酸化物

外れ値を除くと、回答数221、平均値244ppm、室間精度(CV)26.8%であり、平均値は調製濃度(350ppm)よりも小さく、ばらつきも大きかった。その原因は、容器への硫黄酸化物の吸着による経時変化(濃度低下)と考えられる。

ヒストグラム (SOx)



ヒストグラム (NOx)



分析方法別回答数 (SOx)

分析方法別回答数 (SOx)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		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	177	0	2	1	3
2. 沈殿滴定法 (アルセナゾ 法)	14	0	0	0	0
3. 沈殿滴定法 (トリン法)	0	0	0	0	0
4. 比濁法 (光散乱法)	31	0	0	1	1
5. 中和滴定法	2	0	0	1	0
6. その他 定電位電解法 *	2	0	0	0	0
合計	226	0	2	3	5

(注) * : 定電位電解法は、JIS B 7981に規定されている。

分析フロー (SOx)

(1) 沈殿滴定法 (アルセナゾ 法)

・ 分析用試料溶液の調製

プッシュ缶

↓ ← ノズル

試料ガスをテドラーバッグに移す

| ← ポンプで吸引

↓ ← ガスメーターで分取量を読む (約1リットル)

SOxを吸収液 (過酸化水素水) に吸収

↓ ← 水

250mlとする

・ 硫酸イオンの測定

分析用試料溶液 適量 (通常 10ml)

| ← 2-プロパノール 40ml

| ← 酢酸 1ml

↓ ← アルセナゾ 溶液 4 ~ 6滴

滴定 5mmol/l 酢酸バリウム溶液、マイクロビュレット
(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

- ・ 分析用試料溶液の調製

沈殿滴定法 (アルセナゾ 法) と同様。

- ・ 硫酸イオンの測定

試料



(試料の希釈)



I C 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)

- ・ 分析用試料溶液の調製

沈殿滴定法 (アルセナゾ 法) と同様。

- ・ 硫酸イオンの測定

試料 適量

| ← 2-プロパノール 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

- ・ 分析用試料溶液の調製

沈殿滴定法（アルセナゾ 法）と同様。

- ・ 硫酸イオンの測定

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)

・ 分析用試料溶液の調製

沈殿滴定法 (アルセナゾ 法) と同様。

・ 硫酸イオンの測定

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 0.3g

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)

濃度低下に関する解析・対応 (SOx)

調査結果の解析

- ・スプレー缶への試料ガス分注から参加機関での分析開始までの日数
- ・スプレー缶への試料ガス分注から参加機関での分析終了までの日数
- ・分析に要した日数

検証試験(調査後に行った試験)

- ・経時変化(濃度低下)の検証試験

参考(その他の対応)

- ・外れ値等に関するアンケート調査を行っていない
- ・分析結果の一覧表を作成していない
- ・要因別の解析は参考程度としている

試料ガス分注から分析開始までの 日数に関する解析 (SOx)

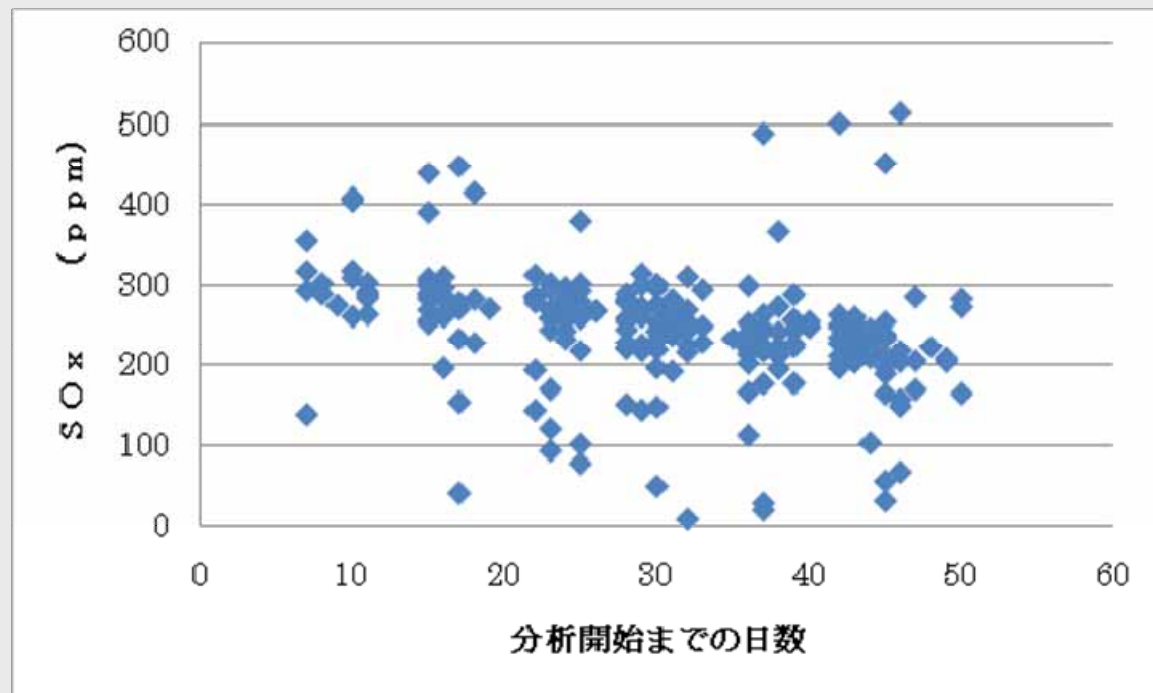
日数	回答 数	平均値 (ppm)	室間精度	
			S.D. (ppm)	CV %
1. 1～9日	7	282	68.0	24.1
2. 10～19日	37	292	75.3	25.8
3. 20～29日	53	248	60.9	24.6
4. 30～39日	65	234	52.7	22.6
5. 40～49日	56	217	58.7	27.1
6. 50、51日	3	241	65.8	27.3

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 : 1と4、1と5、2と4、

精度 : 2と4



試料ガス分注から分析終了までの 日数に関する解析 (SOx)

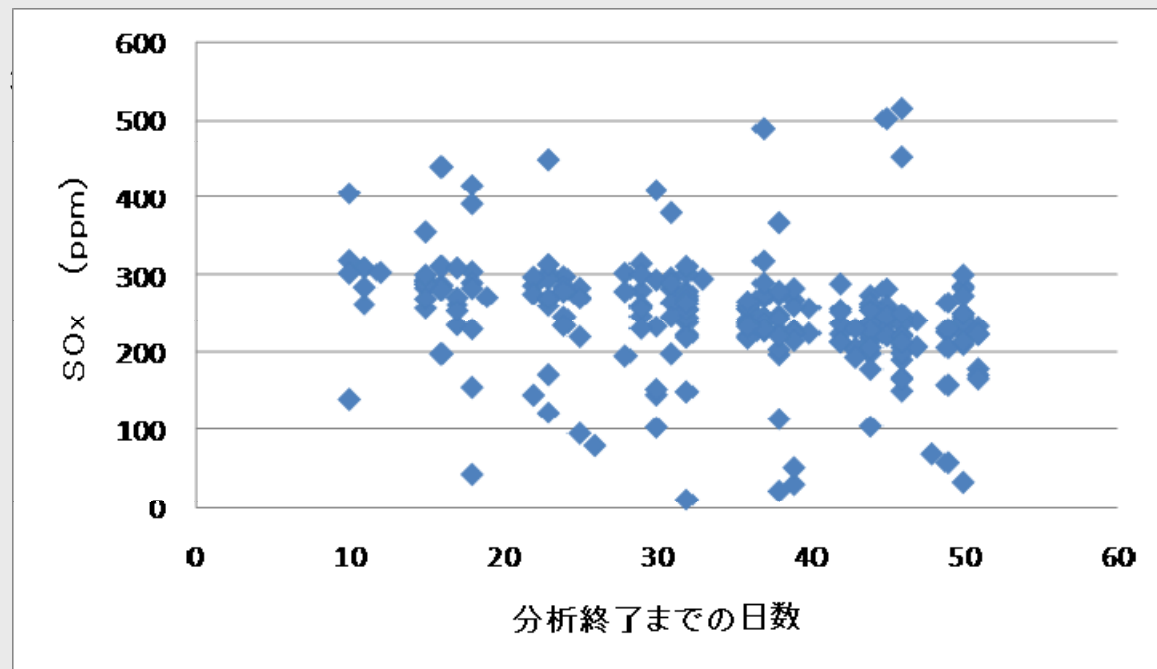
日数	回答 数	平均値 (ppm)	室間精度	
			S.D. (ppm)	CV %
1. 1～9日	0	-	-	-
2. 10～19日	36	283	73.6	26.0
3. 20～29日	37	257	67.5	26.2
4. 30～39日	65	243	63.6	26.2
5. 40～49日	64	223	51.9	23.3
6. 50、51日	19	223	59.4	26.6

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4、2と5、2と6、

精度 : 2と5



分析に要した日数に関する解析 (SOx)

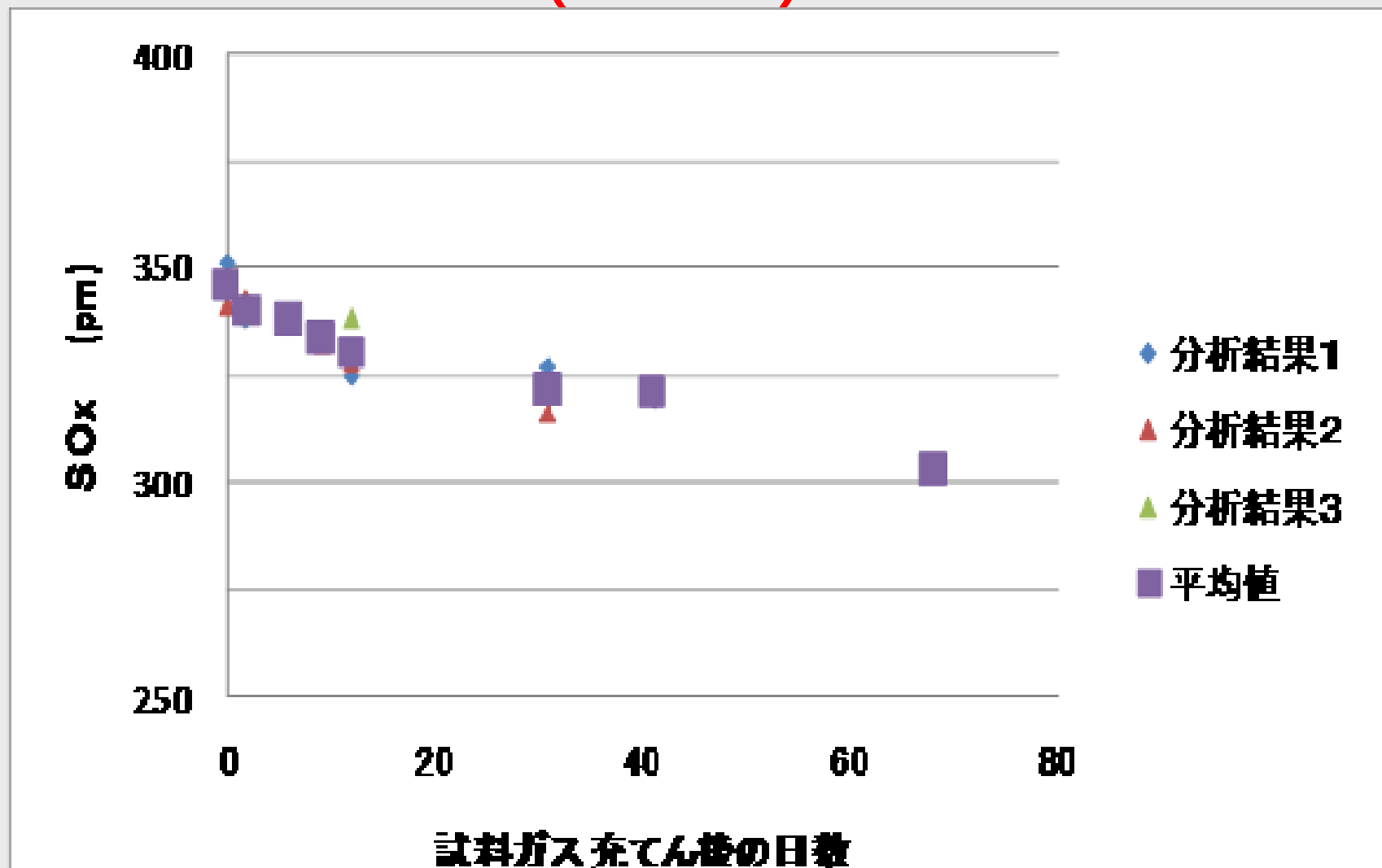
日数	回答 数	平均値 (ppm)	室間精度	
			S.D. (ppm)	CV %
1. 1日	11	247	40.2	16.3
2. 2～5日	33	244	53.4	21.9
3. 6～10日	30	228	61.5	27.0
4. 11日以上	147	247	70.1	28.3

注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間に認められない (両側危険率 5 %)。

経時変化(濃度低下)の検証試験 (SOx)

試料ガス充て ん後の経過日	分析結果 (ppm)			平均値 (ppm)	試料間精度		備考
	1	2	3		S.D.	CV%	
(調製目標)	(350)			-	-	-	
0(調製後)	351	341	324	346	7.07	2.0	平均値等は3回目の 結果を除いて算出
2	338	343	339	340	2.65	0.8	
6	337	338	339	338	1.00	0.3	
9	334	332	335	334	1.53	0.5	
12	325	328	338	330	6.81	2.1	
31	327	316	322	322	5.51	1.7	
41	319	321	323	321	2.00	0.6	
68	304	302	303	303	1.00	0.3	

経時変化(濃度低下)の検証試験 (SOx)



経時変化(濃度低下) (SOx)

調査結果(参加機関の結果)

調製濃度350ppm、平均値は244ppm、室間精度CV26.8%

検証試験の結果

60日程度での濃度低下は、350ppmから300ppm程度

調査における分析結果の平均値は244ppmであり、検証試験の低下は小さかった

上記で濃度低下の程度が異なった原因(想定されるもの) → **次ページ以降**に示す

- ・分析方法
- ・保管方法(温度等)
- ・その他

経時変化(濃度低下) (SOx)

・分析方法

参加機関での分析方法

硫黄酸化物を溶液(吸収液)に吸収させて測定する方法(定電位電解法を除く)

イオンクロマトグラフ法

比濁法(光散乱法)

沈殿滴定法(アルセナゾ 法)

等

検証試験での分析方法

ガスの状態で測定する方法

ガスクロマトグラフ法(TCD)

溶液吸収の方法では、酸化や吸収が不十分のために低値となる分析結果も含まれていると考えられる

分析方法別の回答数、解析 (SOx)

分析方法に関する解析 (SOx)

(外れ値等を棄却後の解析)

分析方法	回答 数	平均値 (ppm)	室間精度	
			S.D. (ppm)	CV %
1. イオンクロマトグラフ法	174	239	68.2	28.5
2. 沈殿滴定法 (アルセナゾ 法)	14	274	53.4	19.5
3. 沈殿滴定法 (トリン法)	0	-	-	-
4. 比濁法 (光散乱法)	30	260	51.4	19.8
5. 中和滴定法	1	279		

(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間に認められない (両側危険率 5 %)。

経時変化(濃度低下) (SOx)

・保管方法(温度等)

濃度低下はアルミニウム製のスプレー缶内での吸着等と考えられる。
吸着は一般に温度が 高い方が吸着しやすいと言われている。

(ガス製造メーカーでの経験から)

気温や缶の保管方法等により濃度低下の程度は異なってくる可能性が考えられる

(本調査は9～10月と比較的気温も高い時期

検証試験が12～2月と比較的気温の低い時期

保管方法がどちらも室温とすれば、

検証結果よりも調査時の濃度低下が大きい可能性が考えられる)

経時変化(濃度低下) (SOx)

・その他

アルミニウム缶内の表面

ばらつきはないと考えられる(吸着等では表面のばらつきのないことが重要)

使用した缶はすべて同一メーカーのもの

これまでのガス試料の製造経験内面はいずれの缶も概略同じ

目視では内面は良好

缶内でのガス成分の化学変化

硫黄酸化物の変化はないと考えられる(SO_2 として添加)

共存している窒素酸化物での確認から類推

同じ缶内のガス試料について、窒素酸化物と一酸化窒素を測定

窒素酸化物と一酸化窒素の濃度は変わりなく、

窒素酸化物のほとんどが一酸化窒素(調製に用いたガス成分)であった

分析結果から自己技術レベルの 把握例 (SOx)

経時変化(濃度低下)があったため、
分析開始日又は分析終了日で区分したときの統計量(平均値、室間精度
等)と比較できる、と考えられないか

例えば、以下の区分(日数区分)とする

統計量算出のための分析開始又は終了までの日数の区分

区分	分析開始日又は終了日	分注からの日数
1	9月 3日(月) ~ 9月23日(日)	0 ~ 19
2	9月23日(月) ~ 10月 7日(日)	20 ~ 33
3	10月 8日(月) ~ 10月21日(日)	34 ~ 57 (最大は51)

分析結果から自己技術レベルの 把握例 (SOx)

分析開始日に関する解析

外れ値棄却後の平均値及び精度等

日数 区分	棄 却	回 答 数	平均値 (ppm)	室間精度		最小値 (ppm)	最大値 (ppm)	中央値 (ppm)
				S.D. (ppm)	CV %			
1	前	44	290	73.5	25.3	42.7	449	289
	後	43	296	63.6	21.5	140	449	289
2	前	82	244	63.0	25.9	9.91	380	260
	後	80	249	53.7	21.6	79.3	380	260
3	前	100	228	76.2	33.5	21.4	516	228
	後	88	227	29.4	12.9	150	301	227

分析結果から自己技術レベルの把握例 (SOx)

分析終了日に関する解析

外れ値棄却前後の平均値及び精度等

日数 区分	棄 却	回 答 数	平均値 (ppm)	室間精度		最小値 (ppm)	最大値 (ppm)	中央値 (ppm)
				S.D. (ppm)	CV %			
1	前	36	283	73.6	26.0	42.7	440	288
	後	35	290	61.9	21.3	140	440	289
2	前	65	252	73.0	28.9	9.91	449	269
	後	64	256	66.8	26.1	79.3	449	267
3	前	125	231	71.9	21.4	21.4	516	232
	後	112	233	31.3	13.4	150	318	234

代表的な分析実施上の留意点等 (SOx)

- ・試料溶液の調製の際、リークに注意
- ・汚染に注意
- ・十分な試料量を希望

分析方法別回答数 (NOx)

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 D 等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. Zn-NEDA法	23	0	4	0	4
2. NEDA法	5	0	0	0	0
3. イオンクロマトグラフ法	97	0	8	3	11
4. PDS法	49	1	3	0	4
5. その他 定電位電解法 *	2	0	0	0	0
6. 化学発光法	3	0	1	0	1
7. 連続分析法	2	0	0	0	0
合計	182	1	16	3	20

(注) * : 定電位電解法は、JIS B 7981に規定されている。

分析フロー (NOx)

(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)

・分析用試料溶液の調製

(真空フラスコ法又は注射筒法)

試料ガス

↓ ← オゾン

一酸化窒素を酸化する

↓ ← 吸収液

吸収液に吸収する (硝酸イオンとして)

・硝酸イオンの測定

分析用試料液 全量、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 付近

分析フロー (NOx)

(2) ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (NEDA法)

・ 分析用試料溶液の調製

(真空フラスコ法又は注射筒法)

試料ガス

↓ ← アルカリ性吸収液

吸収液に吸収する (亜硝酸イオンとして)

↓

一定量 (例えば 100ml) とする

・ 亜硝酸イオンの測定

分析用試料液 適量、100ml 全量フラスコ

| ← スルファニルアミド塩酸溶液 10ml

| ← ナフチルエチレンジアミン溶液 5ml

↓ ← 水

100ml とする

↓

放置 約 15 分間

↓

吸光度測定 545nm 付近

分析フロー (NOx)

(3) イオンクロマトグラフ法

・分析用試料溶液の調製

(真空フラスコ法又は注射筒法)

試料ガス

↓ ← オゾン又は酸素

— 酸化室素を酸化する

↓ ← 吸収液

吸収液に吸収する (硝酸イオンとして)

↓

— 定量 (例えば 100ml) とする

・硝酸イオン (及び亜硝酸イオン) の測定

分析用試料液

↓

(試料の希釈)

↓

I C への注入 適量 (10 ~ 250 μ l)

↓

定量 (硝酸イオン (及び亜硝酸イオン))

分析フロー (NOx)

(4) フェノールジスルホン酸吸光光度法

(PDS法)

・ 分析用試料溶液の調製

(真空フラスコ法又は注射筒法)

試料ガス

↓ ← オゾン又は酸素

一酸化窒素を酸化する

↓ ← 吸収液

吸収液に吸収する (硝酸イオンとして)

・ 硝酸イオンの測定

分析用試料液全量、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 2ml

↓

← 水 1ml

↓

← 硫酸 4滴

加熱 水浴 3分間

↓

← 水 10ml

↓

← アンモニア水 (又は水酸化ナトリウム溶液) 15ml

ろ過

↓

(蒸発皿を水で洗浄し、ろ過を繰り返す)

ろ液を 100ml とする

↓

吸光度測定 400nm付近

外れ値の原因 (NOx)

- ・計算・報告のミスのもの 6件
- ・試料ガス採取に問題(リーク等)があったもの 6件
- ・試料ガス採取での酸化不十分 5件

ただし、試料ガスのリークや酸化不十分は、アンケートでの原因であり、
確認できたものではない
→他に明確な原因が見あたらないのでそのように推定している

要因別の解析 (NOx)

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*
- ・試料溶液の調製方法 (酸化方法)
- ・Zn-NEDA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
- ・PDS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

分析方法別の解析 (NOx)

外れ値等を棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (ppm)	室間精度	
			S.D. (ppm)	CV %
1. Zn-NEDA法	19	182	17.4	9.5
2. NEDA法	5	188	7.93	4.2
3. イオンクロマトグラフ法	86	190	14.4	7.6
4. PDS法	46	185	18.4	9.9
5. その他 定電位電解法 *	2	200	-	-
6. 化学発光法	2	195	-	-
7. 連続分析法	2	192	-	-

注1) * : 定電位電解法は、JIS B 7981に規定されている。

注2) 精度の違いは認められないが、偏り (平均値の差) は以下の水準間に認められる (両側危険率 5 %)。

平均値 : 1と3

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 NOx)

硝酸イオンに関する試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析 (NOx)

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答 数	平均値 (ppm)	室間精度	
			S.D. (ppm)	CV %
1. 0.25未満	23	188	20.2	10.8
2. 0.25以上0.50未満	33	191	13.1	6.8
3. 0.50以上0.75未満	17	194	8.84	4.6
4. 0.75以上1.0 未満	5	192	7.86	4.1
5. 1.0 以上1.25未満	0	-	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	1	186	-	-

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、4と5

代表的な分析実施上の留意点等 (NO_x)

- ・試料溶液の調製の際、リークに注意
- ・汚染に注意
- ・十分な試料量を希望