

平成23年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

排水試料
(一般項目の分析)

平成24年7月12日 東京
平成24年7月18日 大阪
平成24年7月25日 福岡

調査対象

- 基本精度管理調査
3 回の併行測定
- 分析対象項目
C O D
B O D
ふっ素
T O C

試料

- 共通試料 1
模擬排水試料

- 試料調製

- 調製濃度

水溶液：D(+)	グルコース	$C_6H_{12}O_6$	360mg/L
	グリシン	$H_5NC_2O_2$	54mg/L
	ふっ化ナトリウム	NaF	22mg/L
	硝酸カリウム	KNO_3	180mg/L
	燐酸二水素カリウム	KH_2PO_4	33mg/L
	塩化ナトリウム	NaCl	3000mg/L

- 混合・均一化
- 500mLポリエチレン製の瓶に約500mLを入れる

- 配布

- 参加機関へは瓶を各 1 個送付

試料

- 分析試料中の濃度（調製濃度）

COD (225mg/L) : 参加機関の分析結果の平均値
BOD (260mg/L) : 参加機関の分析結果の平均値
ふっ素 9.95 mg/L
TOC 161 mg/L
(全窒素 25 mg/L : 有機体10 mg/L、硝酸体15 mg/L)
(全燐 7.5 mg/L)
(塩化ナトリウム 3000mg/L)

- 濃度レベル

COD、BOD及びふっ素 : 排水基準値程度

(注) 排水基準 「COD」160mg/L(日間平均120mg/L)
「BOD」160mg/L(日間平均120mg/L)
「ふっ素」8mg/L(海域以外)15mg/L(海域)100mg/L

分析方法(推奨方法)

- COD、BOD及びふっ素

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64号)

- TOC

JIS K 0102(工場排水試験方法)に定める方法

(TOCは、「排水基準告示」に規定されていない)

分析方法(推奨方法)

分析方法	COD	BOD (溶存酸素の測定方法)	ふっ素	TOC
滴定法	○	○(よう素滴定法) ○(ミラー変法)		
吸光光度法			○	
伏ノ電極法		○(隔膜電極法)	○	
伏ノRトグラフ法			○	
燃焼酸化-赤外線式TOC分析法				○1
燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法				○1

(注) ○ : 排水基準告示に規定する方法

○1 : JIS K 0102 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

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %
		n≠3	ND等	Grubbs	室内変動	計	
COD	424	0	0	3	0	3	0.7(0.7)
BOD	414	4	0	2	0	6	1.4(0.5)
ふっ素	379	0	0	10	4	14	3.7(3.7)
TOC	276	0	0	14	3	17	6.2(6.2)

(注) 棄却率= (棄却数÷回答数) × 100。

()内は統計的外れ値(Grubbs検定及び室内変動による外れ値)の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値

分析項目	Grubbsの検定		室内変動	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 (%)	外れ値等棄却 後の平均値 (mg/L)
COD	173	277	6.1	225
BOD	92.1	427	17.0	260
ふっ素	7.2	11.6	6.2	9.42
TOC	137	180	3.7	159

室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等

(室間精度等)

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)	中央値 (mg/L)	調製濃度 (設定値) (mg/L)
				S.D. (mg/L)	CV %				
C O D	前	424	225	15.0	6.7	154	318	223	-
	後	421	225	13.6	6.1	182	276	223	
B O D	前	410	261	46.3	17.8	118	482	261	-
	後	408	260	44.0	17.0	118	427	261	
ふっ素	前	379	9.36	1.02	10.9	0.974	12.9	9.48	9.95
	後	365	9.42	0.576	6.1	7.26	11.3	9.48	
T O C	前	276	158	20.1	12.7	1.59	273	158	161
	後	259	159	5.86	3.7	140	180	158	

室内精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等

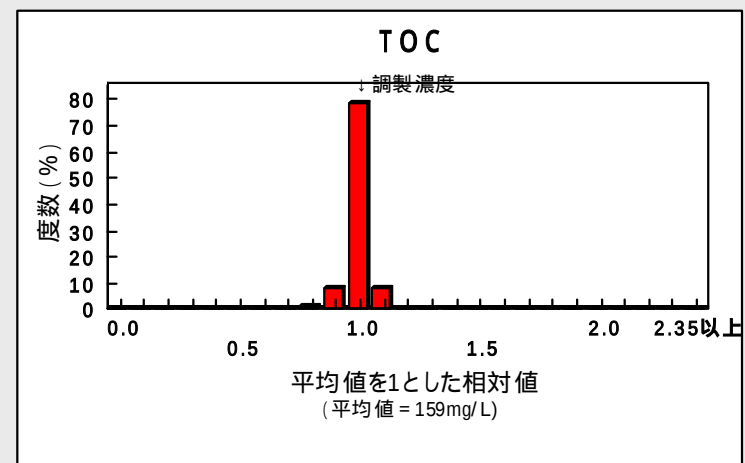
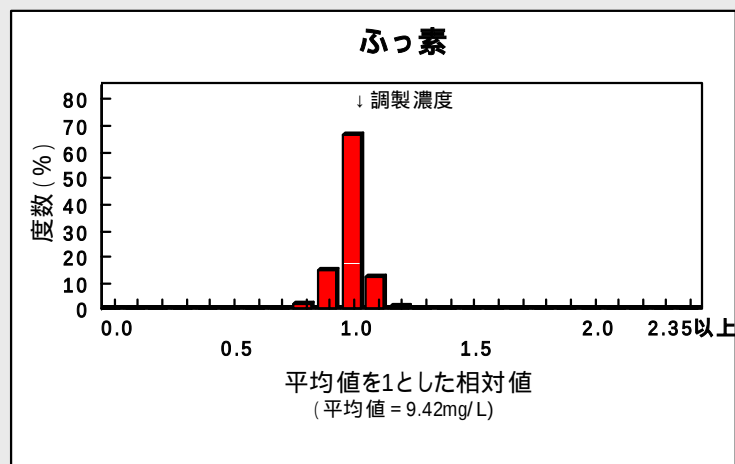
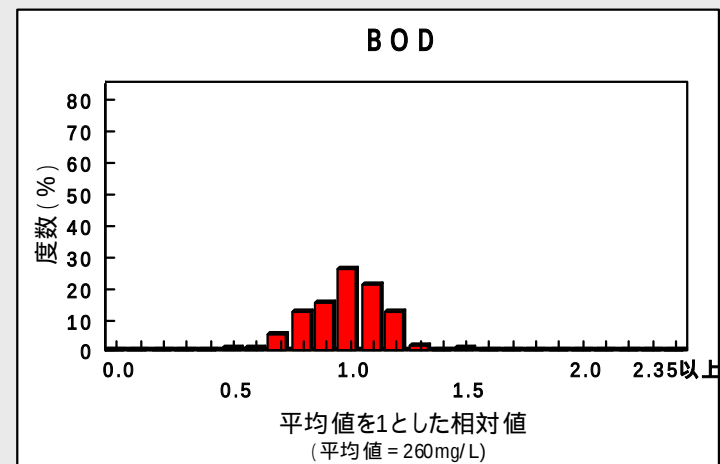
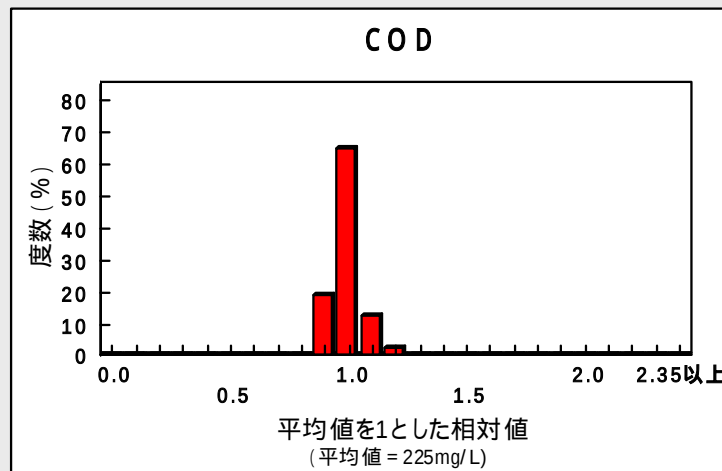
(室内精度)

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. (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値
COD	後	3	421	3.56	1.6	0	5.9	0.7
BOD	後	3	408	12.7	4.9	0	14.4	1.9
ふっ素	後	3	365	0.225	2.4	0	6.0	0.8
TOC	後	3	259	2.26	1.4	0	3.6	0.6

(注1) 「棄却前」には統計的外れ値を含むが、「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) *:分散分析の結果を示している。

ヒストグラム



COD の結果

分析方法別回答数 (COD)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. 滴定法	423	0	0	1	2	0	3
2. その他							
滴定法(自動分析装置)	1	0	0	0	0	0	0
合計	424	0	0	1	2	0	3

分析フロー (COD)

試料の適量

JIS K 0102の17

← 水

100mL とする

← 硝酸銀溶液 (200g/L)

← 硫酸 (1+2) 10mL

← 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液 10mL

振り混ぜ

沸騰水浴 30 分間

← しゅう酸ナトリウム溶液 (12.5mmol/L) 10mL

滴定 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液
わずかに赤い色まで

分析フロー (COD)

CODの算出

$$\text{COD}(\text{mg/L}) = (a - b) \times f \times 1000 \times 0.2 / V$$

- a : 5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の滴定量(mL)
- b : 空試験での5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の滴定量(mL)
- f : 5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液のファクター
- 0.2 : 5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液1mLの酸素相当量
- V : 試料(mL)

外れ値の原因(COD)

外れ値 3回答

- すべて試料量が不適

- 1回答

- 試料量が10mLと多い : 小さい値

- 2回答

- 試料量が2mLと少ない : 大きい値

* 参加機関の平均値が225mg/L・・・試料の分取量4mL程度
滴定値4.5mLとして、 $4.5 \times 1000 \times 0.2 \div 225 = 4(\text{mL})$

外れ値の原因 (COD)

機関	外れ値	試料量 mL	銀の使用		滴定量 mL	
			種類	添加量 mL	試料	空試験
A	小さい値	10	硝酸銀	-	7.90	0.2
B	大きい値	2	200g/L硝酸銀	5	3.59	0.765
C	大きい値	2	溶液	5	3.63	0.45

参加機関の平均値 225mg/L

適切な試料量 4mL程度

(5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の残留量が4.5 ~ 6.5mLとなる試料量)

適切な残留量が4.5 ~ 6.5mL

要因別の解析 (C O D)

外れ値等を棄却後の解析

(分析結果に影響のあった要因の例)

・試料量

・試料の滴定量

・銀の種類

・空試験と試料の滴定量の比

試料量に関する解析(COD)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

試料量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 2未満	1	219	-	-
2. 2~3	6	240	26.9	11.2
3. 3~4	68	238	14.4	6.0
4. 4~5	246	225	9.28	4.1
5. 5~6	85	213	9.42	4.4
6. 6を超える	15	225	24.1	10.7

(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(危険率5%)。

平均値:2と4、2と5、3と4、3と5、3と6、4と5、5と6

精度:2と4、2と5、3と4、3と5、3と6、4と6、5と6

試料の滴定量に関する解析 (COD)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

滴定量 (mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 3.0未満	2	221	-	-
2. 3.0以上4.5未満	61	235	18.0	7.6
3. 4.5以上6.5未満	355	223	11.8	5.3
4. 6.5以上8.0未満	0	-	-	-
5. 8.0以上	1	215	-	-

(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 (危険率 5 %)。

平均値 : 2と3

精度 : 2と3

銀の種類に関する解析(COD)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

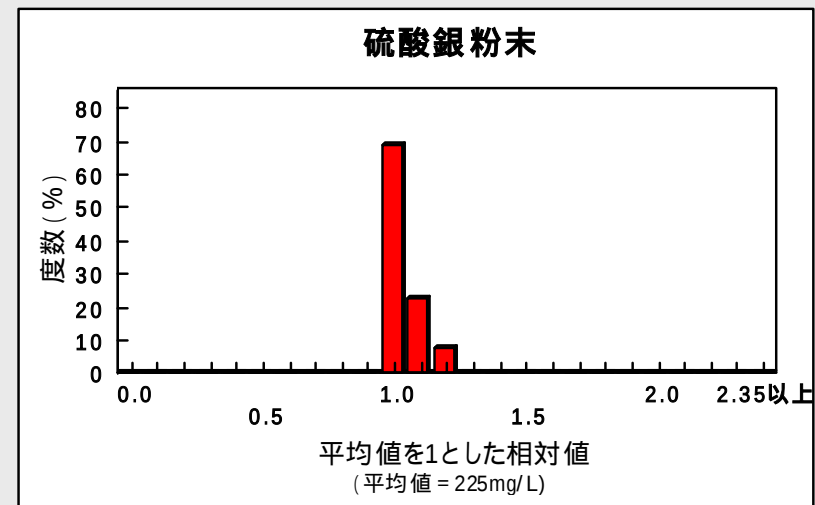
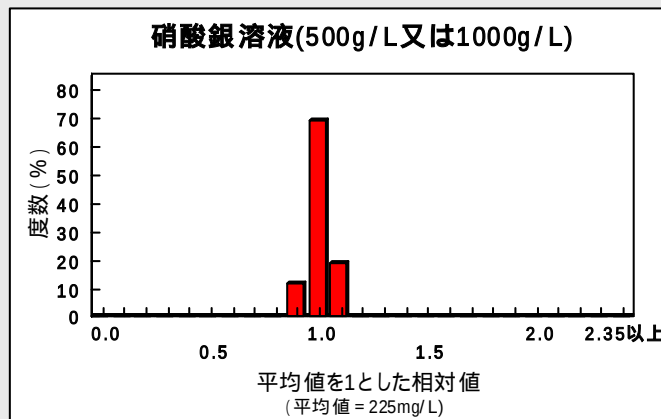
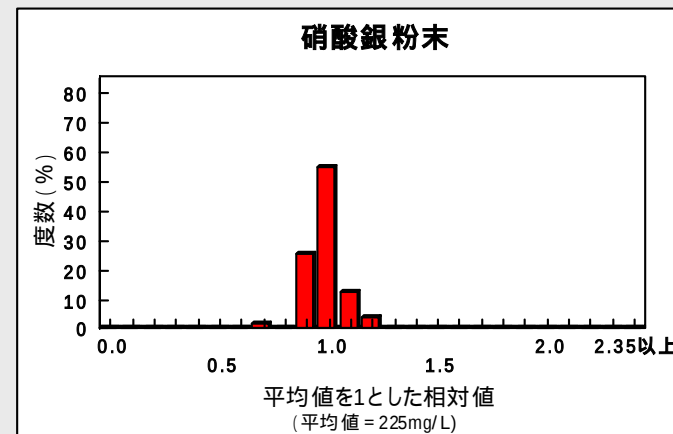
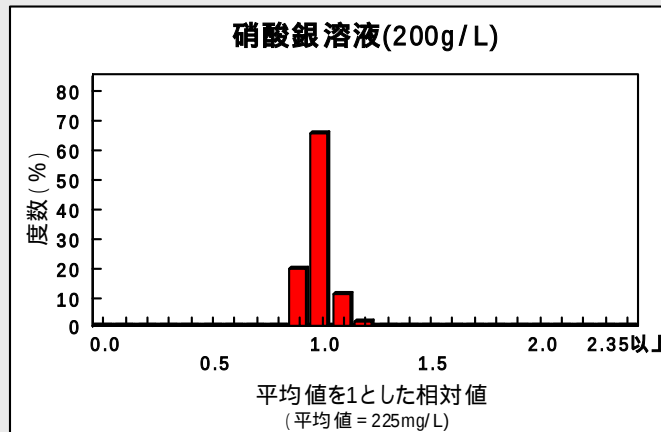
銀の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 硝酸銀溶液(200g/L)	323	224	13.4	6.0
2. 硝酸銀	46	224	16.6	7.4
3. 硫酸銀	26	233	12.0	5.1
4. その他	26	227	10.1	4.5

(注1)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(危険率5%)。

平均値:1と3

(注2)「その他」については、硝酸銀溶液(1000g/L)又は硝酸銀溶液(500g/L)である。

銀の種類に関する解析(COD)



空試験と試料の滴定量の比 に関する解析(COD)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

滴定量の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 0.01未満	6	221	12.1	5.4
2. 0.01以上0.05未満	132	222	11.8	5.3
3. 0.05以上0.10未満	160	225	13.5	6.0
4. 0.10以上0.50未満	120	227	15.4	6.8
5. 0.50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 (危険率5%)。

平均値 : 2と4

精度 : 2と4

過去の結果との比較 (COD)

区分	想定している試料	試料中の主なCOD源	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
						S.D. (mg/L)	CV %
9年度	環境水	グルース	前	491	9.49	1.25	13.2
			後	481	9.42	0.545	5.8
13年度	環境水	カトス	前	517	8.47	27.4	323.9
			後	505	5.17	0.312	6.0
21年度	排水	カトス	前	459	133	10.1	7.6
			後	454	133	7.83	5.5
23年度	排水	グルース	前	424	225	15.0	6.7
			後	421	225	13.6	6.1

分析実施上の留意点等 (COD)

参加機関の主なコメント等

○ 汚染

例：使用器具、水からの汚染に留意した。

○ 試料

(試料の分取)

例：試料の分取は試料の温度が室温になってから行った。

(試料量)

例：過マンガン酸カリウムの残留量 (4.5 ~ 6.5mL) になるようにした。
滴定量を4.5mLに近づけるよう留意した。

(希釈)

例：試料の希釈に留意した。

(予備試験)

例：予備試験により試料量を決定する。

○ 塩化物イオンのマスキング

例：硝酸銀の添加量に留意した。

塩化物イオンを測定して硝酸銀溶液の添加量を決めた。

塩化物イオンのマスキングに留意した。

試料中の塩化物イオン濃度を把握した。

分析実施上の留意点等(COD)

参加機関の主なコメント等

○加熱

(温度、時間)

例：加熱温度、加熱時間に留意した。

水浴の温度を100 に保ち、30分の加熱時間に留意した。

(温度)

例：水浴中の温度に留意した。水浴中の温度を100 に保った。

沸騰水浴中の温度が下がらないように気を付けた。

(時間)

例：加熱時間に留意した。

30分間正確に加熱した。

○滴定

例：終点の見極めに留意した。終点の色調の統一に留意した。

滴定する時の温度に注意した。

BOD の結果

分析方法別回答数 (BOD)

分析方法 溶存酸素の測定方法	回 答 数	棄却された回答数					
		n ≠ 3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
(JIS K 0102の21の方法)							
1.1 よう素滴定法	93	2	0	0	0	0	2
1.2 ミラー変法	0	-	-	-	-	-	-
1.3 隔膜電極法	320	2	0	0	2	0	4
1.4 その他 (その他の方法)	1	0	0	0	0	0	0
2. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	414	4	0	0	2	0	6

分析フロー (BOD)

JIS K 0102の21

メスシリンダー

← 植種希釈水 (又は希釈水) 約半分まで

← 試料の適量

← 植種希釈水 (又は希釈水) 標線まで

一定量とする (希釈試料)

(段階的に異なる希釈試料を調製する)

混合 静かに

(希釈試料 1 種類毎に培養瓶に移す)

培養瓶

溶存酸素の測定

(1 5 分後)

D 1

培養瓶

培養 20 ± 1 、 5 日間

溶存酸素の測定

D 2

外れ値の原因 (BOD)

外れ値 2 回答

○ 計算間違い

いずれも、希釈倍率の間違い

JIS K0102:2008 21項 注(19)の計算式

$$\text{BOD} = (D_1 - D_2) \times n_1 - (B_1 - B_2) \times n_2 \times V(n_1 - 1) / 100$$

n_1 : 試料の希釈倍数の間違い

n_1 に希釈倍率の数値をそのまま記載するのではなく、例えば、

$$n_1 = \text{希釈試料溶液量 mL} / \text{分取試料量 mL}$$

の形で細かく記載するようにすればミスを減らせる

その他として、室内測定回数が1又は2回の結果

4 回答

○ 試料量の不足のためか ?

要因別の解析 (B O D)

外れ値等を棄却後の解析

(分析結果に影響のあった要因の例)

- ・室内測定精度
- ・植種の有無
- ・植種液の種類
- ・溶存酸素 (D O) の測定方法
- ・水の種類

室内測定精度に関する解析 (BOD)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

CV (%)	回答 数	平均値 (mg/L)	室内精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 2未満	205	266	43.3	16.3
2. 2以上 5未満	153	255	41.2	16.1
3. 5以上10未満	44	245	45.4	18.6
4. 10以上	6	268	88.1	32.9

(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 (危険率5%)。

平均値: 1と3

精度: 1と4、2と4、3と4

植種の有無に関する解析 (BOD)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

植種	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. あり(植種希釈水を使用)	377	261	42.8	16.4
2. なし(希釈水を使用)	30	238	53.5	22.5
3. その他	0	-	-	-

(注1)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(危険率5%)。

平均値:1と2

(注2)「あり」には「植種希釈水を使用」の他に「植種液を試料に直接添加」も含む。

植種液に関する解析 (BOD)

外れ値等を棄却後の解析 (*分析結果に影響のあった要因の例*)

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 下水(下水、処理水等)	78	269	34.7	12.9
2. 排水処理水(ばっ気槽水等)	21	262	38.9	14.9
3. 河川水	81	281	42.2	15.0
4. 湖沼水	8	276	28.3	10.3
5. 土壌抽出液	7	270	70.0	25.9
6. その他 市販品	168	248	42.5	17.1
7. 上記1～6以外の水	12	251	32.2	12.8

(注1)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(危険率5%)。

平均値: 1と6、3と6

(注2)「その他(市販品)」については、次の表を参照する。

「その他(上記1～6以外の水)」については、「1～5の混合した液」、「自社調製した水」等を示す。

植種液に関する解析 (BOD)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響はみられていない)

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
6. その他 市販品				
6.1 BOD seed	97	250	40.5	16.2
6.2 polyseed	27	243	47.9	19.7
6.3 不明 (市販品、植種菌剤等)	44	247	44.0	17.8

(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (危険率 5%)

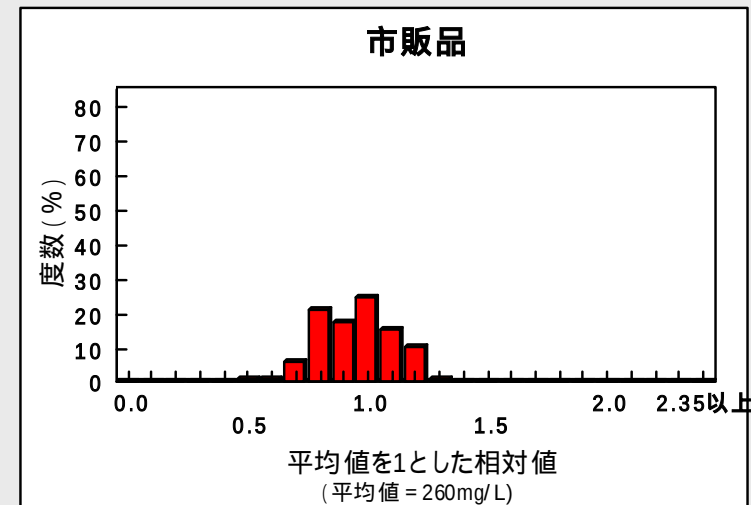
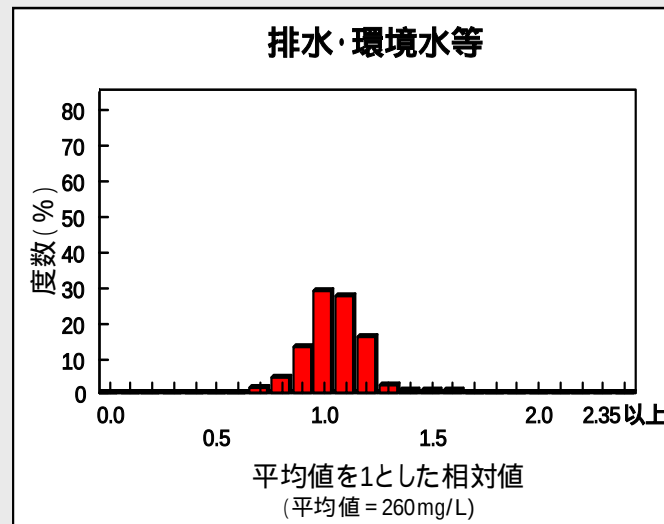
植種液に関する解析 (BOD)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. ~ 5. 排水、環境水等	195	274	40.0	14.7
6. 市販品	168	248	42.5	17.1

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

平均値 : 1と2



溶存酸素の測定方法に関する解析 (BOD)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

DOの測定方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. よう素滴定法	91	250	51.0	20.4
2. ミラー変法	0	-	-	-
3. 隔膜電極法	316	262	41.5	15.8
4. その他 自動測定電極法	1	286	-	-

(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 (危険率5%)。

平均値: 1と3

精度: 1と3

使用した水に関する解析 (BOD)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

水の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室内精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 蒸留水	203	263	50.0	19.0
2. イオン交換水	71	254	39.7	15.6
3. 超純水	107	254	34.6	13.6
4. その他 (「RO水」等)	25	270	33.0	12.2

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

(危険率5%)

精度: 1と3

分析実施上の留意点等 (BOD)

参加機関の主なコメント等

○ 汚染

例：器具の汚染に注意して測定を実施した。
汚染に留意した。

○ 室内及び水温度の管理

例：試料温度が約20℃となるように留意した。

○ 試料

(試料量)

例：試料量が少ない。

(試料の分取、希釈)

例：希釈に留意した。

消費率が40～70%に入るように細かく希釈倍率を設定した。

試料を10倍希釈したものを用いて試験した。

○ BODの予測

例：CODの分析結果から希釈段階の決定を行った。

COD, TOCの結果を目安に希釈倍率を設定した。

分析実施上の留意点等 (BOD)

参加機関の主なコメント等

○ 前処理

(pH)

例：pHを確認した。

試料のpHを中性にした。

pHが中性であることを確認した。

試料のpHは酸性であったが、希釈した段階で約7になったことを確認した。

(残留塩素)

例：残留塩素を確認した。

残留塩素がないことを確認した。

残留塩素は検出せず。

分析実施上の留意点等 (BOD)

参加機関の主なコメント等

○ 植種液

例: 植種希釈水の調製に留意した。

植種希釈水中のBODが0.6 ~ 1mg/Lとなるように調整した。

試料中に微生物が存在しない可能性があったため、植種を行った。

○ 培養瓶、培養

例: 培養中の温度管理について留意した。

○ DO測定

例: DO測定時に温度条件を一定にするために恒温水槽を用いた。

DO計の安定を確認後使用した。

○ BOD算出

例: 溶存酸素の消費率が40 ~ 70%までの希釈段階のデータを採用した。

○ 標準液による確認

例: グルコース - グルタミン酸混合標準液による試験操作確認を実施した。

ふっ素
(F)
の結果

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		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. ラマン-アザリ ニグレン吸光度法	168	0	0	3	2	1	6
2. 伏電極法	11	0	0	0	0	0	0
3. 伏カソード法	148	0	0	3	2	2	7
4. その他 オトナリゲ-及びFC法	51	0	0	0	0	1	1
5. その他(詳細は不明)	1	0	0	0	0	0	0
合計	379	0	0	6	4	4	14

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
水蒸気蒸留後、吸光光度法により測定

JIS K 0102の34.1

(蒸留)

試料の適量

↓ ← 水酸化ナトリウム溶液 (100 g/L)

↓ ← 微アルカリまで

加熱

↓

約30mLとする

↓

蒸留フラスコ

↓ ← 二酸化けい素約1g

↓ ← りん酸1mL

↓ ← 過塩素酸40mL

水蒸気蒸留 蒸留温度を 145 ± 5

↓

留液の液量が約220mLになるまで蒸留

↓ ← 水

留液を250mL (定容)

(吸光光度法)

留液の適量

↓ ← ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液20mL

↓ ← 水

50mLとする

↓

1時間放置

↓

吸光度測定 波長620 nm付近

(空試験液を対象として測定)

分析フロー (F)

JIS K 0102の34.2

(2) イオン電極法

水蒸気蒸留後、イオン電極法により測定

(蒸留)

(ランタン - アリザリンコンプレキソン吸光光度法と同じ)

(イオン電極法)

留液 100mL

↓ ← 緩衝液 10mL

(25 ± 0.5 とする)

↓

(かき混ぜる)

↓

電位を測定

分析フロー (F)

(3) イオンクロマト法

水蒸気蒸留後 イオンクロマト法により測定

(蒸留)

(ランタン-アザリンコンプレキソンの吸光度と同じ)

(イオンクロマト法)

留液の適量



(水で希釈)



定容とする(試験容液)



定量

JIS K 0102の34.1C)

(注(6)第三文を除く)

及び

水質環境基準告示告示付表6

外れ値の原因(F)

外れ値 14回答のうち主なもの

- 計算間違い
希釈倍率の間違いなど
- 水蒸気蒸留でのばらつき、回収不足と想定
- その他 回答全体の精度がよいため、原因不明が多い

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の例)

・室内測定精度

・分析方法

・蒸留の有無

・試料と標準液の最高濃度の指示値の比

室内測定精度に関する解析(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の例)

CV (%)	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 2未満	297	9.46	0.536	5.7
2. 2以上 5未満	60	9.34	0.682	7.3
3. 5以上10未満	8	8.74	0.744	8.5
4. 10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(危険率5%)。

平均値:1と3、2と3

精度:1と2

分析方法に関する解析(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の例)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. ラタ-アザリ ニブレン吸光光度法	162	9.27	0.561	6.0
2. 休電極法	11	9.39	0.490	5.2
3. 休カマトグラ法	141	9.57	0.601	6.3
4. その他 オートライザ-及びCFC法	50	9.51	0.449	4.7
5. その他(詳細は不明)	1	9.86	-	-

(注)精度の違いは水準間にみられなく、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3、1と4

蒸留の有無に関する解析(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の例)

(1) ランタン-アリザ リンコンプレキソン吸光光度法

蒸留の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 実施する	144	9.23	0.574	6.2
2. 実施しない	17	9.58	0.290	3.0

(2) イオン電極法

蒸留の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 実施する	8	9.29	0.544	5.9
2. 実施しない	2	9.70	-	-

(3) イオンクロマトグラフ法

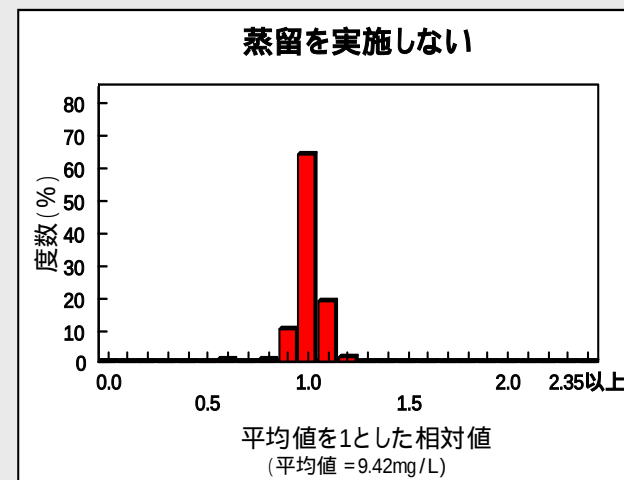
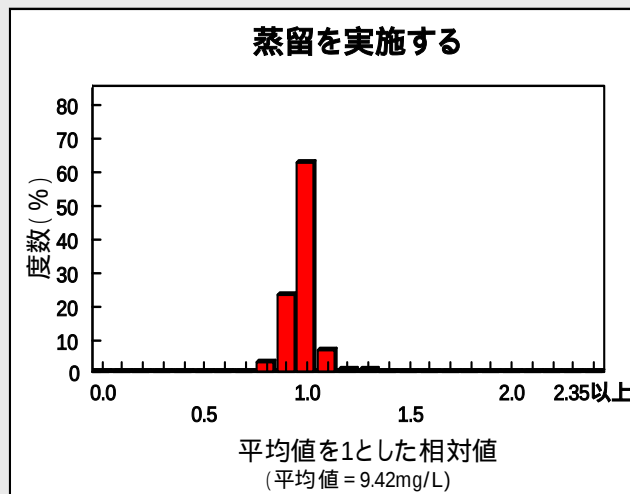
蒸留の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 実施する	9	9.25	0.745	8.0
2. 実施しない	132	9.59	0.588	6.1

蒸留の有無に関する解析(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の例)

(吸光光度法、イオン電極法及びイオンクロマトグラフ法)全体

蒸留の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
実施する	161	9.23	0.579	6.3
実施しない	152	9.59	0.556	5.8



試料と標準液の最高濃度の指示値の比 に関する解析(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の例)

指 示 値 の 比 (試 料 / 標 準 液 の 最 高 濃 度)	回 答 数	平 均 値 (m g / L)	室 間 精 度	
			S . D . (m g / L)	C V %
ラ ン タ ン - ア リ ザ リ ン コ ン フ レ キ ソ ン 吸 光 光 度 法				
1 . 0 . 2 5 未 満	7	9 . 3 0	0 . 4 2 7	4 . 6
2 . 0 . 2 5 以 上 0 . 5 0 未 満	66	9 . 2 4	0 . 5 4 0	5 . 8
3 . 0 . 5 0 以 上 0 . 7 5 未 満	57	9 . 2 6	0 . 6 5 4	7 . 1
4 . 0 . 7 5 以 上 1 . 0 未 満	27	9 . 3 7	0 . 4 5 9	4 . 9
5 . 1 . 0 以 上 1 . 2 5 未 満	0	-	-	-
6 . 1 . 2 5 以 上 1 . 5 未 満	0	-	-	-
7 . 1 . 5 以 上	0	-	-	-
イ オ ン ク ロ マ ト グ ラ フ 法				
1 . 0 . 2 5 未 満	18	9 . 3 9	0 . 7 3 3	7 . 8
2 . 0 . 2 5 以 上 0 . 5 0 未 満	69	9 . 5 0	0 . 5 2 5	5 . 5
3 . 0 . 5 0 以 上 0 . 7 5 未 満	19	9 . 8 9	0 . 6 2 7	6 . 3
4 . 0 . 7 5 以 上 1 . 0 未 満	22	9 . 5 6	0 . 4 0 8	4 . 3
5 . 1 . 0 以 上 1 . 2 5 未 満	2	1 0 . 7	-	-
6 . 1 . 2 5 以 上 1 . 5 未 満	0	-	-	-
7 . 1 . 5 以 上	5	1 0 . 1	0 . 5 9 2	5 . 9

(注1)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(危険率5%)。

平均値：イオンクロマトグラフ法1と3、2と3

(注2)検定については、同じ分析方法間で行っている。

過去の結果との比較 (F)

区分	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		調製濃度 mg/L	備考
				S.D.	CV %		
9年度	模擬水質	190	0.198	0.0153	7.7	0.20	
10年度	模擬水質	337	0.115	0.0339	29.4	0.12	キ酸を含む
19年度	模擬非ガス 吸収液	270	1.68	0.166	9.8	1.8	
22年度	土壌含有量	259	約1.3 *		19.9	-	
23年度	模擬排水	365	9.42	0.576	6.1	9.95	

(注)* : 22年度の調査項目は土壌のフッ素含有量であるが、告示第9号による溶出液(1 mol/L塩酸)中の濃度へ換算すると、 $43.3 \times 3 \div 100 = 1.3 \text{ mg/L}$ となる。43.3は調査結果の平均値(土壌のフッ素含有量:mg/kg)である。

分析実施上の留意点等(F)

参加機関の主なコメント等

- ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法

- 汚染

例：蒸留フラスコ等の器具の洗浄に留意した。
使用する器具からの汚染がないよう留意した。

- 試料

例：検量線濃度の中央になるように分取量（希釈倍率）を決定した。

分析実施上の留意点等(F)

参加機関の主なコメント等

●ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法

○前処理

(蒸留時の温度、速度等)

例：蒸留操作時の温度管理(145 ± 5)に注意した。

145 (140)に達してから水蒸気の導入を行った。

蒸留時の温度に留意した。

留出速度を4mL/min程度を保持しながら蒸留した。

(留出液pH等)

例：留出液pH調整に注意した。留出液の中和操作に留意した。

微アルカリ性を保持しながら蒸留した。

留出液が酸性にならないように注意した。

中和の際に酸(硫酸)を入れすぎないようにした。

○測定

例：検量線とpHを合わせるため、留出液を中和後、発色操作を行った。

○他の方法による確認

例：イオンクロマトグラフ法によるクロスチェックを実施した。

分析実施上の留意点等(F)

参加機関の主なコメント等

● イオンクロマトグラフ法

○ 汚染

例：汚染しないように使用器具の洗浄を行った。

○ 試料(希釈)

例：希釈倍率に留意した。

希釈の操作の正確さに留意した。

希釈倍数が高いため、希釈操作に留意した。

塩化物イオンが高かったため、希釈をして測定を実施した。

検量線範囲内に入るように試料を希釈した。

○ 前処理

(蒸留)

例：蒸留操作を行うかどうか。

蒸留も行ったが、回収率が良くなかったため、蒸留操作を行った値は採用しなかった。

(カラム)

例：前処理カートリッジで塩化物イオンの除去を行った。

○ 測定

例：有機酸との分離が悪いので、ピークのとり方が難しい。

ベースラインの引き方等に留意した。

TOC の結果

分析方法別回答数(TOC)

JIS K 0102による分類

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n ≠ 3	N D 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1.JIS K 0102の22.1 燃焼酸化-赤外線分析法	101	0	0	5	3	2	10
2.JIS K 0102の22.2 燃焼酸化-赤外線自動計測法	165	0	0	2	3	1	6
3.その他	10	0	0	0	1	0	1
合計	276	0	0	7	7	3	17

原理による分類

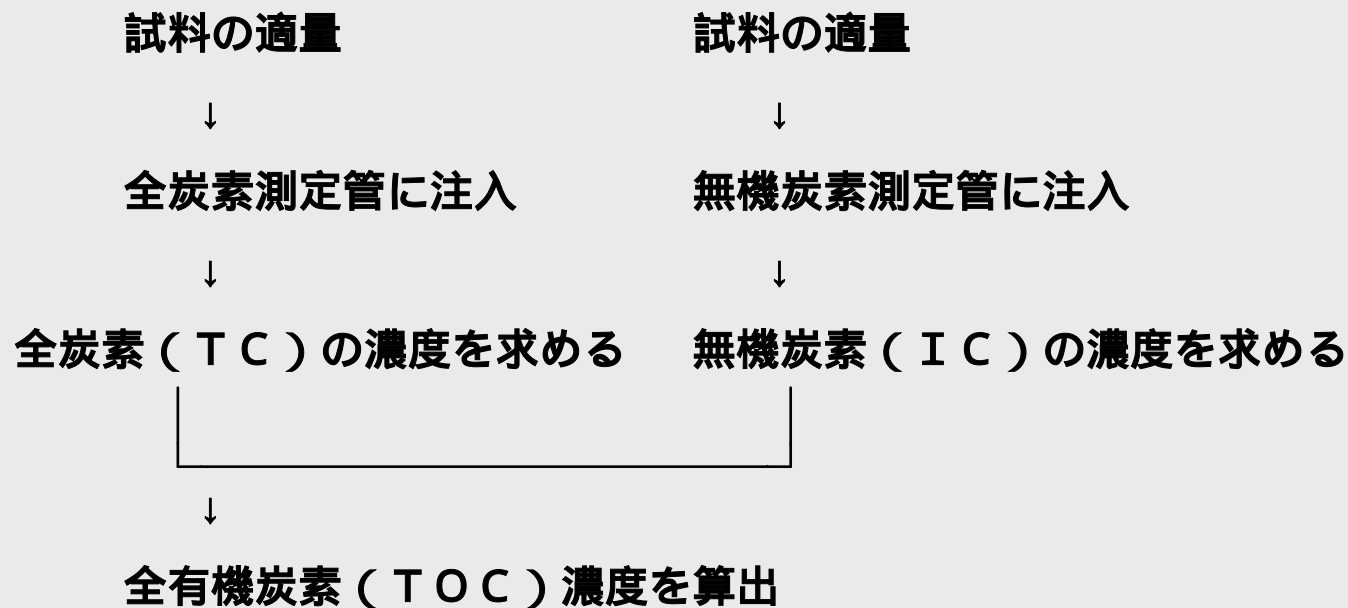
分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n ≠ 3	N D 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1 燃焼酸化-赤外線分析法	266	0	0	7	6	3	16
2 高温湿式酸化-赤外線分析法	3	0	0	0	0	0	0
3 紫外線酸化- ガス透過式電気伝導率測定法	4	0	0	0	0	0	0
4 光触媒酸化-赤外線分析法	3	0	0	0	1	0	1
合計	276	0	0	7	7	3	17

分析フロー (T O C)

JIS K 0102の22

(1) 燃烧酸化-赤外線式 T O C 分析法

(JIS K 0102の22.1に該当) 2チャンネル方式



分析フロー (TOC)

JIS K 0102の22

(2) 燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法

(JIS K 0102の22.2に該当) 1チャンネル方式

試料の計測器に供給

(下記の操作を自動的に行う)

- ・ 試料に酸を加えてpHを2以下とし、通気して無機炭素を除去
- ・ 全炭素測定管に送り込み、有機炭素中の炭素を二酸化炭素とする
- ・ 非分散形赤外線ガス分析計で測定

↓

指示値から全有機炭素 (TOC) 濃度を算出

外れ値の原因(TOC)

外れ値 16回答のうち主なもの(想定を含む)

- 計算間違い
希釈倍率の間違いなど
- 検量線の範囲外で定量
検量線の直線領域でないところで定量
- 標準液濃度の間違い
- その他
検量線作成時と試料測定時で注入量が異なる
など

要因別の解析(T O C)

外れ値等を棄却後の解析

(分析結果に影響のあった要因の例)

- ・分析方法

分析方法に関する解析(TOC)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 燃焼酸化-赤外線分析法	91	159	5.60	3.5
2. 燃焼酸化-赤外線自動計測法	159	158	5.58	3.5
3. その他	9	165	9.58	5.8

(注) 偏り(平均値の差)は水準間にみられないが、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3、2と3

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 燃焼酸化-赤外線分析法	250	158	5.58	3.5
2. 高温湿式酸化-赤外線分析法	3	159	9.29	5.9
3. 紫外線酸化-ガス透過膜式電気伝導率測定法	4	172	7.43	4.4
4. 光触媒酸化-赤外線分析法	2	160	-	-

(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

(危険率5%)。

平均値: 1と3、2と3

分析実施上の留意点等(TOC)

参加機関の主なコメント等

○汚染

例：使用する超純水（空試験のバラツキ）に留意した。
ブランクレベルの低減に努めた。
二酸化炭素の溶解等により値が変動するので、容器を密栓した。
希釈水に留意した。
TOCを含まない（TOC濃度の低い）水を用いた。
試料の希釈には超純水を使用した。
汚染に留意した。
器具の汚染に留意した。
使用器具をよく洗浄し汚染しないよう注意を払った。

分析実施上の留意点等(TOC)

参加機関の主なコメント等

○ 試料（希釈）

例：希釈倍率に留意した。
正確な希釈に留意した。
希釈による誤差に留意した。
希釈操作に留意した。

○ 測定

例：試料の濃度に適した測定濃度範囲に留意した。
検量線濃度（範囲）について注意した。
分析をできるだけ速やかに行うようにした。