

平成26年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

水質試料1 (一般項目の分析)

平成27年7月22日 東京
平成27年7月28日 福岡
平成27年8月 4日 大阪

目 次

- I . 概要
- II . COD
- III . 全窒素
- IV . 全磷
- V . TOC
- VI . pH

I . 概要

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
化学的酸素要求量(COD)
全窒素
全磷
有機体炭素(TOC)
水素イオン濃度(pH)
- 共通試料1
模擬水質試料1

試料

○模擬水質試料1(共通試料)

- ・ラクトースー水和物、
グリシン、硝酸カリウム、
リン酸水素カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、
炭酸水素ナトリウム、
塩化ナトリウム
を超純水に溶かして調製
- ・500 mLポリエチレン瓶に約500 mLを入れたもの
- ・参加機関へは瓶を1個送付

○分析試料

共通試料を水で20倍希釈して調製
ただし、pHは希釈しない

濃度等は次ページ

試料

分析試料中の濃度 (調製濃度)

組成		分析試料中の濃度	
ラクトース水合物	$(C_6H_{11}O_5)_2O \cdot H_2O$	<u>COD : 8.27mg/L</u>	
グリシン	$H_2NC_2O_2$	TOC : 5.3mg/L	(有機N : 0.19mg/L)
硝酸カリウム	KNO_3	全窒素 : 0.47mg/L	(NO_3-N : 0.28mg/L)
燐酸水素カリウム	KH_2PO_4	全燐 : 0.072mg/L	
トリポリ燐酸ナトリウム	$Na_5P_3O_{10}$	<u>pH : 8.34</u>	
炭酸水素ナトリウム	$NaHCO_3$		(TIC : 3.6mg/L)
塩化ナトリウム	$NaCl$		(NaCl : 150mg/L)

(注) COD及びpHの濃度については、参加機関の平均値を示す。

COD、全窒素、全燐は水質環境基準程度の濃度として試薬を添加している。

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	463	0	0	6	4(0)	10	2.2(2.2)
全窒素	421	0	0	20	11(4)	31	7.4(7.4)
全磷	425	0	2	17	12(4)	31	7.3(6.8)
TOC	298	0	0	12	3(1)	15	5.0(5.0)
pH	447	0	0	6	3(1)	9	2.0(2.0)

(注1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

() 内は統計的^{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。

(注2) 室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

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	6.93	9.62	4.2	8.27
全窒素	0.362	0.582	6.1	0.472
全燐	0.0554	0.0859	5.7	0.0707
TOC	4.39	6.05	4.3	5.22
pH	8.10	8.57	0.73	8.34

(注) pH (Grubbsの検定及び外れ値等棄却後の平均値) については、無単位である。

空間精度等

(空間精度等)

分析項目	棄却 * 回数	回答 数	平均値 ** (mg/L)	空間精度		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 %				
COD	前	463	9.31	12.6	135	7.20	174	8.24	-
	後	453	8.27	0.344	4.2	7.20	9.50	8.24	
全窒素	前	421	0.560	0.879	157	0.212	9.77	0.470	0.47
	後	390	0.472	0.0279	5.9	0.370	0.576	0.470	
全燐	前	423	0.0792	0.0999	126	0.0242	1.46	0.0709	0.072
	後	394	0.0707	0.00388	5.5	0.0560	0.0850	0.0708	
TOC	前	298	5.57	5.50	98.7	4.20	100	5.21	5.3
	後	283	5.22	0.223	4.3	4.58	6.00	5.21	
pH	前	447	8.33	0.0819	0.98	7.33	8.64	8.33	-
	後	438	8.34	0.0608	0.73	8.12	8.54	8.33	

(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3)**: pHについては、無単位である。

室内精度等

(室内精度)

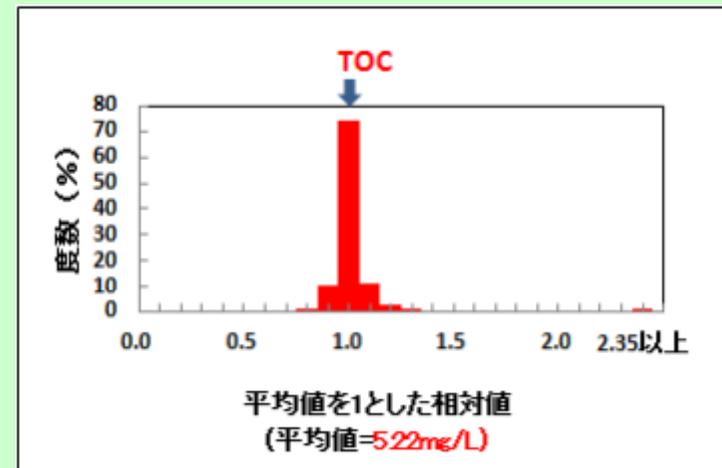
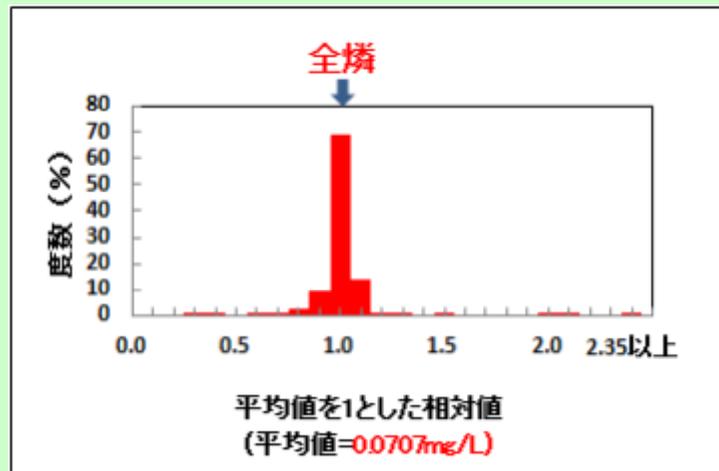
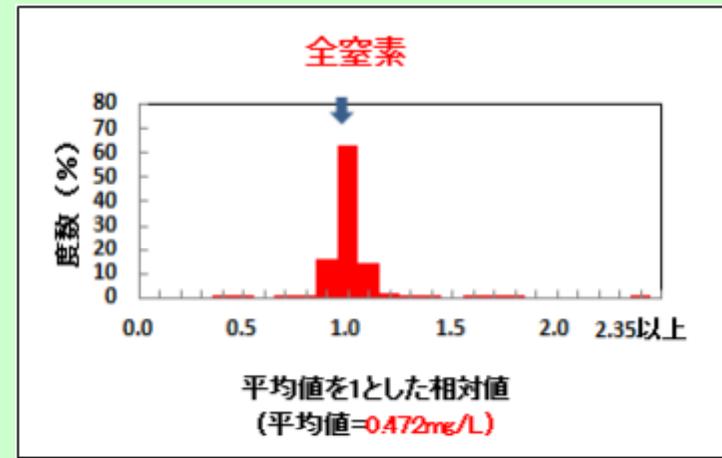
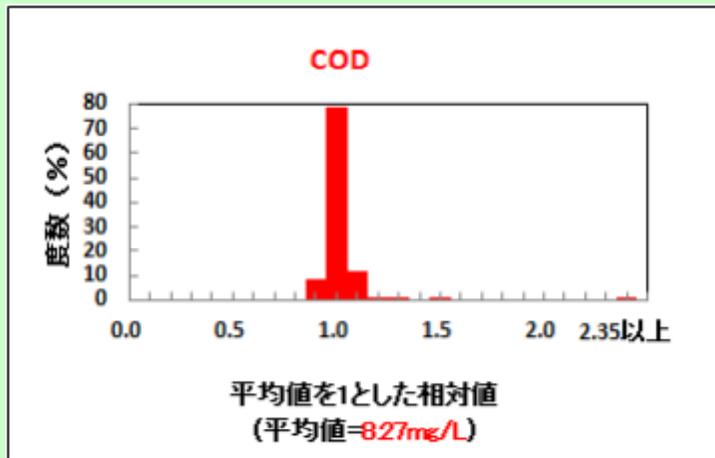
分析項目	棄却*	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度***		室内併行測定精度 CV %		
				S. D. ** (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値
COD	後	3	453	0.116	1.4	0	4.1	0.6
全窒素	後	3	390	0.0141	3.0	0	6.1	1.3
全燐	後	3	394	0.00153	2.2	0	5.6	0.9
TOC	後	3	283	0.0708	1.4	0	3.5	0.5
pH	後	3	438	0.0154	0.2(0.18)	0	0.7(0.67)	0.1(0.07)

(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3)**: pHについては、無単位である。

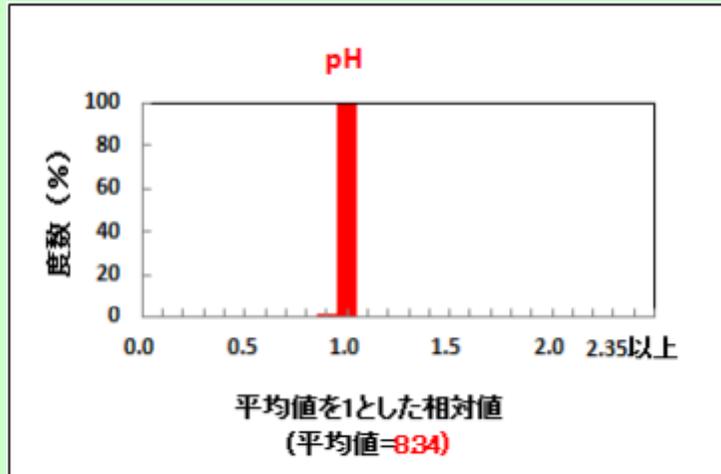
(注2)***: 分散分析の結果 (S. D.、CV%) を示している。

ヒストグラム



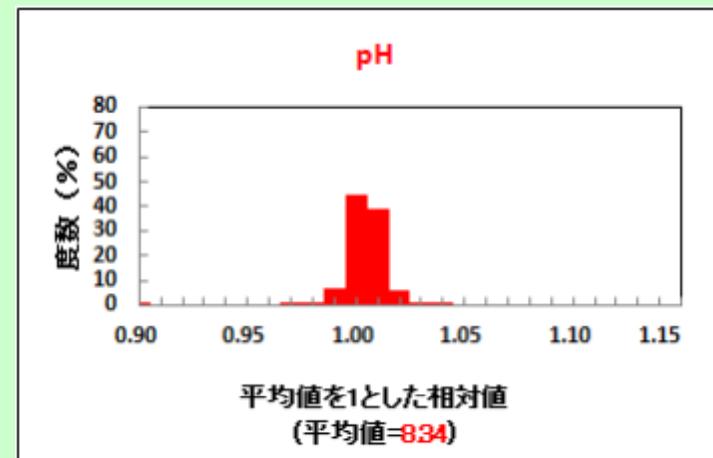
↓ 設定値(調製濃度)

ヒストグラム



左図のようにpHの分布は(級幅0.1では)、平均値を1とした相対値0.85~0.95の1回答(0.2%)を除き、99.8%の回答が相対値0.95~1.05であった。

相対値1.0付近を拡大して(級幅0.01として)ヒストグラムを作成し、参考として下記に示す。



II . COD

分析方法(推奨方法)(COD)

「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号)に定める方法

具体的には、

JIS K 0102の17に規定する

100°Cにおける過マンガン酸カリウムによる酸素消費量
(CODMn)

……(滴定法)

を適用する

分析方法(推奨方法)フロー例(COD)

JIS K 0102の17

試料の適量

←水

100mLとする

←硫酸(1+2) 10mL

←硝酸銀溶液(200g/L) 5mL 振り混ぜながら添加

←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

水浴から取り出し

←しゅう酸ナトリウム溶液(12.5mmol/L) 10mL

振り混ぜ(反応)

5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液で滴定

液温50~60°C

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(mg)

V : 試料(mL)

分析方法別回答数(COD)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度	
				小さな値	大きな値	大きな値	
1. 滴定法	462	0	0	0	6	4	10
2. その他 吸光光度法	1	0	0	0	0	0	0
合計	463	0	0	0	6	4	10

外れ値の原因(COD)

外れ値 10回答

○大きな値 6回答

3回答

計算間違い(共通試料中の濃度とした)

1回答

試料量が30mLと少ないために大きい値

* 参加機関の平均値が8.27mg/L

……試料の分取量の適量は100mL

2回答

原因は不明であった

○室内測定でのばらつきの大きい 4回答

すべて原因は不明であった

要因別の解析(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)

- ・室内測定精度 省略
- ・試料量 次ページ以降に示す
- ・銀塩の種類、添加量

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. 100	428	8.25	0.324	3.9
2. 75~100	17	8.59	0.476	5.5
3. 50~75	3	9.25	0.415	4.5
4. 25~50	0	-	-	-
5. 25未満	4	8.22	0.159	1.9

(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2、1と3、2と3、3と5

試料量が少ないと大きい値

* 参加機関の平均値が8.27mg/L

……試料の分取量の適量は100mL

銀塩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)

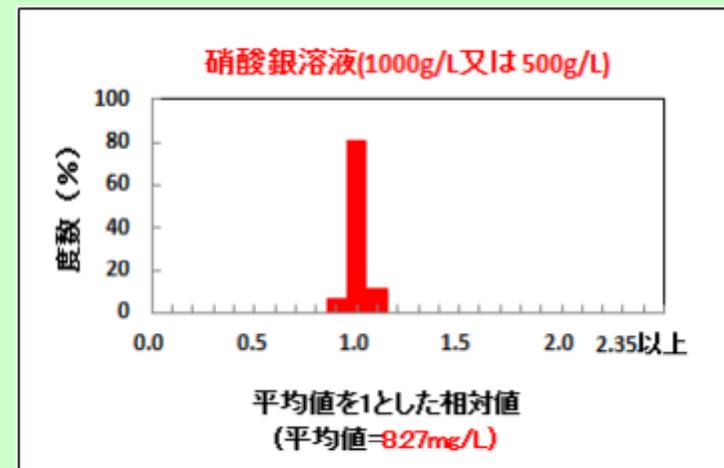
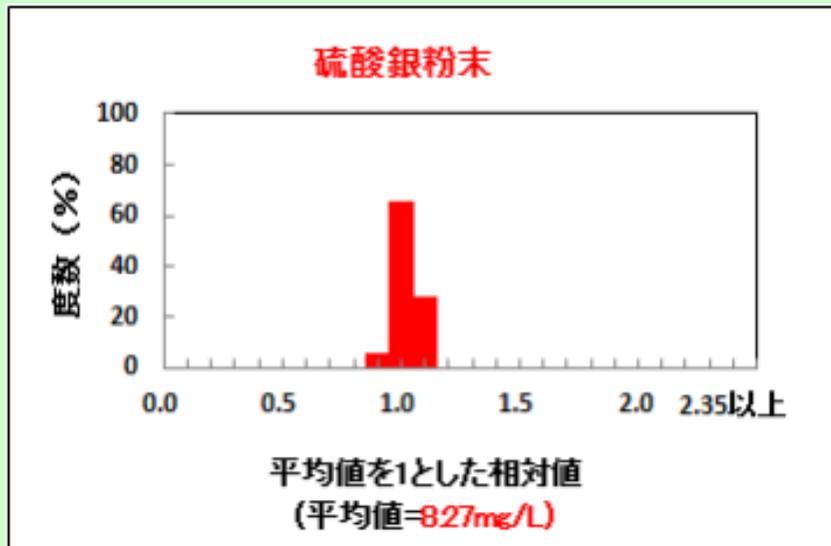
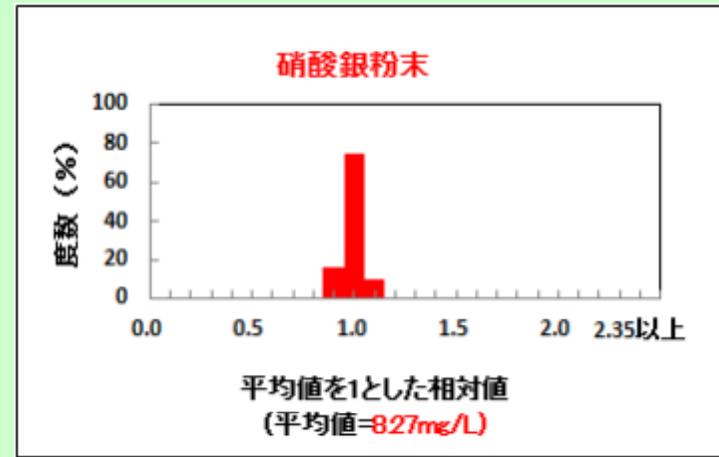
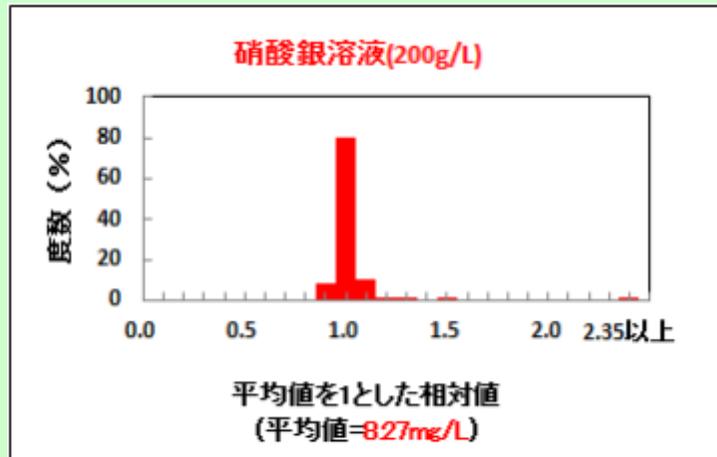
銀塩の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 硝酸銀溶液(200g/L)	335	8.25	0.342	4.1
2. 硝酸銀	41	8.24	0.340	4.1
3. 硫酸銀	31	8.48	0.280	3.3
4. その他 硝酸銀溶液(1000又は500g/L)	43	8.33	0.368	4.4
6. 上記1と2の併用	2	8.10	-	-

(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

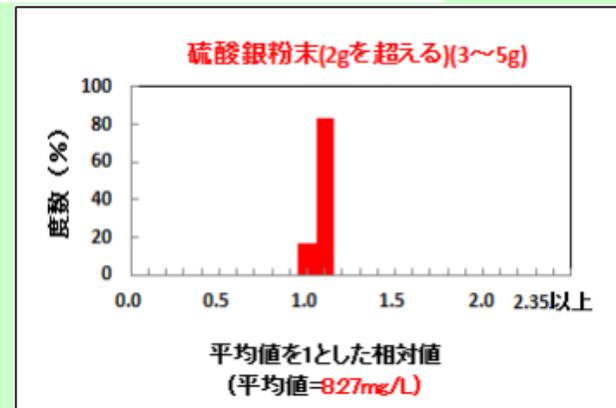
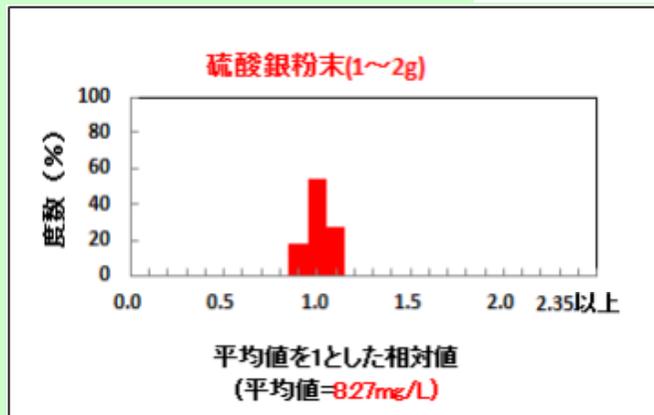
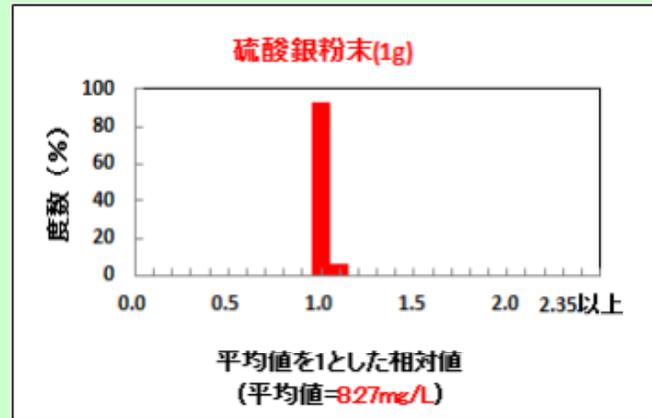
硫酸銀は、硝酸銀よりも平均値は大きい

銀塩の種類に関する解析(COD)



硫酸銀の添加量に関する解析(COD)

硫酸銀1g未満
回答なし



○硫酸銀の添加量と平均値

- ・「1 g」……平均値8.36 mg/L(回答数15)
- ・「1~2 g」 8.55 mg/L(10)
- ・「2 gを超える」 8.69 mg/L(6)

○硫酸銀粉末の添加量が多くなると平均値は大きくなる

○「1 g」と「2 gを超える」の平均値は有意な差である

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	グルコース	前	491	9.49	1.25	13.2
			後	481	9.42	0.545	5.8
13年度	環境水	ラクトース	前	517	8.47	27.4	324
			後	505	5.17	0.312	6.0
21年度	排水	ラクトース	前	459	133	10.1	7.6
			後	454	133	7.83	5.5
23年度	排水	グルコース	前	424	225	15.0	6.7
			後	421	225	13.6	6.1
26年度	環境水	ラクトース	前	463	9.31	12.6	135
			後	453	8.27	0.344	4.2

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:使用器具からの汚染に留意した
洗淨(酸洗淨、蒸留水洗淨、超純水洗淨等)した

○試料

(試料)

例:速やかに分析を行うようにした
試料分取を正確に行った

(予備試験)

例:・事前に塩化物イオン測定し、硝酸銀のおおよその添加量を決めた
塩化物イオン濃度の指標として、試料の電気伝導率を確認した

○塩化物イオンのマスキング

例:硝酸銀添加(量)に留意した
硝酸銀を添加後十分に攪拌した
銀塩が不足しないように留意した

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)

例:水浴中の温度に留意した。水浴中の温度を100°C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
滴定する時の温度に注意した

III. 全空素

分析方法(推奨方法)(全窒素)

「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号)に定める方法

具体的には、

JIS K 0102の45に規定する

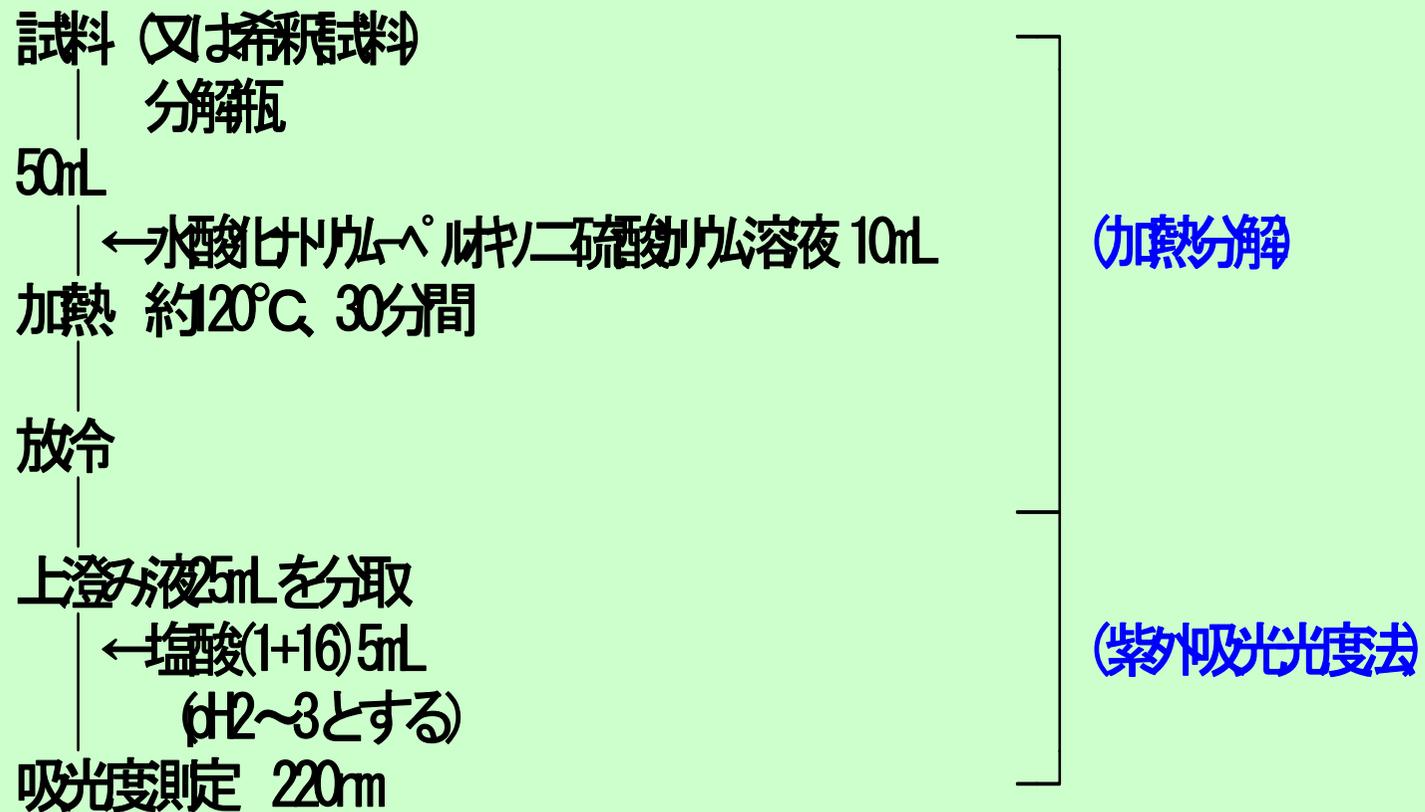
- ・45.2「紫外吸光光度法」
- ・45.3「硫酸ヒドラジニウム還元法」
- ・45.4「銅・カドミウムカラム還元法」
- ・45.6「流れ分析法」

を適用する

分析フロー(全窒素)

JIS K 0102の45. 2

(1) 紫外吸光度法



分析フロー(全窒素)

(2) 硫酸ヒドラジウム還元法

JIS K 0102の45.3

試料 (又は希釈試料)
分解瓶

50mL

←水酸化ナトリウム-ペルキソ二硫酸カリウム溶液10mL
加熱 約120°C、30分間

放冷

上澄み液10mLを分取

←銅・亜鉛溶液 1mL
←硫酸ヒドラジウム溶液1mL

放置 35±1°Cの水浴 2時間

放冷

←4-アミノベンゼンスルホンアミド 溶液1mL

放置 5分間

←二塩化N-ナフチルエチレンジアミンアンモニウム溶液10mL

放置 20分間

吸光度測定 540nm

(加熱分解)

(硫酸ヒドラジウム還元)

(ナフチルエチレンジアミン
吸光度法)

分析フロー(全窒素)

(3) 銅・カドミウムカラム還元法

JIS K 0102の45.4

試料 (又は希釈試料)
分解瓶

50mL

←水酸化ナトリウム-ペルオキソ二硫酸カリウム溶液10mL

加熱 約120°C、30分間

放冷

←塩酸(1+11)10mL

←水で分解瓶の内壁を洗浄

全量フラスコ100mLに移す

←塩化アンモニウム-アンモニア溶液 10mL

←水

水で100とする
(還元用溶液)

還元用溶液を銅・カドミウムに流下

流出液30mLを捨て、その後の30mLを集める

流出液10mLを分取

←4-アミノベンゼンスルホンアミド溶液1mL

放置 5分間

←二塩化N-ナフチルエチレンジアミンアンモニウム溶液10mL

放置 20分間

吸光度測定 540nm

(加熱分解)

(銅・カドミウムカラム還元)

(ナフチルエチレンジアミン
吸光度法)

分析フロー(全窒素)

JIS K 0102の45. 6

(4) 流れ分析法

JIS K 0102の45. 6による（上記（1）又は（3）と同様な原理の流れ分析法による）。

具体的には、下記のいずれかの方法による。

- ・JIS K 0170-3の6. 3. 2 ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外検出FIA法
- ・JIS K 0170-3の6. 3. 3 ペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度FIA法
- ・JIS K 0170-3の6. 3. 4 ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外検出CFA法
- ・JIS K 0170-3の6. 3. 5 ペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度CFA法

(注)FIAはフローインジェクション分析、CFAは連続流れ分析を指す。

分析方法別回答数(全窒素)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. 紫外吸光光度法	299	0	0	5	10	11 (4)	26
2. 硫酸ビツリウム還元法	0	0	0	0	0	0	0
3. 銅・カリウム還元法	8	0	0	0	2	0	2
4. 流れ分析法	107	0	0	2	1	0	3
5. その他 熱分解法	4	0	0	0	0	0	0
6 一部分が流れ分析	3	0	0	0	0	0	0
合計	421	0	0	7	13	11 (4)	31

(注1) 「熱分解法」は、熱分解法、酸化分解-化学発光法等である。

「一部分が流れ分析」は、ペルマンニウム二硫酸カリウム分解による処理後、「4」の流れ分析法による。

ペルマンニウム二硫酸カリウム分解による処理と流れ分析の組み合わせとわかる場合には「一部分が流れ分析」に区分したが、「4」の方法に「一部分が流れ分析」が含まれる可能性がある。また、「1」又は「3」の中にも、「一部分が流れ分析」であるものが含まれている可能性がある。

(注2) 室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値の原因(全窒素)

○外れ値等 31回答

- ・Grubbs小さい値 7回答
大きい値 13回答
- ・室内変動大きい値11回答(15回答、うち4回答はGrubbs)

○原因(想定される原因)

- ・ペルオキシ二硫酸カリウムによる分解時等の汚染 8回答
(すべて紫外吸光光度法)
- ・不適切な操作(不適切な検量線や計量器の使用など) 7回答
- ・計算間違い 8回答(うち4回答は共通試料中の濃度としたもの)
- ・不明 8回答

要因別の解析(全窒素)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響のあった要因

- ・分析方法 参考(分析結果に影響なかった)
- ・分解瓶の種類
- ・紫外吸光光度法:空試験と試料の指示値の比

分析方法に関する解析(全窒素)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 紫外吸光光度法	273	0.474	0.0274	5.8
2. 硫酸ヒトランジウム還元法	0	-	-	-
3. 銅・カドミウムカラム還元法	6	0.462	0.0269	5.8
4. 流れ分析法	104	0.469	0.0260	5.5
5. その他 熱分解法	4	0.406	0.0266	6.5
6 一部分が流れ分析	3	0.477	0.0373	7.8

(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%）。

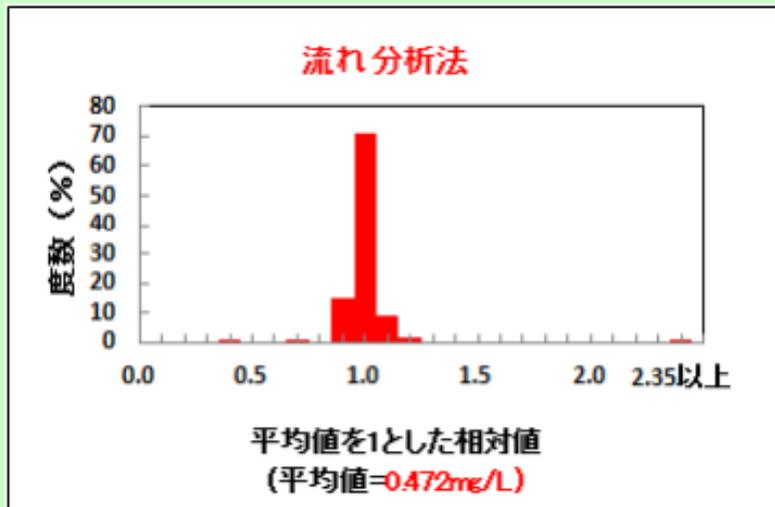
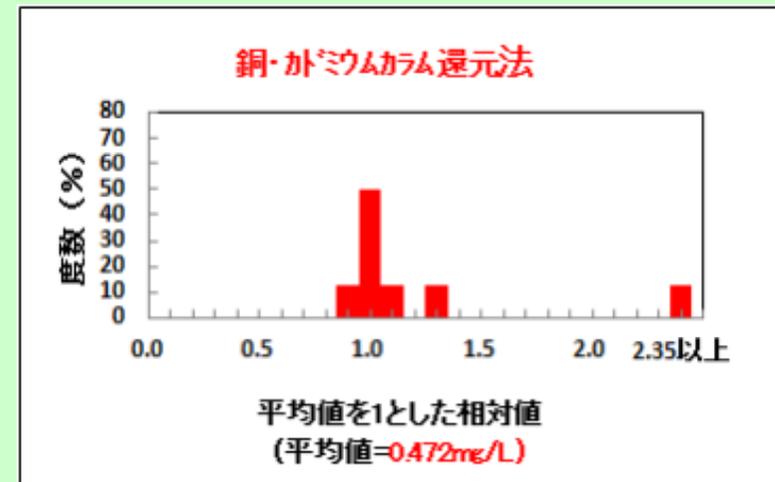
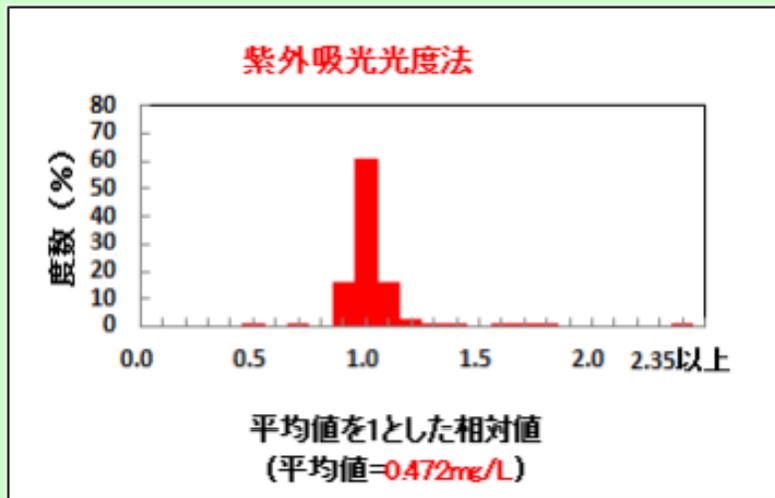
平均値：1と5、3と5、4と5、5と6

1.紫外吸光光度法と4.流れ分析法では
違いはみられない

(注2)「熱分解法」は、熱分解法、酸化分解-化学発光法等である。

「一部分が流れ分析」は、ペルマンニ硫酸カリウム分解による処理後、「4」の流れ分析法による。ペルマンニ硫酸カリウム分解による処理と流れ分析の組み合わせとわかる場合には「一部分が流れ分析」に区分したが、「4」の方法に「一部分が流れ分析」が含まれる可能性がある。また、「1」又は「3」の中にも、「一部分が流れ分析」であるものが含まれている可能性がある。

分析方法に関する解析(全窒素)



分析方法に関する解析(全窒素)

(流れ分析法)

方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外検出FIA法	2	0.439	—	—
2. ペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元 吸光光度FIA法	2	0.463	—	—
3. ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外検出CFA法	20	0.478	0.0245	5.1
4. ペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元 吸光光度CFA法	79	0.466	0.0244	5.2
5. その他	2	0.515	—	—

(注1) 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%)

(注2) 「その他」の詳細は不明である (波長550nmで測定している)。

3と4はどちらもCFA法であり、結果に違いはみられない。

4のペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度法の回答が多い

分解瓶に関する解析(全窒素)

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)

(紫外吸光光度法、硫酸ドラジウム還元法、銅-カドミウム還元法)

分解瓶	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 四ふっ化エチレン樹脂製	68	0.467	0.0240	5.1
2. 耐熱・耐圧ガラス製	198	0.476	0.0280	5.9
3. その他	7	0.467	0.0150	3.2

(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)「その他」については、耐熱ガラス製の瓶、ガラス製アンプル、ポリプロピレン製、PFAである。

ガラス製の瓶では、四ふっ化エチレン樹脂製の瓶よりも、平均値が大きい

空試験と試料の指示値に関する解析(全窒素)

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 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
紫外吸光光度法				
1. 0.1未満	74	0.475	0.0287	6.0
2. 0.1以上0.3未満	182	0.474	0.0254	5.3
3. 0.3以上 1 未満	13	0.462	0.0429	9.3
4. 1 以上	0	-	-	-
銅・カドミウム還元法 省略				
流れ分析法 省略				

(注1) 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：紫外吸光光度法2と3

(注2) 検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

空試験値の割合が大きくなると、室間精度が悪くなる

過去の調査例(全窒素)

(外れ値等棄却後の結果)

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、調製濃度、窒素の形態)
				S. D.	CV %	
11年度	模擬水質	501	1.37	0.128	9.3	mg/L(調製濃度1.35 mg/L) 有機窒素、硝酸塩、亜硝酸塩、アンモニウム塩
13年度	模擬水質	491	0.415	0.0384	9.3	mg/L(調製濃度0.40 mg/L) 有機窒素
21年度	模擬排水	401	44.6	2.20	4.9	mg/L(調製濃度45 mg/L) 有機窒素、硝酸塩
26年度	模擬水質	421	0.472	0.0279	5.9	mg/L(調製濃度0.47 mg/L) 有機窒素、硝酸塩

室間精度は11、13年度から21、26年度でよくなっている

26年度では銅・カドミウムカラム還元法の適用は少なくなり、流れ分析法が増えている

分析実施上の留意点等(全窒素)

参加機関の主なコメント等

○紫外吸光度法

- ・ 汚染に留意した
(器具、試験室、特に器具)
- ・ 吸光度が低い(濃度が低い)ことに留意した
(50mmセルの使用等)
- ・ 空試験の指示値が高かった

○流れ分析法

- ・ 測定機器を安定させることに注意した

IV. 全燐

分析方法(推奨方法)(全燐)

「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号)に定める方法

具体的には、

JIS K 0102の46.3に規定する

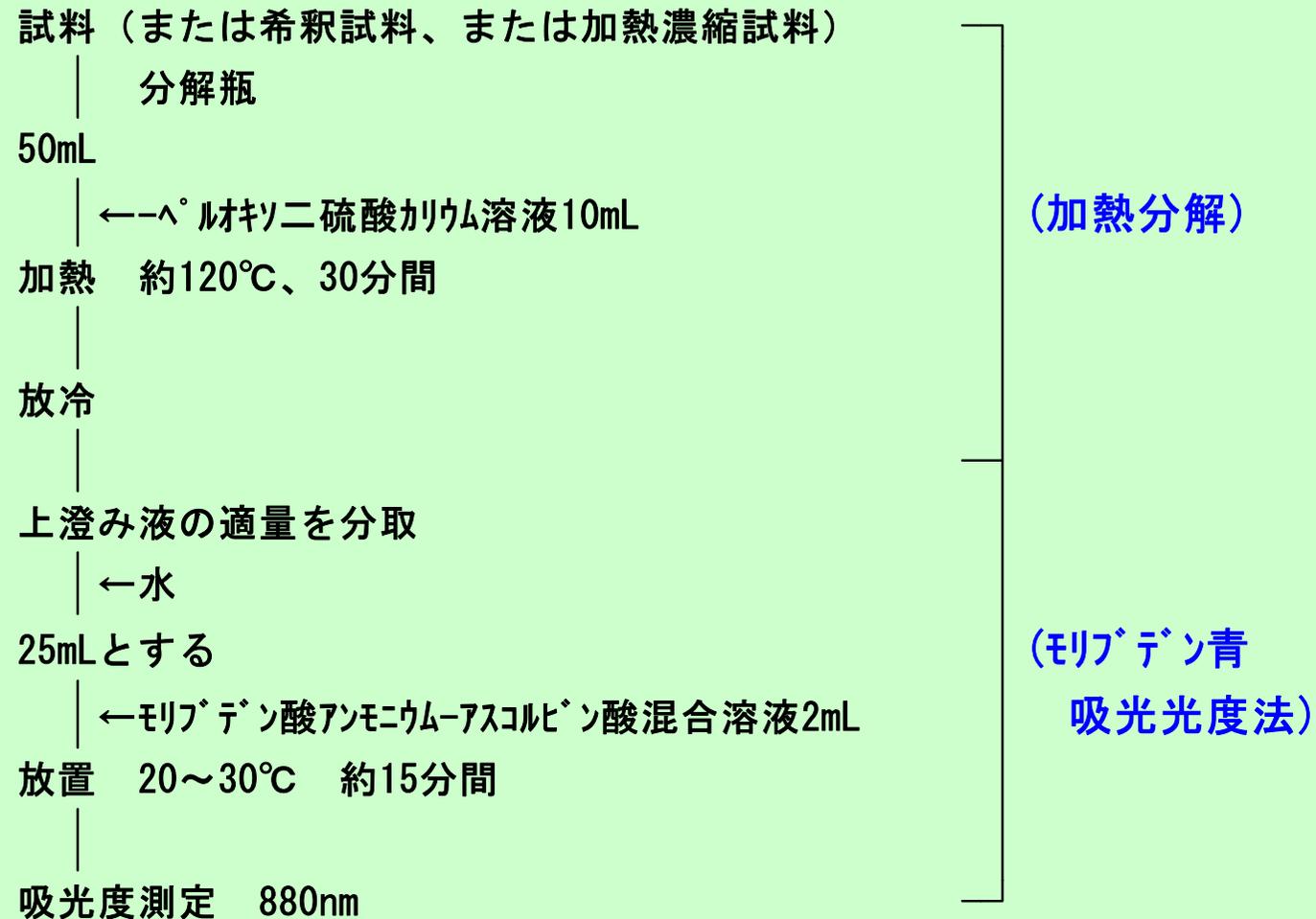
- ・46.3.1「ペルオキシ二硫酸カリウム分解法」
- ・46.3.2「硝酸-過塩素酸分解法」
- ・46.3.3「硝酸-硫酸分解法」
- ・46.3.4「流れ分析法」

を適用する

分析フロー(全燐)

JIS K 0102の46.3.1

(1) ペルオキシニ硫酸カリウム分解法



分析フロー(全燐)

(2) 硝酸-過塩素酸分解法

JIS K 0102の46.3.2

試料 適量
|
← 硝酸
加熱 15～20mLまで
|
← -硝酸 2～5mL
加熱 約10mLまで
|
← -硝酸 2mL
加熱 約10mLまで
|
← 過塩素酸 5mL
加熱 分解 時計皿
|
放冷
|
← 水 30mL
← p-ニトロフェノール溶液 数滴
← 水酸化ナトリウム溶液
中和 わずかに黄色とする
|
← 水 30mL
50mLとする
|
適量 を分取
|
← 水
25mLとする
|
← モリフテン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2mL
放置 20～30℃ 約15分間
|
吸光度測定 880nm

(加熱分解)

(モリフテン青
吸光度法)

分析フロー(全燐)

(3) 硝酸-硫酸分解法

JIS K 0102の46.3.3

試料 適量
|
← 硝酸
加熱 15～20mLまで
|
← -硫酸(1+1) 2mL
← -硝酸 2～5mL
加熱 約10mLまで
|
← -硝酸 2mL
加熱 硫酸の白煙発生まで
|
加熱 時計皿
|
放冷
|
← 水 30mL
溶解 約10分間静かに煮沸
|
← p-ニトロフェノール溶液 数滴
← 水酸化ナトリウム溶液
中和 わずかに黄色とする
|
← 水 30mL
50mLとする
|
適量を分取
|
← 水
25mLとする
|
← モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2mL
放置 20～30℃ 約15分間
|
吸光度測定 880nm

(加熱分解)

(モリブデン青
吸光度法)

分析フロー(全燐)

JIS K 0102の46.3.4

(4) 流れ分析法

JIS K 0102の46.3.4による（上記（1）と同様な原理の流れ分析法による）。

具体的には、下記のいずれかの方法による。

- ・JIS K 0170-4の7.3.3 酸化分解前処理モリブデン青発色FIA法
- ・JIS K 0170-4の7.3.5 酸化分解前処理モリブデン青発色CFA法

(注)FIAはフローインジェクション分析、CFAは連続流れ分析を指す。

分析方法別回答数(全燐)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. ℞ 財キ二硫酸カリウム分解法	301	0	1	5	7	8(3)	21
2. 硝酸-過塩素酸分解法	7	0	0	0	1	0	1
3. 硝酸-硫酸分解法	11	0	0	1	1	2(1)	4
4. 流れ分析法	100	0	0	1	1	1	3
5. その他 一部分が流れ分析	6	0	1	0	0	1	2
合計	425	0	2	7	10	12(4)	31

(注1) 「一部分が流れ分析」は、「1」の℞ 財キ二硫酸カリウム分解による処理後、「4」の流れ分析法による。

℞ 財キ二硫酸カリウム分解による処理と流れ分析の組み合わせとわかる場合には「一部分が流れ分析」に区分したが、「4」の方法に「一部分が流れ分析」が含まれる可能性がある。また、「1」中にも、「一部分が流れ分析」であるものが含まれている可能性がある。

(注2) 室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値の原因(全燐)

○外れ値等 31回答

- ・Grubbs小さい値 7回答
大きい値 10回答
- ・室内変動大きい値12回答(16回答、うち4回答はGrubbs)
- ・ND等 2回答

○原因(想定される原因)

- ・Grubbs
 - 計算間違い 11回答(共通試料中の濃度としたものを含む)
 - 汚染 1回答
 - 共通試料をそのまま測定 1回答
 - マイナスの空試験値で計算 1回答
 - その他は不明
- ・室内変動大きい
 - 検出下限値付近であった 5回答
 - 装置のドリフト等 2回答
 - 1桁での報告 1回答
 - その他は不明

要因別の解析(全燐)

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響のあった要因

・分析方法

・溶媒抽出と吸収セル 参考(分析結果に影響なかった)

分析方法に関する解析(全燐)

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. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	280	0.0709	0.00352	5.0
2. 硝酸-過塩素酸分解法	6	0.0731	0.00545	7.5
3. 硝酸-硫酸分解法	7	0.0694	0.00622	9.0
4. 流れ分析法	97	0.0698	0.00437	6.3
5. その他 一部分が流れ分析	4	0.0723	0.00586	8.1

(注1) 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%)。

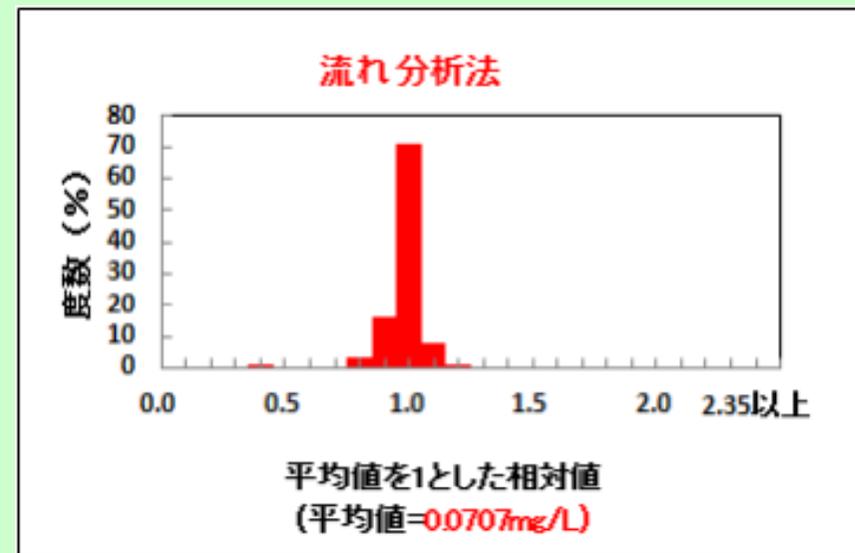
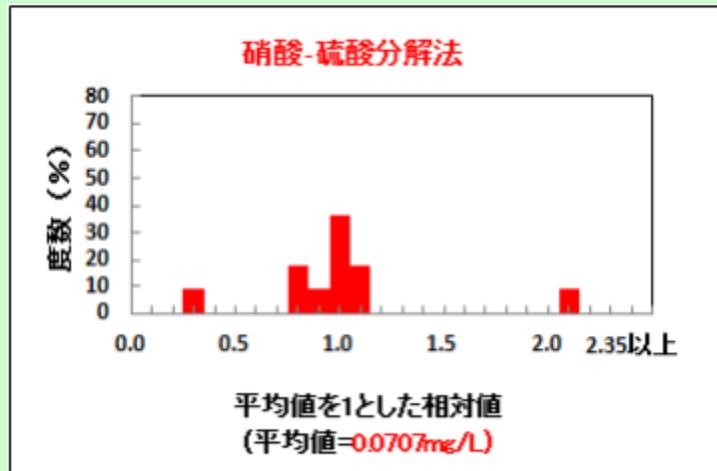
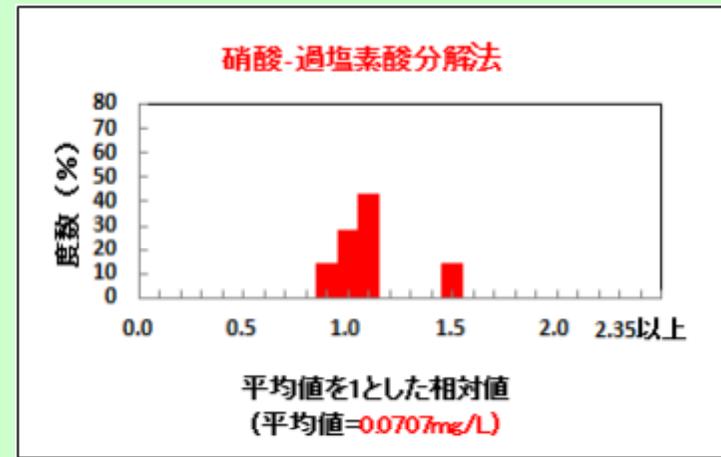
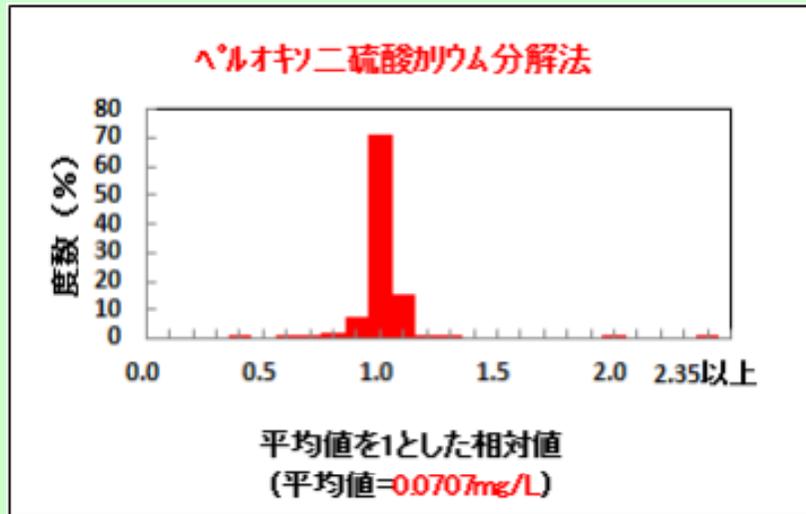
精度: 1と4

(注2) 「一部分が流れ分析」は、「1」のペルオキシ二硫酸カリウム分解による処理後、「4」の流れ分析法による。

ペルオキシ二硫酸カリウム分解による処理と流れ分析の組み合わせとわかる場合には「一部分が流れ分析」に区分したが、「4」の方法に「一部分が流れ分析」が含まれる可能性がある。また、「1」中にも、「一部分が流れ分析」であるものが含まれている可能性がある。

1.ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と4.流れ分析法では、平均値は違いがみられないしかし、室間精度はペルオキシ二硫酸カリウム分解法の方がよい

分析方法に関する解析(全燐)



分析方法に関する解析(全燐)

(流れ分析法)

方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 酸化分解前処理モリブデン青発色FIA法	2	0.0617	—	—
2. 酸化分解前処理モリブデン青発色CFA法	91	0.0700	0.00433	6.2
3. その他	4	0.0692	0.00157	2.3

(注1) 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%)

(注2) 「その他」については、JIS K0102の46.3.4に準拠した方法である。

回答の大部分は、CFA法である

溶媒抽出と吸収セルに関する解析(全燐)

(ペルオキシ二硫酸カリウム分解法)

溶媒抽出と吸収セル	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 溶媒抽出を実施しない				
1.1 セル長10mm	81	0.0709	0.00328	4.6
1.2 セル長50mm	187	0.0708	0.00365	5.1
1.3 セル長20mm又は30mm	2	0.0704	-	-
1.4 セル長100mm	5	0.0720	0.00202	2.8
2. 溶媒抽出を実施する				
2.1 セル長10mm	5	0.0745	0.00269	3.6
2.2 セル長50mm	0	-	-	-

(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%)

平均値0.0707mg/Lと低濃度であり、感度上昇のために、長光路セルの使用が多い。
溶媒抽出は多くない。
ただし、結果には影響していない。

過去の調査例(全燐)

(外れ値等棄却後の結果)

区分	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		分析用の試料 (共通試料：添加試薬と濃度)
				S. D. (mg/L)	CV%	
13年度	模擬水質	478	0.150	0.00965	6.4	分析用の試料は共通試料を50希釈したもの (ラクトース水和物360 mg/L, グリシン108 mg/L, トリポリリン酸ナトリウム30 mg/L, 塩化ナトリウム1500 mg/L)
26年度	模擬水質	394	0.0707	0.00388	5.5	分析用の試料は共通試料を20希釈したもの (ラクトース水和物250 mg/L, グリシン 20 mg/L, 硝酸カリウム40 mg/L, 磷酸水素カリウム3 mg/L, トリポリリン酸ナトリウム3 mg/L, 炭酸水素ナトリウム500 mg/L, 塩化ナトリウム3000 mg/L)

精度の違いはほとんどない

分析実施上の留意点等(全燐)

参加機関の主なコメント等

○ペルオキシニ硫酸カリウム分解法

- ・ 汚染に留意した
(器具、試験室)
- ・ 濃度が低いことに留意した
(50mmセルの使用等)

○流れ分析法

- ・ 試料のpHを確認した

V. TOC

分析方法(推奨方法)(TOC)

JIS K 0102(工場排水試験方法)に定める方法

- ・22.1「燃焼酸化-赤外線式TOC分析法」
- ・22.2「燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法」

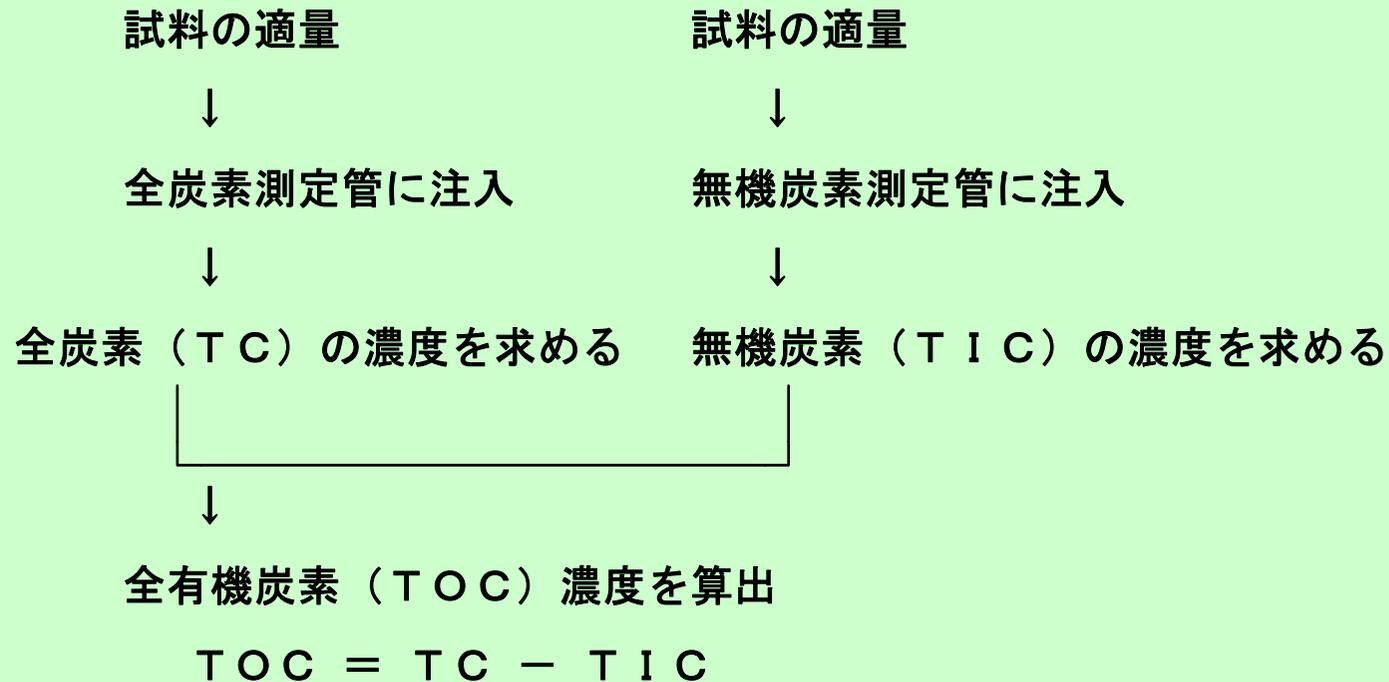
なお、TOCは、「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号)に定められていない

分析フロー(TOC)

JIS K 0102の22.1

(1) 燃焼酸化-赤外線式TOC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

(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

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					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				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	107	0	0	1	6	3(1)	10
2. JIS K 0102の 22.2 燃焼酸化-赤外線自動計測法	176	0	0	0	2	0	2
3. その他	15	0	0	1	2	0	3
合計	298	0	0	2	10	3(1)	15

(注)室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

原理による分類

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1 燃焼酸化-赤外線分析法	283	0	0	1	8	3(1)	12
2 燃焼酸化-熱伝導度	1	0	0	0	0	0	0
3 高温湿式-赤外線	3	0	0	0	0	0	0
4 紫外線-ガス透過膜式導電率	4	0	0	0	1	0	1
5 触媒酸化-赤外線	6	0	0	1	1	0	2
6 紫外線照射・湿式酸化- ガス透過膜式導電率	1	0	0	0	0	0	0
合計	298	0	0	2	10	3(1)	15

(注1)4の「紫外線-ガス透過膜式導電率測定法」には、紫外線酸化後の定量方法が不明な1回答を含む。

(注2)室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値の原因(TOC)

○外れ値等 15回答

- ・Grubbs小さい値 2回答
大きい値 10回答
- ・室内変動大きい値 3回答(4回答、うち1回答はGrubbs)

○原因(想定される原因)

- ・Grubbs大きい値
 - 検量線の範囲外で測定 3回答
 - 燃焼管の汚染等(装置の整備不足) 2回答
 - 計算間違い 4回答
 - 空試験値を差引なし、分析用溶媒(水)のTOC補正の考慮なし
 - 希釈倍率の間違い、共通試料中の濃度で表示
 - その他は不明
- ・Grubbs小さい値
 - 検量線の範囲外で測定 1回答
 - その他は不明
- ・室内変動大きい値
 - TCからTIC法での低濃度による誤差 2回答
 - その他は不明

要因別の解析: 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)

(JIS K 0102による分類)

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	97	5.23	0.232	4.4
2. 燃焼酸化-赤外線自動計測法	174	5.21	0.209	4.0
3. その他	12	5.39	0.286	5.3

(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

(原理による区分)

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	271	5.22	0.217	4.2
2 燃焼酸化-熱伝導度	1	5.23	-	-
3 高温湿式-赤外線	3	5.19	0.0265	0.5
4 紫外線-ガス透過膜式導電率	3	5.55	0.284	5.1
5 触媒酸化-赤外線	4	5.36	0.362	6.8
6 紫外線照射・湿式酸化- ガス透過膜式導電率	1	5.74	-	-

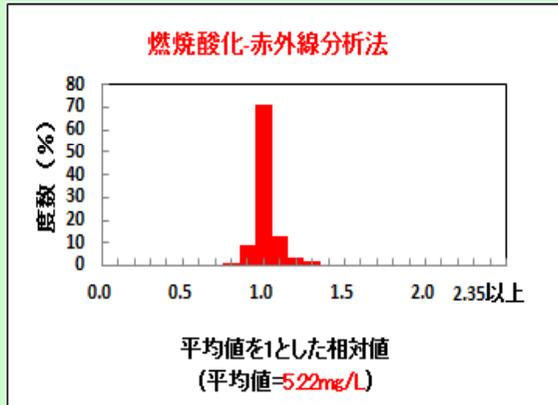
(注1)精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値: 1と4

(注2)4の「紫外線酸化-ガス透過膜式導電率測定法」には、紫外線酸化後の定量方法が不明な1回答を含む。

「その他の方法」は、回答数は少ないが、平均値が大きい

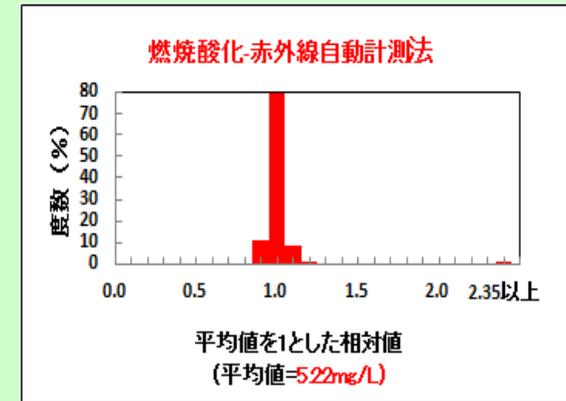
分析方法に関する解析(TOC)



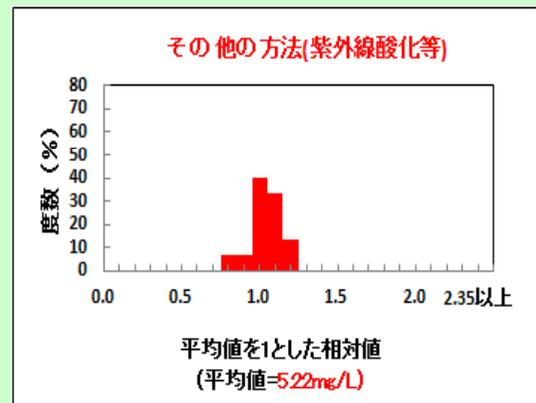
←TC-TIC法

TOC法→
(自動)

←燃烧酸化-赤外線分析法→



その他の方法



過去の調査例(TOC)

区分	TOC調製 濃度 (mg/L)	TIC調製 濃度 (mg/L)	主な TOC源	主な TIC源	棄 却	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
								S. D. (mg/L)	CV %
23年度	161	0	D(+) グルコース グリッ	試薬添加 なし	前	276	158	20.1	12.7
					後	259	159	5.86	3.7
26年度	5.3	3.6	ラクトース グリッ	炭酸水素 ナトリウム	前	298	5.57	5.5	98.7
					後	283	5.22	0.223	4.3

精度の違いはほとんどない

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
器具類からの汚染について留意した（例：使用器具の洗浄を徹底）
- 試料
時間を置かずに直ちに分析した
- 測定
空試験の低減(管理)に留意した

VI. pH

分析方法(推奨方法)(pH)

「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号)に定める方法

具体的には、

JIS K 0102の12.1に定める方法

又はガラス電極を用いる水質自動監視測定装置によりこれと同程度の計測結果の得られる方法である。

いずれもガラス電極を用いる方法(ガラス電極法)である。

分析フロー(pH)

JIS K 0102の12.1

(pH計の校正)

pH計

検出部の洗浄

ゼロ校正

中性リン酸塩標準液

検出部の洗浄

スパン校正

試料のpHが7以下の場合にはしゅう酸塩標準液又はフタル酸塩標準液

試料のpHが7を超える場合にはほう酸塩標準液又は炭酸塩標準液

ゼロ校正及びスパン校正を繰り返す

pHの指示値がpH標準液の温度に対する $\text{pH} \pm 0.05$ に一致するまで

(測定)

検出部の洗浄

試料の測定

pH値を測定

検出部の洗浄

試料の測定を繰り返す

3回の測定値が ± 0.1 に一致するまで

3回の測定値を平均して、試料のpHとする

分析方法別回答数(pH)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度	
				小さな値	大きな値	大きな値	
1. ガラス電極法	447	0	0	4	2	3(1)	9
2. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	447	0	0	4	2	3	9

(注) 室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値の原因(pH)

○外れ値等 9回答

- ・Grubbs小さい値 4回答
 大きい値 2回答
- ・室内変動大きい値 3回答(4回答、うち1回答はGrubbs)

○原因(想定される原因)

- ・記載間違い 3回答
- ・その他は不明が多い

要因別の解析(pH)

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 (省略)
- ・pH計(増幅・指示部の表示方式)
- ・pH計(検定)
- ・温度(標準液)

pH計(増幅・指示部の表示方式)に関する解析(pH)

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)

増幅・指示部の指示方式	回答数	平均値	室間精度	
			S. D.	CV %
1. アナログ式	5	8.42	0.0774	0.92
2. デジタル式	413	8.33	0.0595	0.71
3. 両方を用いるもの (アナログ式、デジタル式)	17	8.33	0.0589	0.71
4. その他	0	-	-	-

(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2、1と3

アナログとデジタルで平均値に違いがみられる

pH計(検定)に関する解析(pH)

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)

(検出部の検定)

検出部の検定	回答数	平均値	室間精度	
			S. D.	CV %
1. 検定済みであり、検定有効期間内である	426	8.33	0.0601	0.72
2. 検定済みであるが、検定有効期間を超えている	1	8.31	-	-
3. 検定を受けていない	9	8.38	0.0516	0.62
4. その他	0	-	-	-

(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

pH計の検定の有無で平均値に違いがみられるが、大きな違いではない

(増幅・指示部の検定)

増幅・指示部の検定	回答数	平均値	室間精度	
			S. D.	CV %
1. 検定済みであり、検定有効期間内である	427	8.33	0.0601	0.72
2. 検定済みであるが、検定有効期間を超えている	2	8.36	-	-
3. 検定を受けていない	6	8.39	0.0540	0.64
4. その他	0	-	-	-

(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

温度(標準液)に関する解析(pH)

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)

例：ゼロ校正(標準液の温度)

標準液の温度(°C)	回答数	平均値	室間精度	
			S. D.	CV %
1. 12.5未満	1	8.44	-	-
2. 12.5~17.5	3	8.36	0.0360	0.43
3. 17.5~22.5	108	8.35	0.0625	0.75
4. 22.5~27.5	295	8.33	0.0579	0.69
5. 27.5~32.5	11	8.29	0.0369	0.44
6. 32.5以上	0	-	-	-

(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：3と4、3と5

校正に使用した標準液の温度が低いとpHは高くなる傾向である

スパン校正の標準液の温度でも、同様な傾向である(表は省略)
試料の温度でも、その傾向がみられる(表は省略)

過去の調査例(pH)

○平成3年度の模擬酸性雨

精製水に塩類と酸を添加した試料

回答数279、平均値4.13、室間変動2.3%

○今回の調査では室間精度が大幅に改善

(回答数438、平均値8.34、室間変動0.73%)

○改善の理由(精度のよかったと想定される理由)

参加機関の分析者の水準が高い

測定に前処理が不要である

信頼できる、安定な校正用標準液が容易に入手可能である

pH計が自動校正機能・温度補正機能等を備えているものが多い

pH指示値はデジタル表示され読み取り誤差が少ない

等が考えられる

分析実施上の留意点等(pH)

参加機関の主なコメント等

○汚染

電極が汚染されていないことの確認した
電極をよく洗浄した
試験に使用するビーカーをよく洗浄した

○試料

開封後直ちに(試料到着後直ちに)測定するようにした
試料を室温に戻してから測定した
標準液と試料の温度を(できるだけ)そろえるよう留意した
標準液と試料の温度管理に注意した
標準液と試料の温度を25°C(20°C)に調整した

○pH計

電極内部液を新しいものに入れ替えてから測定を行った

○校正

校正は3点(例えばpH4、pH7、pH9)の3点校正を実施した

○測定

指示値が安定してから測定を行った