

平成29年度環境測定分析統一精度管理調査 説明会

調査結果の概要

1. 一般項目（模擬排水）
2. 窒素酸化物（模擬排ガス）
3. VOC（模擬水質）

平成30年2月28日 東京
平成30年3月 7日 福岡
平成30年3月12日 大阪



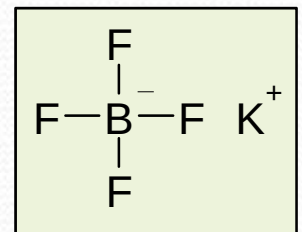
1. 基本精度管理調査結果 (一般項目)の概要

1.1 調査対象

- 共通試料1
 模擬排水試料
- 基本精度管理調査
 3回の併行測定
- 分析対象項目
 - (1) COD
 - (2) BOD
 - (3) ふっ素
 - (4) ほう素
 - (5) TOC

1.2 試料

No.	分析対象項目等	濃度 (mg/L)	備考
1	D(+)-グルコース	320	COD、BOD、 TOC源
2	グリシン	54	BOD、TOC源
3	フッ化ナトリウム	10	4.5 mg-F/L
4	テトラフルオロホウ酸カリウム	7.5	4.5 mg-F/L 0.64 mg-B/L
5	硝酸カリウム	180	共存物質として
6	リン酸二水素カリウム	33	共存物質として
7	塩化ナトリウム	3000	共存物質として



1.3 分析方法

模擬排水試料(実施要領より抜粋)

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年環境省告示第64号。以下、「排水基準告示」というに定める方法による分析する。

ただし、TOCについては、JIS K 0102(工場排水試験方法)に定める方法により分析する。

...

なお、以上の方法に基づき作成した「推奨方法」を添付している。

1.4 分析方法(推奨方法)

分析方法	COD	BOD (溶存酸素の測定)	ふっ素	ほう素	TOC
滴定法	○	○ : よう素滴定法 : ミー変法			
イオン電極法		○ : 隔膜電極法	○		
光学式センサー法		○			
吸光光度法			○	○	
ランタン-アリザリンコンフ レキソ吸光光度法			○		
メチレンブルー吸光光度法				○	
アゾ メチンH吸光光度法				○	
イオンクロマトグラフ法			○		
流れ分析法			○		
ICP発光分光分析法				○	
ICP質量分析法				○	
燃焼酸化-赤外線式TOC分析法					○
燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法					○

1.5 回答数等

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %
		N≠3	ND等	Grubbs	室内変動	計	
COD	445	2	0	5	1	8	1.8
BOD	396	4	0	9	1	14	3.5
ふっ素	364	1*	0	2	0	3	0.82
ふっ素**	276	1*	0	13	2	16	5.8
ほう素	368	0	0	20	(2)	20	6.0
TOC	275	0	0	11	3	14	5.1

(注1) *：測定値のみ入力がない回答

(注2) **：水蒸気蒸留による前処理を実施していないと回答した全88回答（吸光光度法5、イオン電極法2、イオンクロマトグラフ法81回答）を除いて、棄却検定を行った（詳細は後述）。

カッコ()内の数値は重複しているもので、計には含めない。

1.6 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	160	241	5.32	200
BOD	100	377	15.1	239
ふっ素	0.800	14.2	25.6	7.48
ふっ素*	6.31	10.7	6.97	8.48
ほう素	0.472	0.878	8.00	0.675
TOC	124	165	3.89	144

(注)*: 水蒸気蒸留による前処理を実施していないと回答した全88回答（吸光光度法5、イオン電極法2、イオンクロマトグラフ法81回答）を除いて、棄却検定を行った（詳細は後述）。

1.7 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)	設定濃度 (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %				
COD	前	445	200	17.2	8.60	19.0	260	200	—
	後	437	200	10.6	5.31	161	241	200	
BOD	前	396	235	48.1	20.5	12.1	404	239	—
	後	382	239	36.1	15.1	125	350	240	
ふっ素	前	363	7.49	1.92	25.6	0.570	20.0	8.22	9.00
	後	361	7.48	1.77	23.7	0.848	10.6	8.22	
	前**	276	8.36	1.24	14.8	0.848	19.97	8.46	
	後**	260	8.49	0.577	6.98	6.76	10.6	8.53	
ほう素	前	368	0.663	0.120	18.1	0.00658	1.17	0.677	0.640
	後	348	0.675	0.540	8.00	0.499	0.855	0.678	
TOC	前	275	149	81.3	54.7	15.4	1470	144	144
	後	261	144	5.42	3.76	125	161	144	

(注1)*: Grubbs検定によるもの。「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)**: 水蒸気蒸留による前処理を実施していない回答を除いて解析した結果を示している。

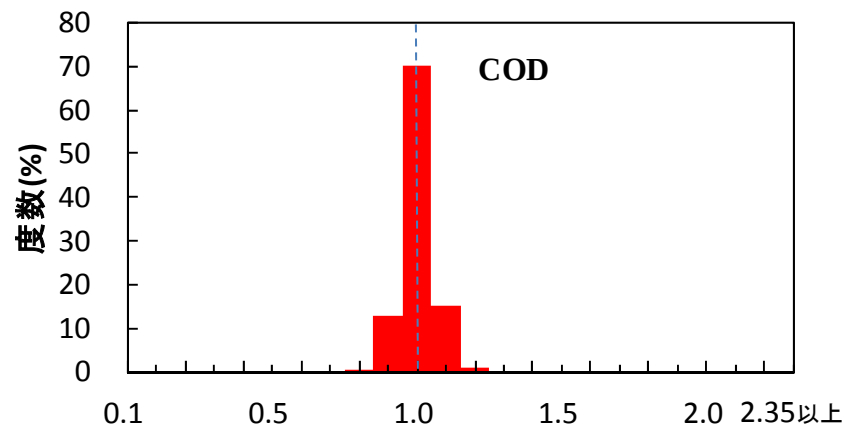
1.8 室内精度等

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%			設定濃度 (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値	
COD	後	3	437	2.08	1.04	–	4.53	0.584	–
BOD	後	3	382	8.01	3.35	0	13.2	1.89	–
ふっ素	後	3	361	0.183	2.44	–	19.4	0.854	9.00
	後**	3	260	0.154	1.82	0	6.64	0.946	
ほう素	後	3	348	0.0119	1.76	0	13.3	0.742	0.640
TOC	後	3	261	1.22	0.847	0	3.14	0.414	144

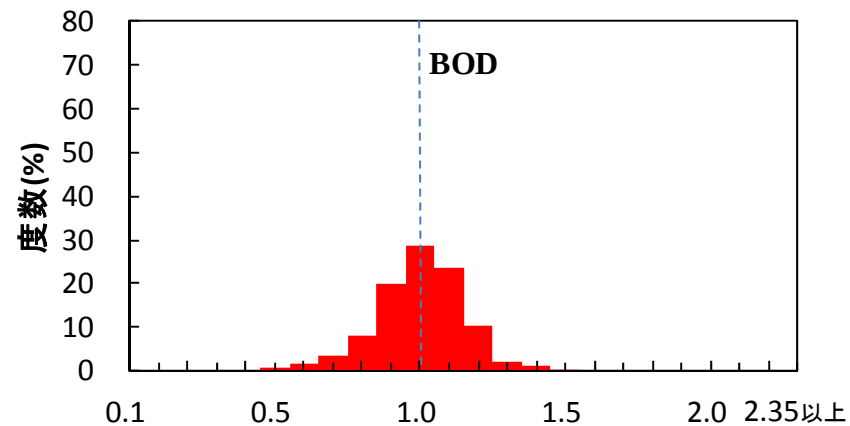
(注1)* : Grubbs検定によるもの。

(注2)** : 水蒸気蒸留による前処理を実施していない回答を除いて解析した結果を示している。

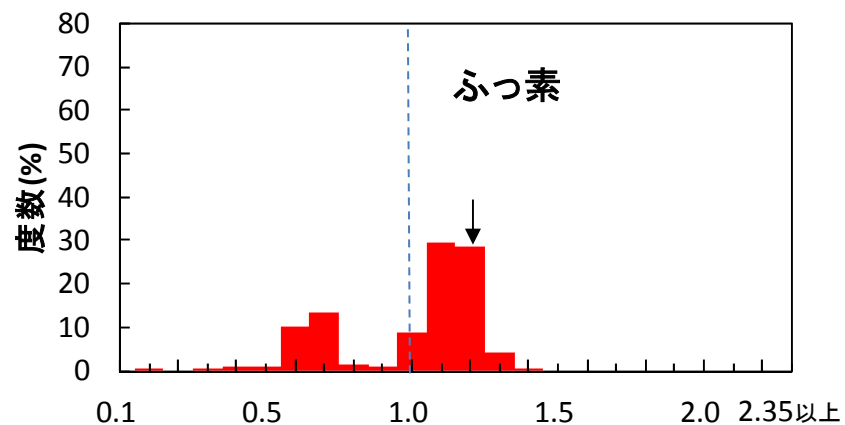
1.9 ヒストグラム(1)



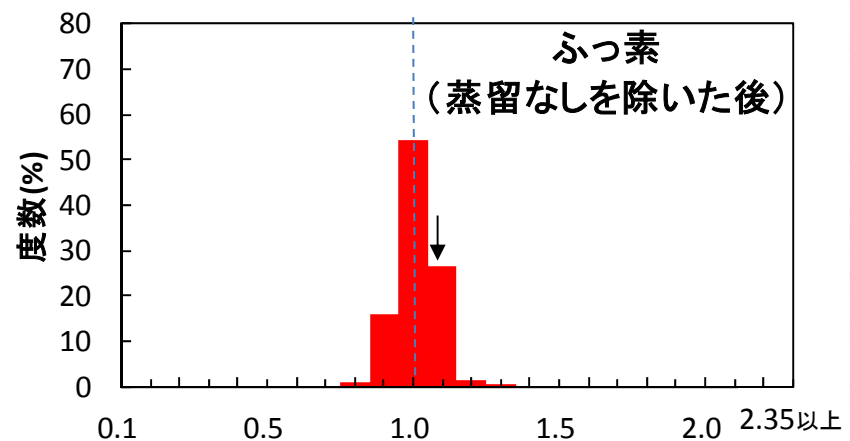
平均値を1とした相対値
(平均値=200 mg/L)



平均値を1とした相対値
(平均値=239mg/L)

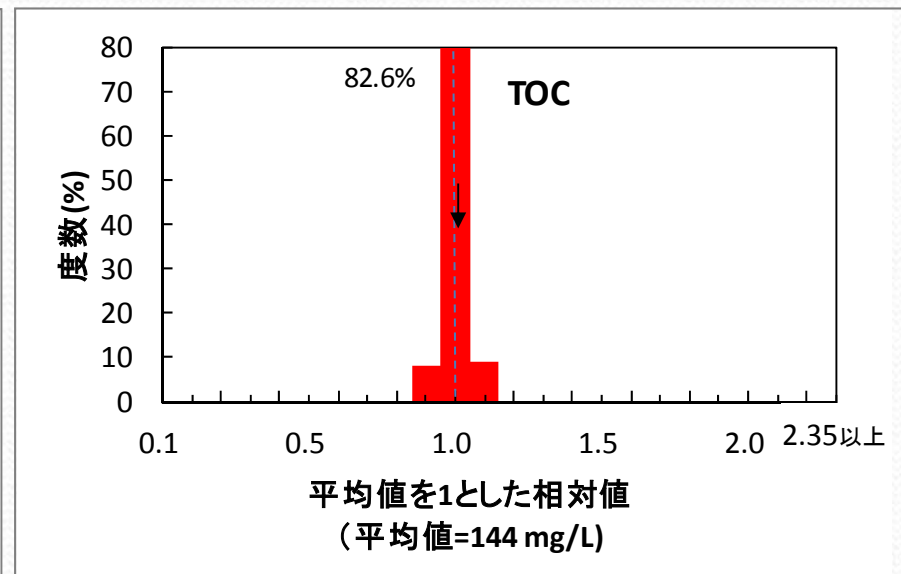
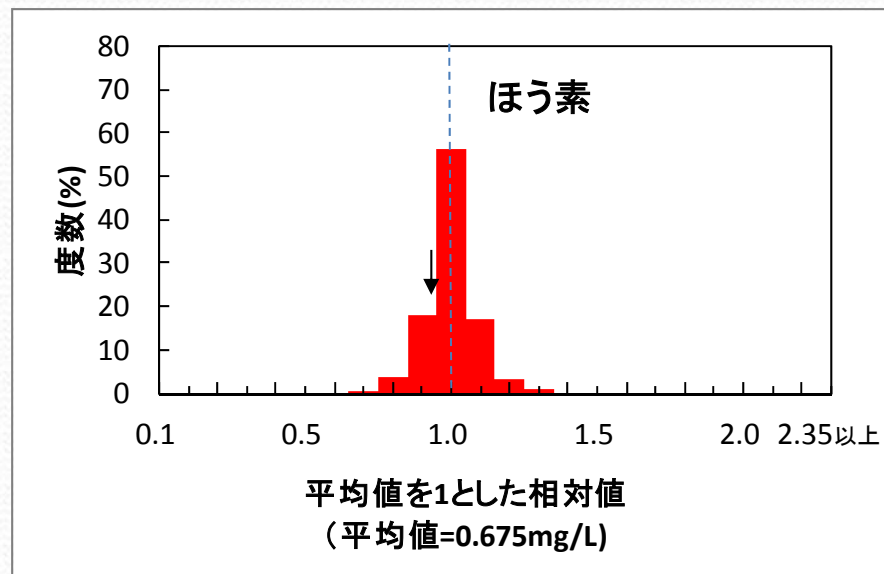


平均値を1とした相対値
(平均値=7.48 mg/L)



平均値を1とした相対値
(平均値=8.49 mg/L)

1.10 ヒストグラム(2)





2. 基本精度管理調査結果 (窒素酸化物等)の概要

2.1 調査対象

- 共通試料2
模擬排ガス試料
- 基本精度管理調査
1～5回の併行測定（n=3を必須とはしない）
- 分析対象項目
 - (1) NO_x
 - (2) SO_x

2.2 試料

共通試料 2	
試料名称	模擬排ガス試料（NO _x 及びSO _x 分析用）
容器	1 Lプッシュ缶（充填量約 7 L）
試料ガス	窒素バランスのガス 設定濃度： 窒素酸化物（NO _x ） 90ppm [一酸化窒素（NO）を使用] 硫黄酸化物（SO _x ） 126ppm [二酸化硫黄（SO ₂ ）を使用]

- ・質量比混合法により試料ガスを47 L容器に充填圧力10 MPaで調製し、内容量 1 Lのスプレー缶に0.73 MPa以上として約7 L充填した。
- ・試料容器であるスプレー缶については、あらかじめ内部を窒素で置換し、試料ガスと同組成の原料ガスを充填して一定期間静置した後、再度内部を窒素で置換し、真空引きし試料ガスを充填している。

2.3 分析方法（推奨方法）

分析方法		NOx	SOx
イオンクロマトグラフ法		○	○
滴定法	沈殿滴定法（アルセナゾⅢ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
 なお、これらのJISには、上表の化学分析法の他に、
 連続分析法も含まれている

2.4 回答数等

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
窒素酸化物 (NO _x)	170	1	4	5	2.9
硫黄酸化物 (SO _x)	192	0	6	6	3.1

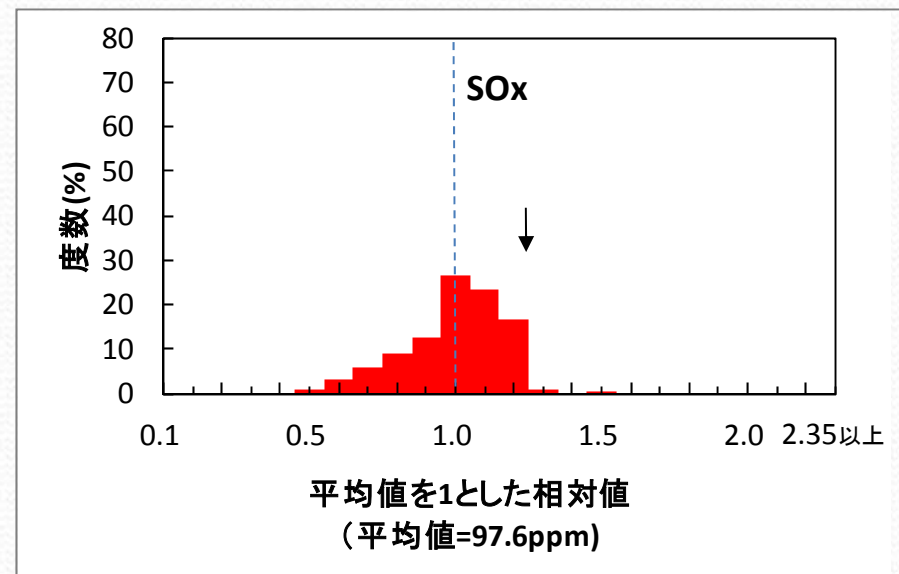
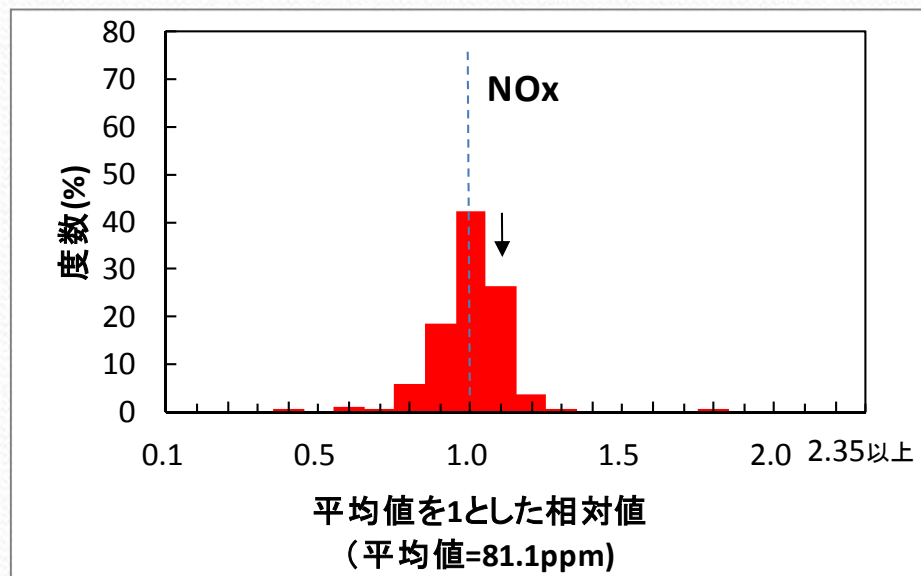
2.5 棄却限界値と平均値

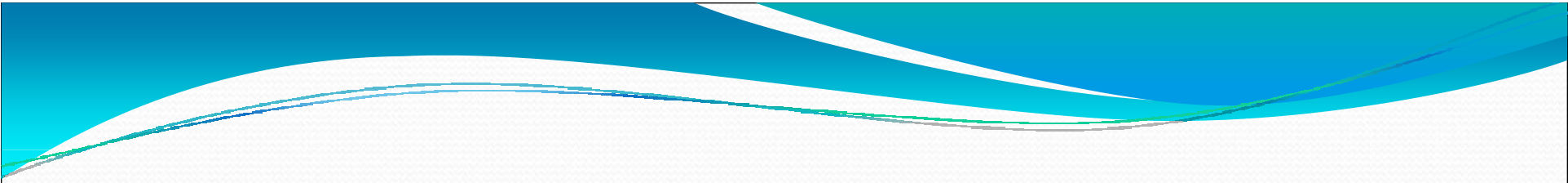
分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (ppm)	上限値 (ppm)	外れ値等棄却後の 平均値 (ppm)
窒素酸化物 (NO _x)	54.4	108	81.1
硫黄酸化物 (SO _x)	36.3	159	97.6

2.6 室間精度等

分析項目	棄却	回答数	平均值 (ppm)	室間精度		最小値 (ppm)	最大値 (ppm)	中央値 (ppm)	設定 濃度 (ppm)
				S. D. (ppm)	CV%				
窒素 酸化物 (NO _x)	前	169	80.8	10.2	12.6	35.4	142	80.8	90
	後	165	81.1	7.53	9.28	55.7	105	81.1	
硫黄 酸化物 (SO _x)	前	192	97.4	23.8	24.5	18.7	236	98.5	126
	後	186	97.3	17.1	17.5	52.0	158	98.9	

2.7 ヒストグラム





3. 高等精度管理調査結果 (VOC)の概要

3.1 調査対象

- 高等精度管理調査(共通試料3: 模擬排水試料)
測定回数1～5回
- 分析対象項目
(詳細項目) 1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン
(参照項目) 1,1,1-トリクロロエタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、1,4-ジオキサン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン
- 共存物質 塩化ナトリウム、クロロエチレン(塩化ビニルモノマー)
- 媒体 純水

3.2 試料

○模擬排水試料（共通試料3）

（詳細項目） 1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン； **いずれもメタノール標準原液**

（参照項目） 1,1,1-トリクロロエタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、1,4-ジオキサン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン；
いずれもメタノール標準原液

（共存成分） 塩化ナトリウム（特級）； **粉末**
クロロエチレン（塩化ビニルモノマー）； **メタノール溶液**
を純水に溶かして調製

- ・ 200 mL容褐色ガラス瓶の最大充填量に対して充填率99%（ほぼ満水）、容量270 mL程度を充填
- ・ 参加機関へは瓶を1個送付

3.3 試料(調製濃度)

	成分名	濃度 (mg/L)
詳細項目	1, 1-ジクロロエチレン	0. 020
	ジクロロメタン	0. 0020
	トランス-1, 2-ジクロロエチレン	0. 010
	シス-1, 2-ジクロロエチレン	0. 0050
	1, 2-ジクロロエタン	0. 0020
参照項目	1, 1, 1-トリクロロエタン	0. 020
	ベンゼン	0. 0020
	トリクロロエチレン	0. 0020
	1, 2-ジクロロプロパン	0. 0060
	1, 4-ジオキサン	0. 010
	1, 1, 2-トリクロロエタン	0. 0020
	テトラクロロエチレン	0. 0020
共存物質	塩化ナトリウム	15
	クロロエチレン (塩化ビニルモノマー)	0. 0020

3.4 分析方法(推奨方法)

対象項目 分析方法	<i>t</i> -1, 2- ジクロロエチレン	<i>1, 1, 1</i> - トリクロロエタン <i>1, 1, 2</i> - トリクロロエタン トリクロロエチレン テトラクロロエチレン	<i>1, 1</i> -ジクロロエチレン ジクロロメタン <i>c</i> -1, 2- ジクロロエチレン ベンゼン 1, 2-ジクロロプロパン*	1, 2- ジクロロエタン	<i>1, 4</i> - ジオキサン
PT-GC/MS	○1	○1, 2	○1, 2	○1, 2	○1, 2
HS-GC/MS	○1	○1, 2	○1, 2	○1, 2	○1, 2
PT-GC (ECD)	○1	○1, 2		○1, 2	
PT-GC (FID)			○1, 2	○1, 2	
HS-GC (ECD)		○1, 2			
溶媒抽出-GC (ECD)		○1, 2			
固相抽出-GC/MS					○1, 2

(注) 斜体の項目は参照項目

○1：地下水環境基準告示に規定する方法

○2：水質環境基準告示に規定する方法

*：要監視項目測定方法に規定する方法

3.5 回答数等

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
1,1-ジクロロエチレン	344	0	17	17	4.9
ジクロロメタン	352	3	15	18	5.1
トランス-1,2-ジクロロエチレン	343	0	17	17	5.0
シス-1,2-ジクロロエチレン	354	1	15	16	4.5
1,2-ジクロロエタン	358	1	16	17	4.7
1,1,1-トリクロロエタン	294	0	18	18	6.1
ベンゼン	302	0	14	14	4.6
トリクロロエチレン	300	1	16	17	5.7
1,2-ジクロロプロパン	261	1	8	9	3.4
1,4-ジオキサン	230	1	10	11	4.8
1,1,2-トリクロロエタン	301	1	14	15	5.0
テトラクロロエチレン	298	0	17	17	5.7

3.6 棄却限界値と平均値

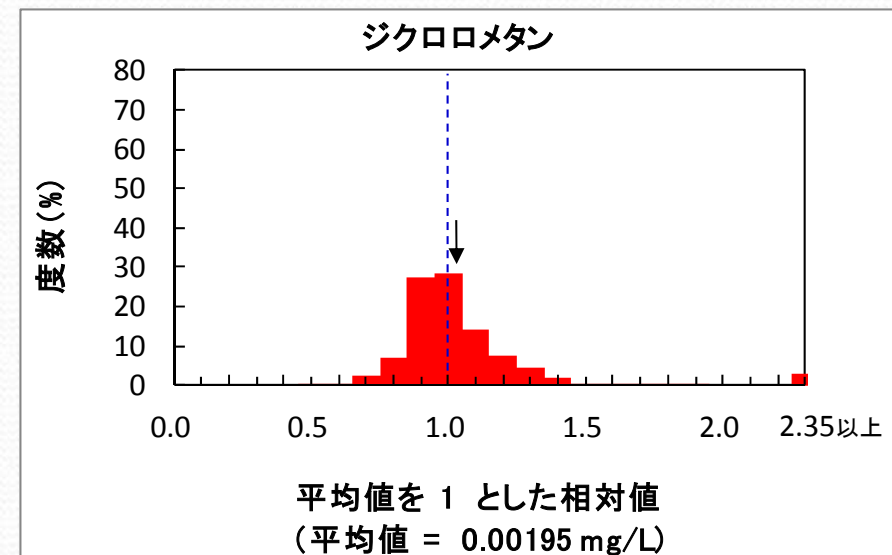
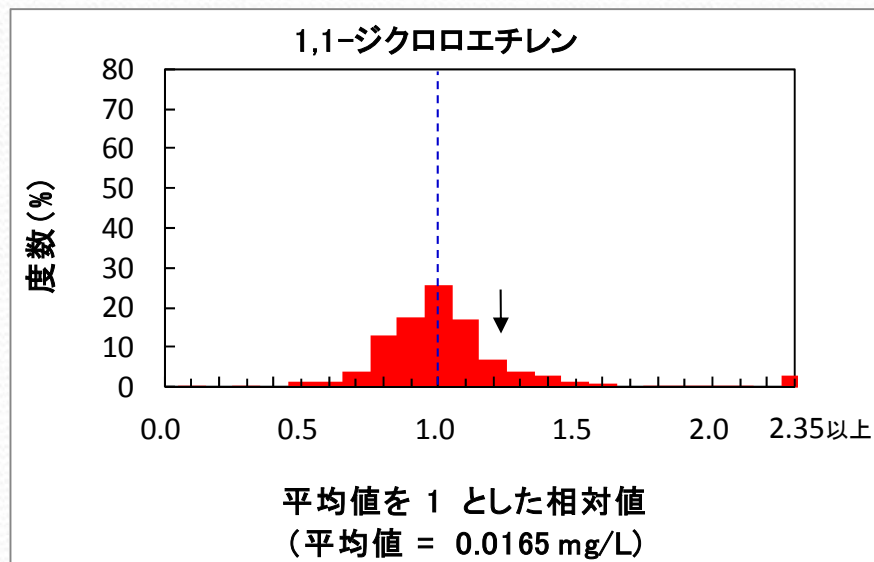
分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	外れ値等棄却後の 平均値 (mg/L)
1, 1-ジクロロエチレン	0.00507	0.0280	0.0165
ジクロロメタン	0.000835	0.00306	0.00195
トランス-1, 2-ジクロロエチレン	0.00369	0.0130	0.00836
シス-1, 2-ジクロロエチレン	0.00214	0.00684	0.00449
1, 2-ジクロロエタン	0.000964	0.00284	0.00190
1, 1, 1-トリクロロエタン	0.00664	0.0262	0.0164
ベンゼン	0.000863	0.00259	0.00173
トリクロロエチレン	0.000874	0.00275	0.00181
1, 2-ジクロロプロパン	0.00284	0.00814	0.00549
1, 4-ジオキサン	0.00541	0.0142	0.00978
1, 1, 2-トリクロロエタン	0.00103	0.00274	0.00188
テトラクロロエチレン	0.000685	0.00244	0.00156

3.7 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 %				
1,1-ジクロロエチレン	前	344	0.387	2.56	660	0.00228	21.4	0.0164	0.020
	後	327	0.0165	0.00306	18.5	0.00823	0.0272	0.0163	
ジクロロメタン	前	349	0.0554	0.371	670	0.000946	4.35	0.00192	0.0020
	後	334	0.00195	0.000297	15.2	0.000946	0.00302	0.00190	
トランス-1,2-ジクロロエチレン	前	343	0.210	1.42	675	0.00371	15.2	0.00839	0.010
	後	326	0.00836	0.00125	14.9	0.00371	0.0126	0.00828	
シス-1,2-ジクロロエチレン	前	353	0.128	0.826	647	0.00147	8.95	0.00445	0.0050
	後	338	0.00449	0.000626	13.9	0.00249	0.00667	0.00443	
1,2-ジクロロエタン	前	357	0.165	2.18	1320	0.00107	40.8	0.00190	0.0020
	後	341	0.00190	0.000251	13.2	0.00107	0.00276	0.00188	
1,1,1-トリクロロエタン	前	294	0.303	2.14	707	0.00136	18.9	0.0163	0.020
	後	276	0.0164	0.00265	16.1	0.00978	0.0250	0.0163	
ベンゼン	前	302	0.0404	0.277	687	0.00100	2.74	0.00172	0.0020
	後	288	0.00173	0.000233	13.5	0.00100	0.00250	0.00171	
トリクロロエチレン	前	299	0.242	3.46	1430	0.00113	59.7	0.00181	0.0020
	後	283	0.00181	0.000253	14.0	0.00113	0.00267	0.00180	
1,2-ジクロロプロパン	前	260	0.0951	0.699	735	0.00360	6.64	0.00542	0.0060
	後	252	0.00549	0.000722	13.1	0.00360	0.00805	0.00539	
1,4-ジオキサン	前	229	0.218	1.42	651	0.00104	12.7	0.00984	0.010
	後	219	0.00978	0.00121	12.3	0.00559	0.0140	0.00982	
1,1,2-トリクロロエタン	前	300	0.0406	0.273	673	0.00108	2.51	0.00188	0.0020
	後	286	0.00188	0.000232	12.3	0.00108	0.00272	0.00187	
テトラクロロエチレン	前	298	0.0370	0.252	681	0.000837	2.51	0.00156	0.0020
	後	281	0.00156	0.000237	15.2	0.000837	0.00239	0.00155	

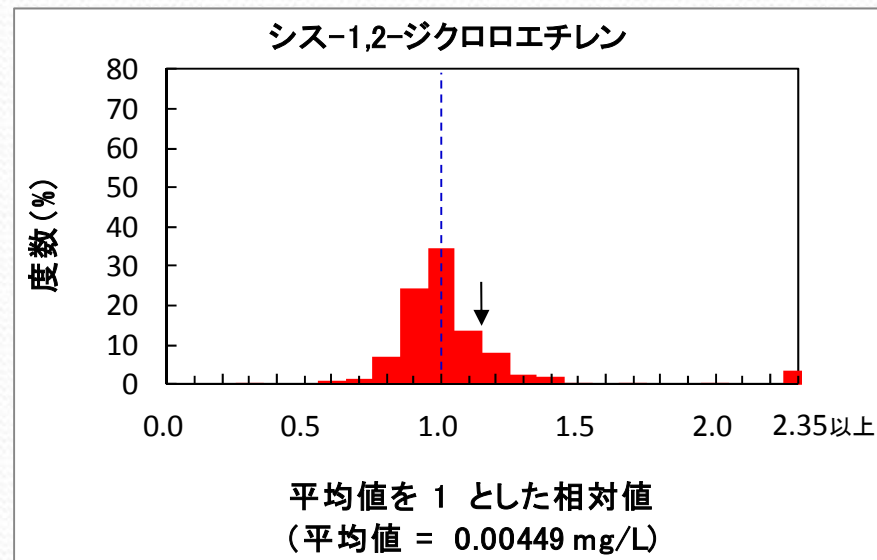
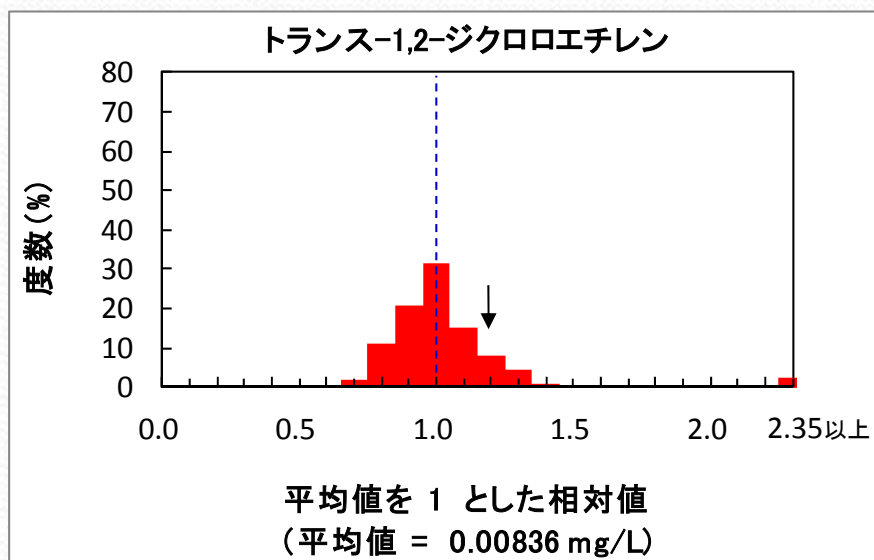
3.8 ヒストグラム(1)

↓ は設定値(調製濃度)



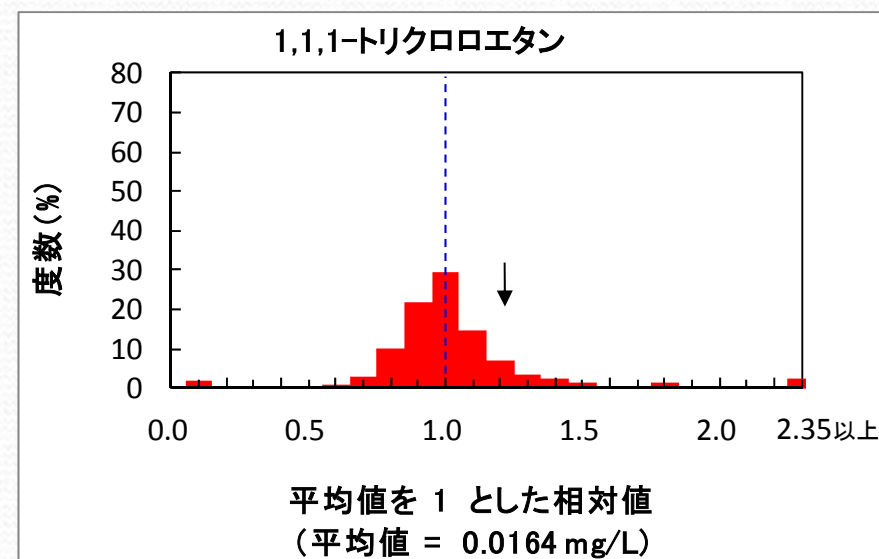
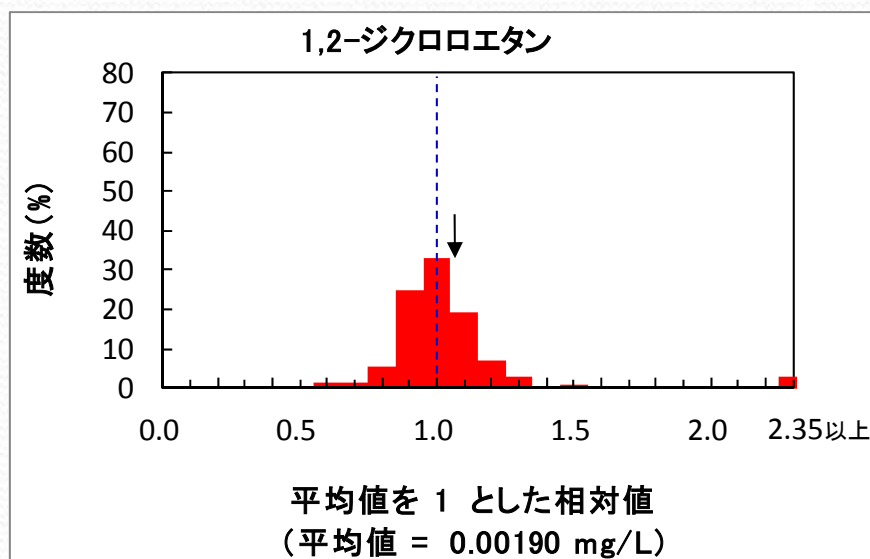
3.9 ヒストグラム(2)

↓ は設定値(調製濃度)



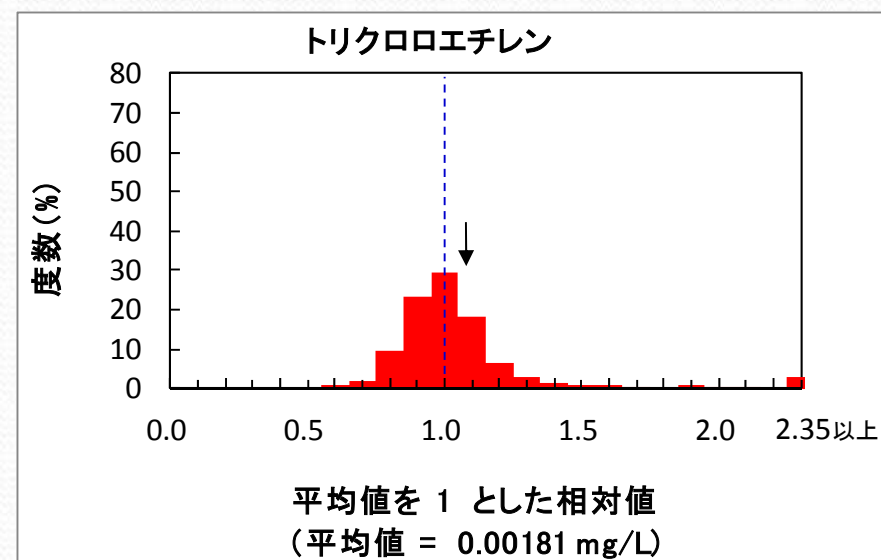
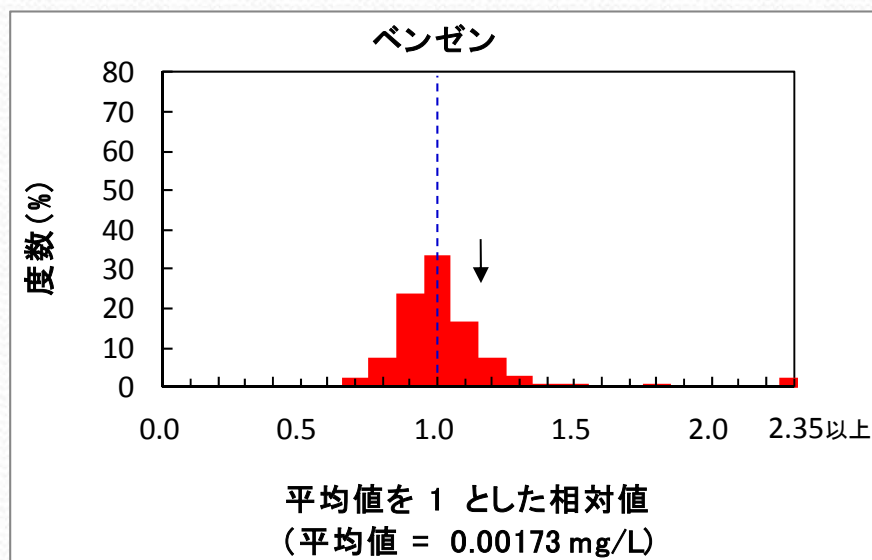
3.10 ヒストグラム(3)

↓ は設定値(調製濃度)



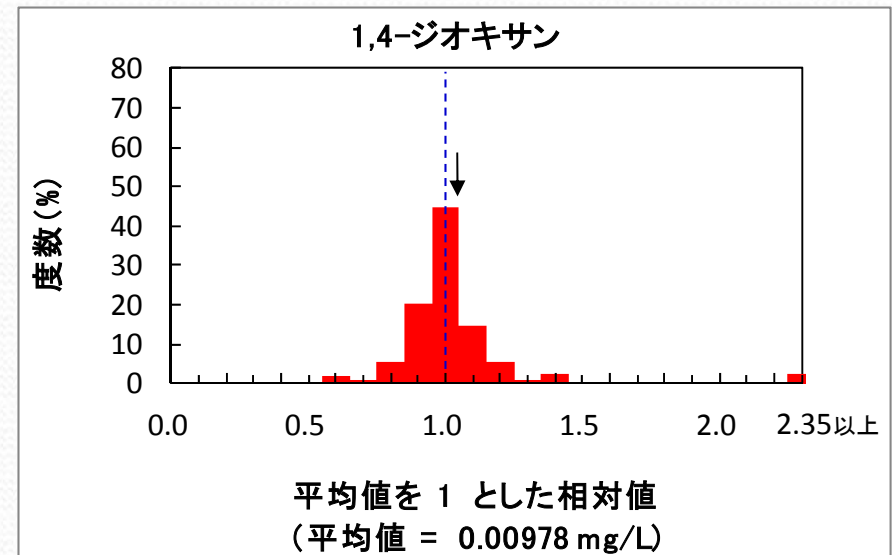
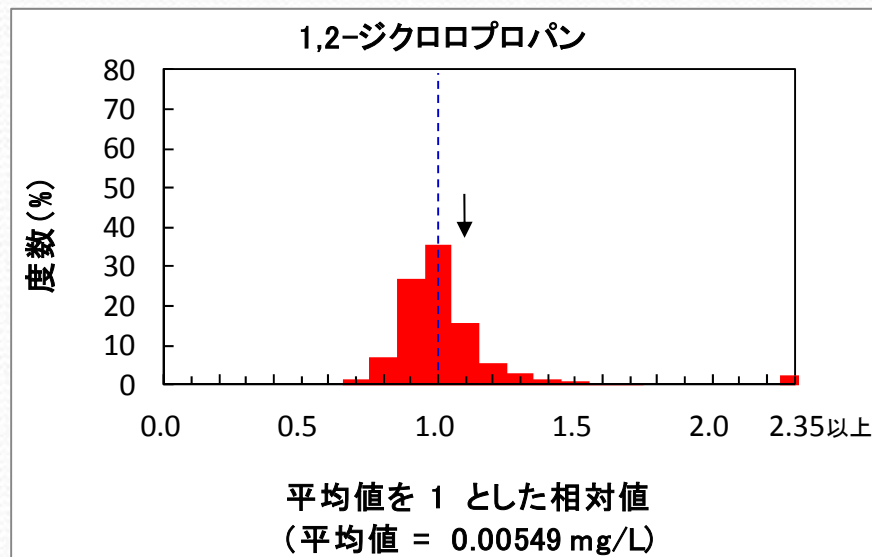
3.11 ヒストグラム(4)

↓ は設定値(調製濃度)



3.12 ヒストグラム(5)

↓ は設定値(調製濃度)



3.13 ヒストグラム(6)

↓ は設定値(調製濃度)

