

# 令和3年度環境測定分析 統一精度管理調査 模擬排水試料

- 1.COD(詳細項目)
- 2.BOD(硝化抑制有り)(詳細項目)
- 3.TOC(詳細項目)
- 4.全燐(詳細項目)
- 5.ふっ素及びその化合物(詳細項目)
- 6.ほう素及びその化合物(詳細項目)

各説明項目の後ろに括弧で本編の関連ページ、または引用した資料を記載しました。

# 目次

- 1. 調査結果の概要 . . . . . 3
- 2. 個別の結果について
- 2. 1 COD . . . . . 14
- 2. 2 BOD（硝化抑制有り） . . . . . 19
- 2. 3 TOC . . . . . 28
- 2. 4 全燐 . . . . . 34
- 2. 5 ふっ素及びその化合物 . . . . . 40
- 2. 6 ほう素及びその化合物 . . . . . 48

# 1. 調査結果の概要

# 1.1 調査対象(本編3、4、8頁)

- 共通試料1: 模擬排水試料(本編3、4頁)

- 共通試料1-1

- ラクトース水和物、グリシン、亜硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、及び塩化アンモニウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化したもの。

- 共通試料1-2

- リン標準液、アデノシンーリン酸、ふっ素標準液、テトラフルオロホウ酸カリウム、ほう素標準液の所定量を超純水に、混合・均質化したもの。分析機関は10倍希釈して分析に用いる

- 基本精度管理調査(本編7頁): 3回の併行測定が必須

- 分析対象項目(本編3頁)

- (共通試料1-1)

- (1) COD

- (2) BOD(硝化抑制有り)

- (3) TOC

- (共通試料1-2)

- (4) 全燐

- (5) ふっ素及びその化合物

- (6) ほう素及びその化合物

# 1.2 試料(本編4頁)

区分		分析対象項目等	共通試料濃度 (mg/L)(添加量)	備考
共通試料 1-1	模擬排水 試料	ラクトース水和物 グリシン 亜硝酸ナトリウム 硝酸カリウム 塩化アンモニウム	250 50.0 4.90 72.0 45.8	
共通試料 1-2	模擬排水 試料	リン標準液 アデノシン-リン酸 ふっ素標準液 テトラフルオロホウ酸カリウム ほう素標準液 (リンとして) (ふっ素として) (ほう素として)	2.50 25.5 3.00 5.25 1.55 4.77 6.00 2.00	10倍希釈 後の濃度 を示す。

# 1.3 分析方法-1(本編6頁)

分析方法	COD	BOD(溶存酸素の測定)	TOC
滴定法	○		
よう素滴定法		○	
ミラー変法		○	
隔膜電極法		○	
光学式センサ法		○	
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

○:環境庁告示第64号に定める方法

○1:JIS K 0102-1 またはJIS K 0102に規定する方法

# 1.3 分析方法—2(本編6頁)

分析方法	全燐	ふっ素及び その化合 物	ほう素及び その化合 物
ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	○		
硝酸-過塩素酸分解法	○		
硝酸-硫酸分解法	○		
ランタン-アリザリンコンプレキソン 吸光光度法		○	
イオン電極法		○	
イオンクロマトグラフ法		○	
流れ分析法	○	○	
メチレンブルー吸光光度法			○
アゾメチンH吸光光度法			○
ICP発光分光分析法			○
ICP質量分析法			○

○:環境庁告示第64号に定める方法

# 1.4 回答数等(本編12頁)

分析項目	回答数 <sup>*1</sup>	棄却数 <sup>*2</sup>						棄却率
		N≠3	ND等	Grubbs	平均値の 0.113倍以下	室内精 度 <sup>*3</sup>	計	% <sup>*4</sup>
COD	436	1	0	5	0	2(1)	7	1.61
BOD(硝化抑制有り)	349	3	0	3	0	1(1)	6	1.72
TOC	269	0	0	7	0	2(1)	8	2.97
全燐	404	1	0	18	0	12(2)	29	7.18
ふっ素及びその化合物	358	3	0	20	0	5(1)	27	7.54
ほう素及びその化合物	389	0	0	24	0	5(1)	28	7.20

\*1:回答数には解析対象外としたN≠3を含む

\*2:棄却数には解析対象外としたN≠3を含む

\*3:( )内はGrubbsの検定での棄却数を示す

\*4:棄却率=(棄却数÷回答数)×100



# 1.5 棄却限界値と平均値(本編13頁)

分析項目	Grubbsの検定		室内精度	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 CV%	外れ値等棄却 後の平均値 (mg/L)
COD	143	188	3.55	165
BOD(硝化抑制有り)	33.8	295	21.2	165
TOC	98.7	133	3.99	116
全燐	4.19	5.19	2.79	4.69
ふっ素及びその化合物	3.99	7.42	7.76	5.72
ほう素及びその化合物	1.68	2.31	4.06	2.00

# 1.6 空間精度等(本編15頁)

分析項目	棄却 <sup>*1</sup>	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)	設定濃度 (mg/L)
				SD (mg/L)	CV%				
COD	前	435	165	7.38	4.47	108	220	166	-
	後	<b>429</b>	<b>165</b>	<b>5.87</b>	<b>3.55</b>	<b>143</b>	<b>182</b>	<b>166</b>	
BOD(硝化抑制有り)	前	346	165	40.9	24.9	20.4	513	162	-
	後	<b>343</b>	<b>165</b>	<b>34.9</b>	<b>21.2</b>	<b>48.6</b>	<b>274</b>	<b>162</b>	
BOD(硝化抑制無し) <sup>*2</sup>	前	84	166	41.4	25.0	21.1	231	171	-
	後	<b>81</b>	<b>171</b>	<b>32.2</b>	<b>18.8</b>	<b>104</b>	<b>231</b>	<b>173</b>	
TOC	前	269	115	12.6	10.9	5.68	164	115	116
	後	<b>261</b>	<b>116</b>	<b>4.62</b>	<b>3.99</b>	<b>98.9</b>	<b>132</b>	<b>115</b>	
全燐	前	403	6.02	11.1	185	3.84	193	4.70	4.77
	後	<b>375</b>	<b>4.69</b>	<b>0.131</b>	<b>2.79</b>	<b>4.31</b>	<b>5.05</b>	<b>4.69</b>	
ふっ素及びその化合物	前	355	6.36	5.82	91.5	0.427	56.0	5.81	6.00
	後	<b>331</b>	<b>5.72</b>	<b>0.444</b>	<b>7.76</b>	<b>4.02</b>	<b>6.97</b>	<b>5.82</b>	
ほう素及びその化合物	前	389	2.21	2.07	93.8	0.198	21.6	2.00	2.00
	後	<b>361</b>	<b>2.00</b>	<b>0.0811</b>	<b>4.06</b>	<b>1.69</b>	<b>2.30</b>	<b>2.00</b>	

\*1:Grubbsの検定及び統計的外れ値(室内精度)の棄却によるもの。「棄却前」、「棄却後」ともに、測定回数が基本精度管理調査として実施要領に定められた併行測定回数の3回に満たないのものは含まない。

\*2:参考値。比較のため併行測定回数が3回に満たないのものは含まない。

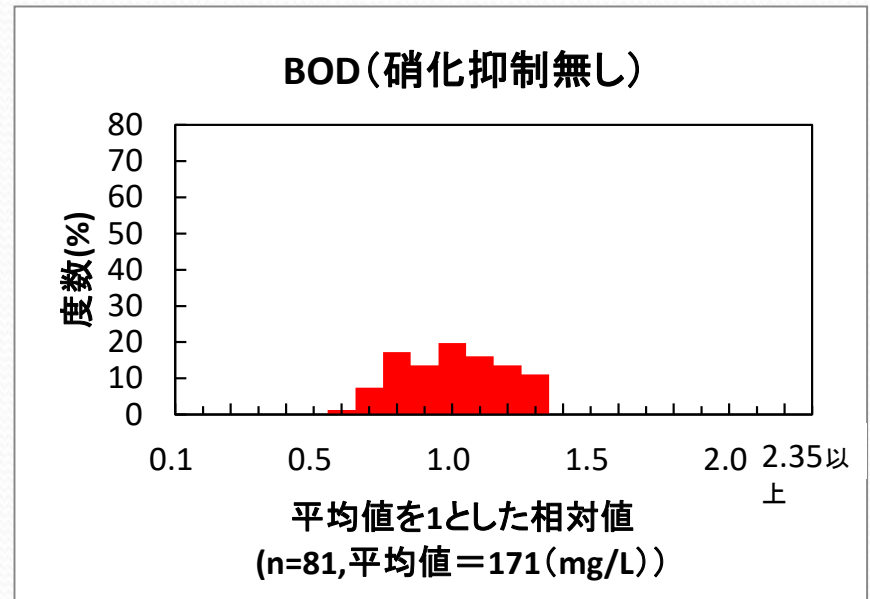
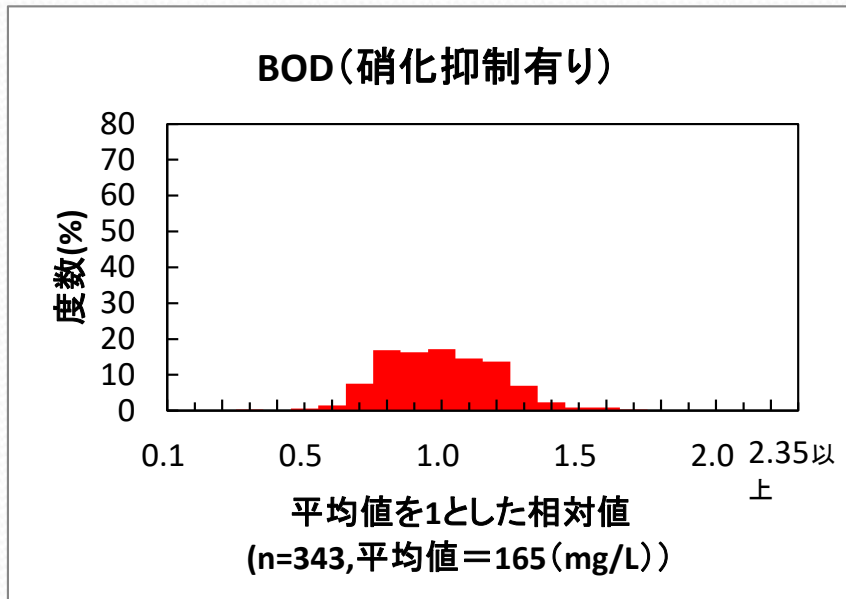
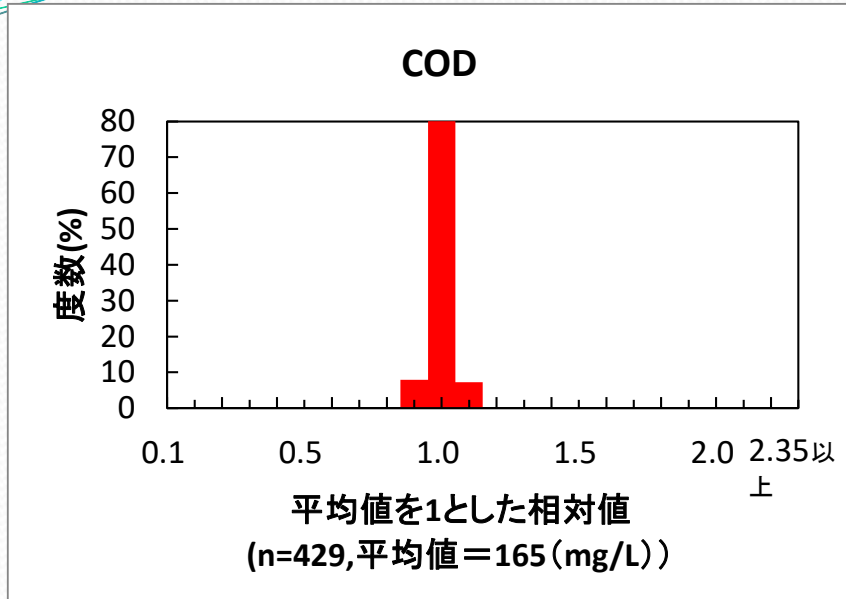
# 1.7 室内精度等(本編15頁)

分析項目	棄却*1	室内測定回数	回答数	室内精度*2		室内精度CV%		
				SD (mg/L)	CV%	最小値	最大値	中央値
COD	後	3	429	1.40	0.845	0	3.26	0.602
BOD(硝化抑制有り)	後	3	343	6.81	4.14	0	16.9	2.34
TOC	後	3	261	1.23	1.06	0	3.65	0.508
全燐	後	3	375	0.0418	0.891	0	2.67	0.499
ふっ素及びその化合物	後	3	331	0.109	1.90	0	6.60	1.08
ほう素及びその化合物	後	3	361	0.0254	1.27	0	4.11	0.582

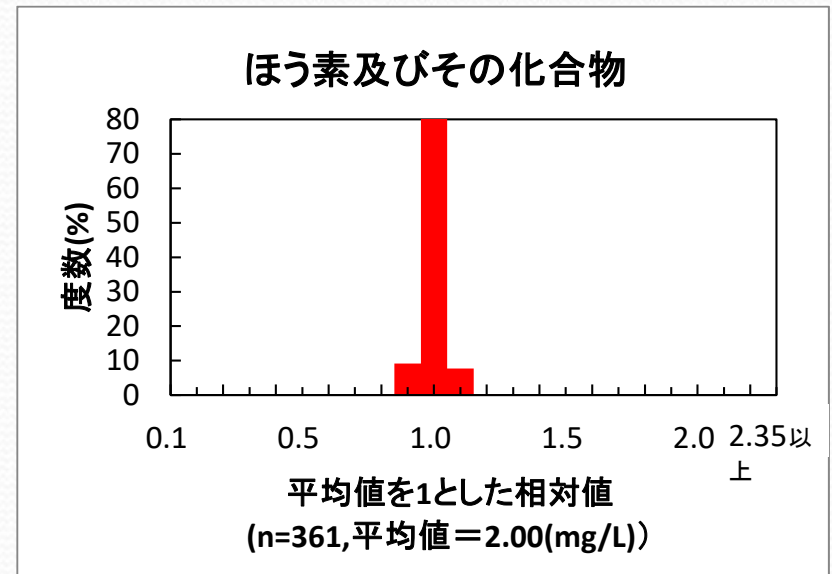
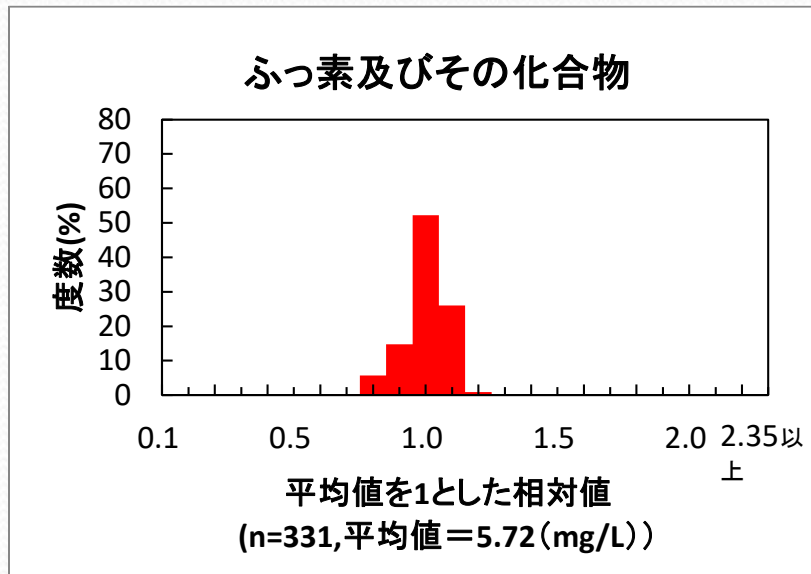
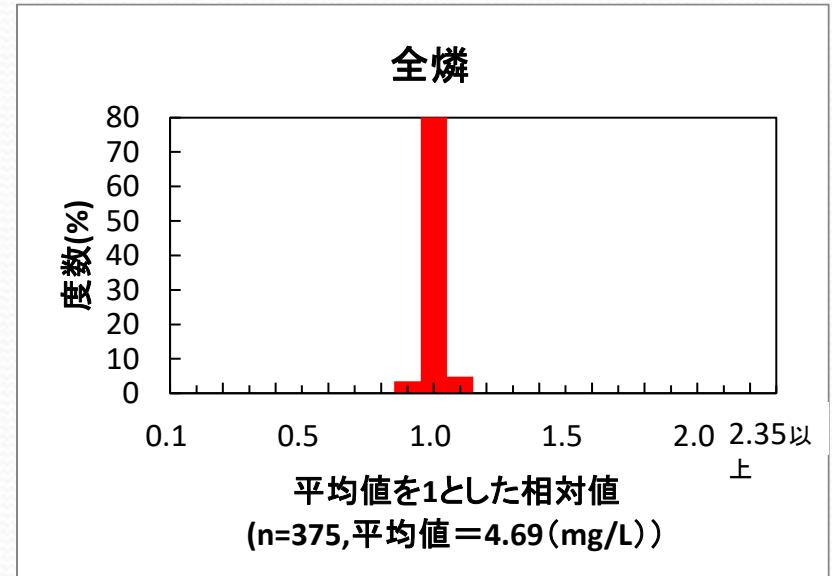
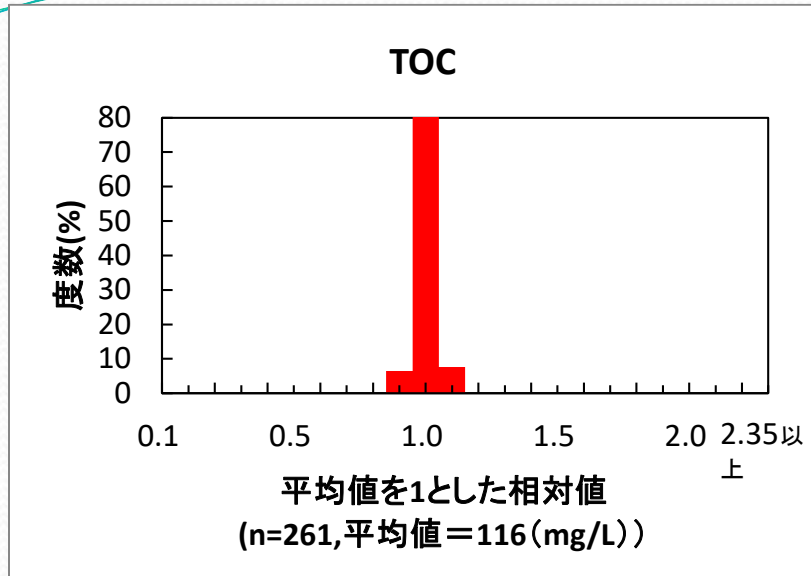
\* 1:Grubbsの検定によるもの。

\* 2:分散分析の結果を示す

# 1.8 ヒストグラム(1)(本編18頁)



# 1.8 ヒストグラム(2)(本編18頁)



# 2. 個別の結果について

## 2.1 COD

2.2 BOD (硝化抑制有り)

2.3 TOC

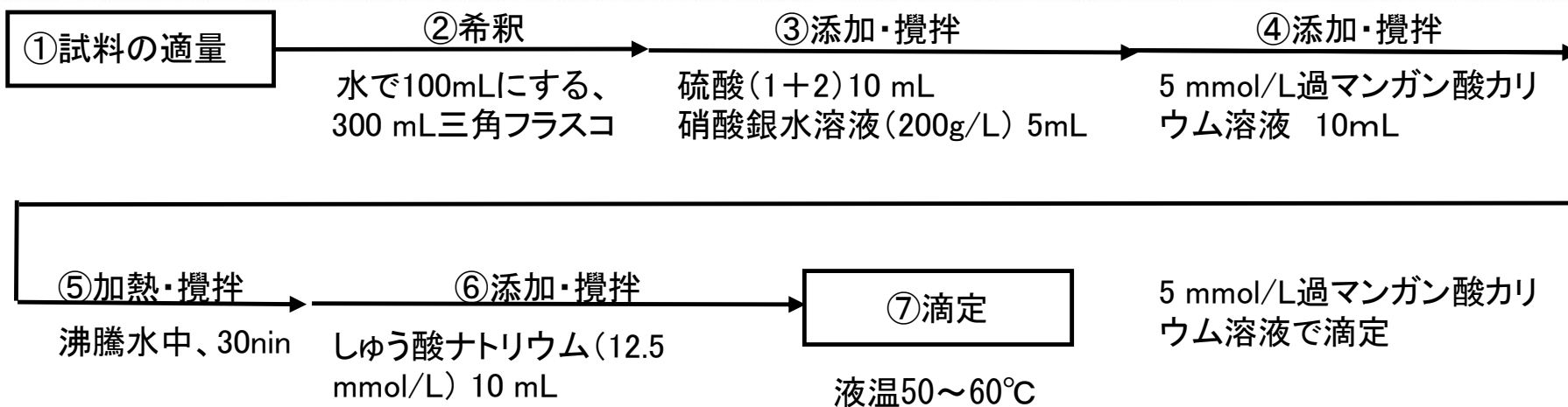
2.4 全燐

2.5 ふっ素及びその化合物

2.6 ほう素及びその化合物

# 2.1.1 CODの分析フロー

JIS K 0102 17. c)



\* ③で添加する硝酸銀溶液(200 g/L) 5mLに変え、めのう乳鉢で良くすりつぶした硫酸銀の粉末1 gを加えてもよい。塩化物イオンの多い試料では、塩化物イオンの当量よりも多い量を加える(例えば、硝酸銀溶液(200 g/L)では5mL過剰に加える)。また、塩化物イオンの多い試料では、硝酸銀溶液(500 g/L)又は硝酸銀の粉末を用いてもよい。

## 2.1.2 外れ値の原因(COD)(本編35~37頁)

○ N≠3 1回答

○ Grubbsで小さい値 3回答

- 水浴中の水温が低い 1回答
- 試料量が多い 1回答
- 空試験値が大きい 1回答

○ Grubbsで大きい値 2回答

- 試料量が少ない 1回答
- 原因不明 1回答

○ 室内精度大きな値 1回答

- 原因不明 1回答

(なお、室内精度CVは3.6%であり、極端に大きいとは考えられない)



## 2.1.3 要因別の解析1(COD)(本編38頁)

### ○試料量

- ・COD値 $\geq 11$  mg/L → 過マンガン酸カリウムの残留量が4.5~6.5 mLになるように試料量を調整する必要あり。
  - ⇒ 予備試験の必要性
  - ⇒ 今回のCOD平均値 165 mg/L → 5~6 mL程度が適切
- ・試料量過少だと分析値が大きく、過剰だと小さい傾向

分析に用いた共通試料の 分取量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精 度CV%
1. 4未満	1	161	-	-
2. 4以上5未満	17	171	6.85	4.01
3. 5以上6未満	315	166	5.46	3.29
4. 6以上7未満	68	163	4.59	2.82
5. 7以上	25	160	6.77	4.24

## 2.1.4 要因別の解析2(COD)(本編39、40頁)

### ○銀塩の使用

- ・塩化物イオンのマスキングに使用
- ・共通試料における塩化物イオンは30.4 mg/Lであり、試料を適量(例えば5 mLとすると)分取した場合塩化物イオン約0.15 mg含むこととなる。
- ・塩化物イオン1 gに対する硝酸銀の当量は4.8 g(硫酸銀は4.4 g)であり、この試料のCOD分析では通常に使用する硝酸銀溶液(200 g/L)では5 mL(硝酸銀の粉末1 g相当量)、または硫酸銀の粉末では1 gで十分であり、それを超えた過剰な量の添加は必要ない。今年度は大過剰な硫酸銀粉末の添加が減っており、硝酸銀溶液と硫酸銀粉末の平均値の差が前年度(7mg/L)よりも小さくなった(4mg/L)。

銀塩の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 硝酸銀溶液(200g/L) (20w/v%硝酸銀溶液)	335	165	5.89	3.56
2. 硝酸銀(粉末)	35	166	5.85	3.53
3. 硫酸銀(粉末)	21	169	6.60	3.91
4. 硝酸銀溶液(500g/L)	30	166	4.96	2.99
5. その他	7	163	2.92	1.80

# 2. 個別の結果について

2.1 COD

**2.2 BOD (硝化抑制有り)**

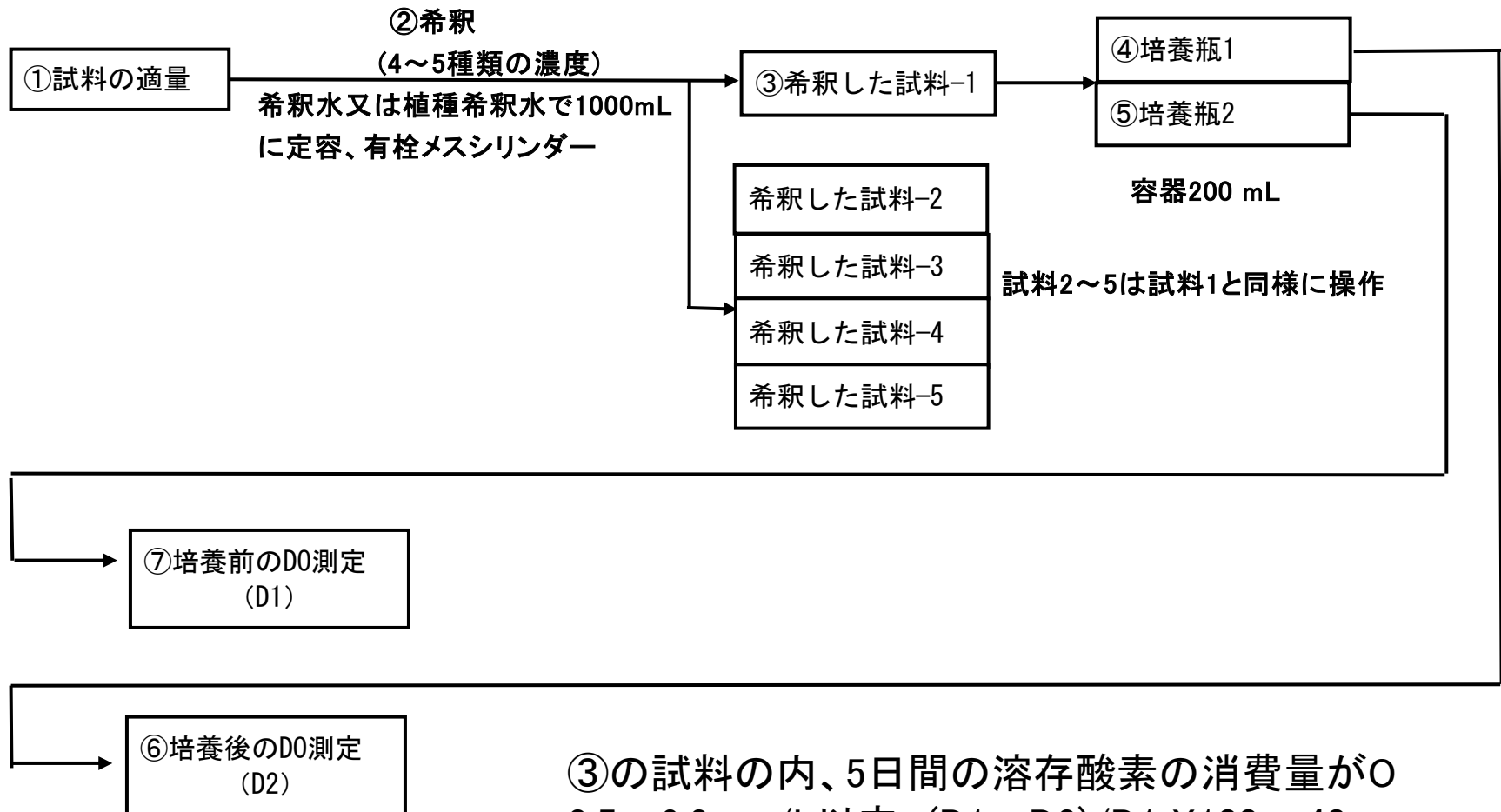
2.3 TOC

2.4 全燐

2.5 ふっ素及びその化合物

2.6 ほう素及びその化合物

# 2.2.1 BODの分析フロー



③の試料の内、5日間の溶存酸素の消費量が0.35~6.2 mg/L以内、 $(D1 - D2) / D1 \times 100 = 40 \sim 70\%$ の範囲の値を採用する。

## 2.2.2 BODと硝化抑制（本編44、45頁）

測定項目としては(表記方法は)	ATU-BOD	BOD
本年度の調査では(項目の区分として)	必須項目とする	任意項目とする
本年度の調査では(硝化抑制として)	N-アリルチオ尿素を用いて硝化抑制する	硝化抑制しない
測定対象(酸素の消費)としては	炭素質(有機物)の酸化	炭素質(有機物)の酸化 窒素化合物の酸化(硝化)
公定法としては 例えば、排水基準に係る検定方法では 例えば、水質環境基準に係る測定方法では	該当しない	該当する

## 2.2.3 外れ値の原因(BOD(硝化抑制有り)) (本編45頁)

○ N≠3 3回答

○ Grubbsで小さい値 2回答

- ・希釈倍率の間違い 1回答
- ・原因不明 1回答

○ Grubbsで大きい値 1回答

- ・原因不明 1回答

## 2.2.4 要因別の解析1 (BOD (硝化抑制有り)) (本編47、48頁)

### ○植種液の種類

- ・市販品以外(河川水等): 平均値はATU-BOD180 mg/L、BOD184 mg/Lと同程度であり、いずれも市販品の平均値よりも大きい値であった(その差は各々29 mg/L、27 mg/Lであった)。
- ・市販品: 平均値は、ATU-BOD151 mg/L、BOD157 mg/Lと同程度であり、ATU-BOD、BODとも市販品以外の平均値よりも小さい値であった。

植種液の種類(硝化抑制有り:ATU-BOD)		回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD(mg/L)	CV %
植種あり	1.市販品以外(河川水等)	155	180	31.7	17.6
	2.市販品	182	151	31.8	21.0
	3.混合物	3	147	21.1	14.4
4.植種なし		1	162	-	-

植種液の種類(硝化抑制無し:BOD)		回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD(mg/L)	CV %
植種あり	1.市販品以外(河川水等)	40	184	29.1	15.8
	2.市販品	40	157	29.8	19.0
	3.混合物	1	185	-	-
4.植種なし		0	-	-	-

## 2.2.5 要因別の解析2(BOD(硝化抑制有り)) (本編49、50頁)

### ○植種希釈水のBOD

・市販品以外:ATU-BODについては、「0.1 mg/L未満」では平均値が小さく、他の水準と有意な違いがみられた。(市販品以外の結果から)、植種希釈水の調製に関しては、適切なBODになるようにすることが重要と考えられる。

植種希釈水のBOD mg/L(硝化抑制有り: ATU-BOD)	市販品以外(河川水等)				市販品			
	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV %			SD (mg/L)	CV %
1. 0.1未満	32	166	32.0	19.3	10	154	33.2	21.5
2. 0.1~0.6	46	178	31.3	17.6	46	149	31.7	21.4
3. 0.6~1	31	188	26.9	14.3	83	150	29.8	19.8
4. 1~2	7	197	21.1	10.7	23	154	31.7	20.5
5. 2以上	1	179	-	-	8	155	50.7	32.8

植種希釈 mg/L(硝化抑水のBOD 制無し:BOD)	市販品以外(河川水等)				市販品			
	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV %			SD (mg/L)	CV %
1. 0.1未満	13	186	30.4	16.4	2	164	-	-
2. 0.1~0.6	12	182	30.6	16.8	11	155	29.0	18.8
3. 0.6~1	5	185	33.1	18.0	14	159	35.8	22.5
4. 1~2	1	220	-	-	7	157	27.7	17.7
5. 2以上	0	-	-	-	4	147	25.2	17.2



## 2.2.6 要因別の解析3(BOD(硝化抑制有り)) (本編50、51頁)

### ○植種希釈水の活性度

・市販品:「210 mg/L未満」の回答は市販品以外に比べて多かった。平均値について、ATU-BOD、BODとも「210 mg/L未満」の平均値は小さい傾向であり、BODに関しては他の水準と有意な差になっている。

市販品以外:混合標準液のBOD「210~230 mg/L」の範囲にあるものは、市販品に比べて回答割合は大きかった。平均値については、市販品の場合と同様に「210 mg/L未満」の平均値は小さく、BODに関しては他の水準と有意な差になっている。

以上のことから、植種希釈水の活性度を確認すること(混合標準液のBOD 210~230 mg/Lである)は重要と考えられる

グルコース-グルタミン酸混合標準液のBOD mg/L(硝化抑制有り:ATU-BOD)	市販品以外(河川水等)				市販品			
	回答数	平均値(mg/L)	室間精度		回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV %			SD(mg/L)	CV%
1. 210未満	12	156	30.9	19.8	42	146	24.8	17.0
2. 210~230	68	182	27.5	15.1	80	155	30.4	19.6
3. 230超える	7	208	22.9	11.0	5	166	29.4	17.7

グルコース-グルタミン酸混合標準液のBOD mg/L(硝化抑制無し:BOD)	市販品以外(河川水等)				市販品			
	回答数	平均値(mg/L)	室間精度		回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV %			SD(mg/L)	CV%
1. 210未満	4	164	19.9	12.1	9	152	44.5	29.2
2. 210~230	20	186	30.8	16.6	20	165	21.4	13.0
3. 230超える	2	203	-	-	1	195	-	-

## 2.2.7 要因別の解析4(BOD(硝化抑制有り))(本編51、52頁)

### ○まとめ

#### 平均値

- ・ATU-BODとBODの差は市販品6 mg/L、市販品以外4 mg/Lと小さく、同程度
- ・市販品以外と市販品の差はATU-BOD29 mg/L、BOD27 mg/Lと同程度であり、いずれも市販品が低値

#### 室間精度CV

- ・市販品以外は約17%、市販品は約20%であり、市販品のばらつきが若干大きい
- ・市販品以外、市販品とも、ATU-BODとBODのばらつきは同程度
- ・市販品、市販品以外ともATU-BODによる硝化抑制は十分でない(又はBODによる硝化は十分でない)
- ・市販品では硝化自体されず、硝化抑制が無意味な操作となっている
- ・市販品での酸化は市販品以外と比較して不十分となっている(市販品は炭素質の酸化も不十分ではないか)
- ・分析結果のばらつきは市販品以外と比較して市販品の寄与が大きい

植種の種類	全体			A.市販品以外			B.市販品			AとBの差	
	平均値 (mg/L)	CV%	酸化率	平均値 (mg/L)	CV%	酸化率	平均値 (mg/L)	CV%	酸化率	平均値 (mg/L)	酸化率
1.ATU-BOD	165	21.2	0.47	180	17.6	0.51	151	21.0	0.43	29	0.41
2.BOD	171	18.8	0.48	184	15.8	0.52	157	19.0	0.44	27	0.39
2と1の差	6	—	0.09	4	—	0.06	6	—	0.09	—	—

(注)酸化率(酸化及び硝化率)については、試料中の全組成(4物質)の濃度から試算した理論的酸素要求量(ThOD)に対する割合を示す。ただし、表中の「AとBの差」及び「2と1の差」の酸化率については、窒素化合物(3物質)から試算したThODに対する酸化率(硝化率)を示す。

## 2.2.8 要因別の解析5(BOD(硝化抑制有り))(本編53～55頁)

### ○まとめ2

- ・混合標準液は炭素質(糖類のグルコース)及び窒素化合物(グルタミン酸)の両方に対応しているため、市販品・市販品以外に関わらず活性度が良好であれば、平均値は同一となる(良好な結果)と考えられるが、活性度(混合標準液のBODが210～230 mg/L)、植種希釈水のBOD(0.6～1 mg/L)とも良好でも、市販品が低値であった。
- ・本年度の試料は前年度と同様に混合標準液とは組成が異なり、糖類(ラクトース)、有機窒素化合物(グリシン)、無機窒素化合物(亜硝酸ナトリウム及び塩化アンモニウム)の4物質を同濃度で含んでいる。前年度はBOD、本年度はATU-BOD及びBODを調査し、以上のような結果であり、各物質のBODへの寄与(酸化率)は明確でなく、いずれの物質により市販品が低値又はばらつきが大きくなったかはっきりわからなかった。

区分	試料中の成分と濃度			BOD(平均値) mg/L (注)			濃度差 mg/L B-C	分析対象
	主な有機物等		濃度 (mg/L)	全体 A	市販品以 外 B	市販品 C		
H23年度	糖類(炭素質) 有機N化合物	グルコース グリシン	360 54	260	272	248	24	BOD
H29年度	糖類(炭素質) 有機N化合物	グルコース グリシン	320 54	239	248	230	18	BOD
R02年度	糖類(炭素質) 有機N化合物 無機N化合物 無機N化合物	ラクトース一水和物 グリシン 亜硝酸ナトリウム 塩化アンモニウム	250 50 4.9 46	169	187	152	35	BOD
R03年度	前年度(R2年度)と同じ			165 171	180 184	151 157	29 27	ATU-BOD BOD
(参考) JIS K 0102 混合標準液	糖類(炭素質) 有機N化合物	グルコース グルタミン酸	150 150	220±10			—	BOD

# 2. 個別の結果について

2.1 COD

2.2 BOD(硝化抑制有り)

**2.3 TOC**

2.4 全燐

2.5 ふっ素及びその化合物

2.6 ほう素及びその化合物

## 2.3.1 TOCの分析方法

- TOC分析法(JIS K 0102-1の19.2もしくはJIS K 0102の22.1に該当)  
TOC自動計測法(JIS K 0102-1の19.3もしくはJIS K 0102の22.2に該当)

【JIS K 0102-1の19.2もしくはJIS K 0102の22.1】**燃烧酸化—赤外線式TOC分析法**  
(1チャンネル方式)

試料を酸性としてばっ気し、無機体炭素を除去した後、高温の燃焼管に注入して有機体炭素を定量する。

(2チャンネル方式、TC-IC法)

試料を高温(650°C~950°C)の燃焼管(全炭素測定管)中に注入して、有機物を燃焼させ、炭酸塩も分解させて二酸化炭素とし、赤外線ガス分析計で測定して試料中の全炭素(TC)を求める。次に試料を約150°Cの過熱管(無機体炭素測定管)中に注入し、試料中の炭酸塩を分解させて二酸化炭素として測定して無機体炭素(IC)を求める。(TC-IC)を計算する。

【(JIS K 0102-1の19.3もしくはJIS K 0102の22.2)】**燃烧酸化—赤外線式TOC自動計測法**

試料を酸性としてばっ気した後、高温の燃焼管に送って有機体炭素を二酸化炭素として定量する。自動化により連続測定できる。

## 2.3.2 外れ値の原因(TOC)(本編56、57頁)

○ N≠3 0回答

○ Grubbsで小さい値 3回答

・希釈倍率の間違い 3回答

○ Grubbsで大きい値 4回答

・装置が不安定な状態で測定 1回答

・面積値の取り方に問題があった 1回答

・原因不明 2回答

○ 室内精度大きな値 1回答

・装置の老朽化 1回答

## 2.3.3 要因別の解析1 (TOC) (本編57頁)

### ○分析方法

・分析法による有意差は無かった。

分析方法等-分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. TOC分析法(JIS K 0102-1 の 19.2 に該当)	14	115	5.61	4.87
2. TOC分析法(JIS K 0102 の 22.1 に該当)	89	115	4.70	4.08
3. TOC自動計測法(JIS K 0102-1 の 19.3 に該当)	13	118	4.94	4.17
4. TOC自動計測法(JIS K 0102 の 22.2 に該当)	140	116	4.41	3.81
5. その他	5	117	3.78	3.24

### ○有機体炭素の測定-試料の希釈倍率

・試料の希釈倍率が20以上50未満の場合に室間精度CVが小さい。  
・希釈倍率について希釈が小さい場合検量線の高い位置での測定になり、希釈が大きい場合希釈の誤差に繋がるため、20-50倍希釈で最も小さな変動になったと考えられる。

測定-有機体炭素の測定-試料の希釈倍率	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 1	21	115	5.42	4.73
2. 2以上20未満	44	116	4.38	3.79
3. 20以上50未満	49	115	2.71	2.35
4. 50以上100未満	46	116	3.71	3.19
5. 100以上	51	117	5.82	4.96

## 2.3.4 要因別の解析2(TOC) (本編57頁)

### ○標準液-使用時の濃度保証

・保証期間を超過したものでは室間精度CVが大きい

保証期間を過ぎた場合でも大きな濃度変化は認められないが、測定においては変動の原因なることが示された。自己管理の徹底が必要であると考えられる。

標準液-使用時の濃度保証	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 保証期間内	172	116	4.36	3.77
2. 保証期間超過	5	115	9.48	8.21

### ○試料の保存状況-保存温度(°C)

・保存温度は6°C以上10°C未満で最も変動が小さく、10°C以上20°C未満で最も変動が大きかった。試料の保存は試料の出し入れや保管庫の大きさなどの保存状況を勘案すべきである。温度計の精度や測定場所にもよるため、今回の結果からは10°C未満が推奨される。

試料の保存状況-保存温度(°C)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 4未満	17	115	4.68	4.07
2. 4以上5未満	106	116	4.77	4.12
3. 5以上6未満	84	116	4.30	3.71
4. 6以上10未満	33	115	2.91	2.54
5. 10以上20以下	13	116	6.83	5.88



## 2.3.5 要因別の解析3(TOC)(本編57頁)

### ○有機体炭素：空試験応答値/試料応答値

・有機体炭素の空試験応答値と試料測定応答値の比が0.05以上0.1未満で有意に大きい変動が認められた。

有機体炭素：空試験応答値 /試料応答値	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.01未満	90	116	3.82	3.31
2. 0.01以上0.02未満	39	115	4.35	3.77
3. 0.02以上0.05未満	50	116	3.40	2.93
4. 0.05以上0.1未満	18	117	7.95	6.80
5. 0.1以上	2	120	—	—

# 2. 個別の結果について

2.1 COD

2.2 BOD (硝化抑制有り)

2.3 TOC

## 2.4 全燐

2.5 ふっ素及びその化合物

2.6 ほう素及びその化合物

# 2.4.1 全燐の分析方法

## ○ 環告64号

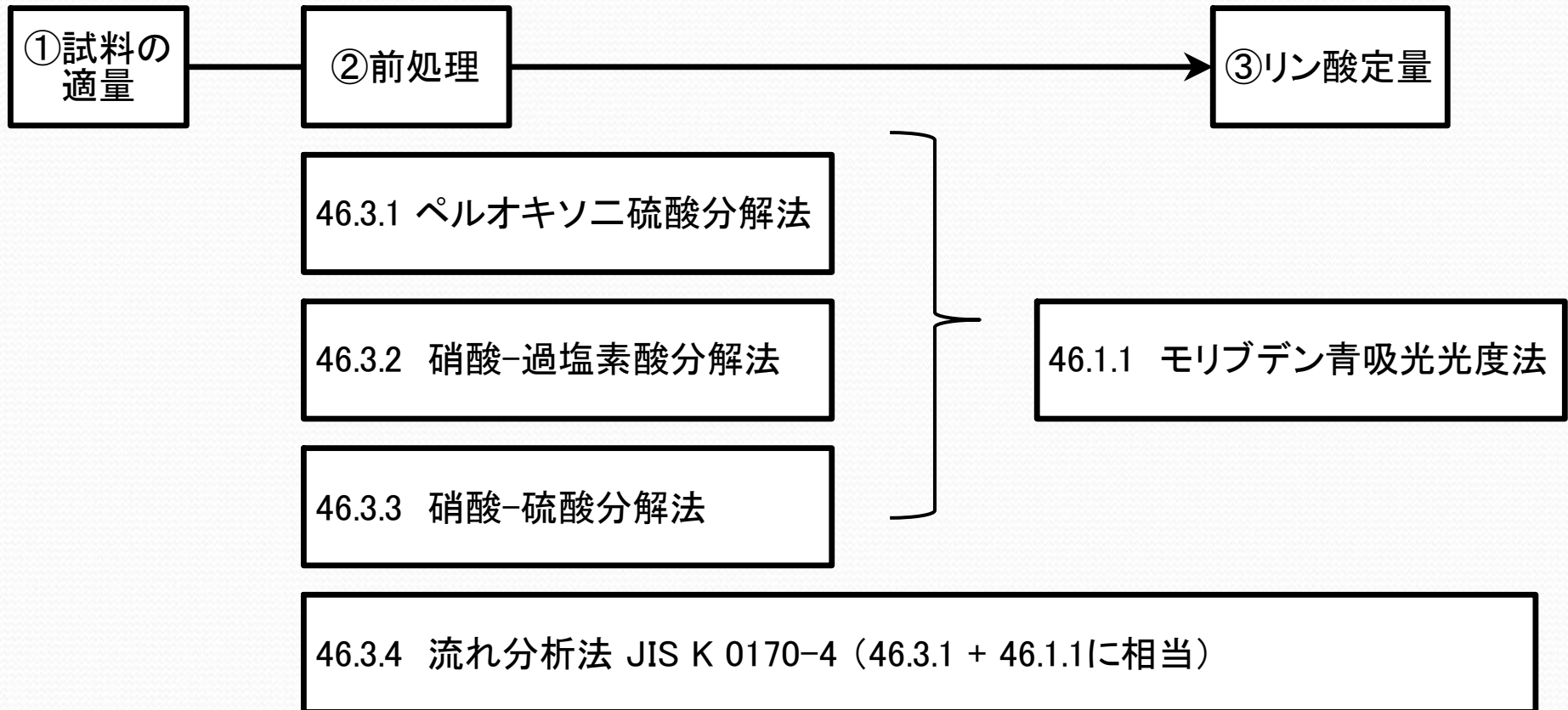
- (1) ペルオキソニ硫酸カリウム分解法  
JIS K 0102:2019の46.3.1
- (2) 硝酸-過塩素酸分解法 JIS K 0102:2019の46.3.2
- (3) 硝酸-硫酸分解法 JIS K 0102:2019の46.3.3
- (4) 流れ分析法 JIS K 0102:2019の46.3.4

分析法は、ペルオキソニ硫酸カリウム分解法が250回答、硝酸-過塩素酸分解法が12回答、硝酸-硫酸分解法が5回答、流れ分析法が134回答、その他が3回答であった。(外れ値の回答を含む)

# 2.4.2 全燐の分析フロー

排水基準告示の検定方法

JIS K 0102 46.3



## 2.4.3 外れ値の原因(全燐)(本編59~61頁)

○ N≠3 1回答

○ Grubbsで小さい値 5回答

- ・試薬の量が不適切、分析法が不適合 3回答
- ・試料の希釈操作ミス、標準液の調製ミス 2回答

○ Grubbsで大きい値 13回答

- ・希釈倍率の間違い 5回答
- ・濃度算出方法の間違い 3回答
- ・不適切な量の試料分取 3回答
- ・標準液の調製ミス 2回答

○ 室内精度大きな値 10回答

- ・試料の前処理操作時のばらつき 8回答
- ・測定装置の調整不足 2回答

## 2.4.4 要因別の解析1(全燐)本編(61頁)

### ○分析方法

・ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と流れ分析法の間に平均値の差が見られた

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	230	4.71	0.131	2.78
2. 硝酸-過塩素酸分解法	10	4.70	0.146	3.11
3. 硝酸-硫酸分解法	3	4.57	0.211	4.62
4. 流れ分析法	129	4.67	0.124	2.65
5. その他	3	4.65	0.147	3.15

### ○分析日数

・1日と3日の間に平均値の差が見られた。

分析方法等-分析日数(日)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 1	260	4.68	0.136	2.90
2. 2	74	4.71	0.111	2.36
3. 3以上	39	4.75	0.104	2.18

## 2.4.4 要因別の解析2(全燐)(本編61、62頁)

### ○流れ分析における測定装置メーカー

・A社とその他、B社とその他の間に平均値の差が見られた。

流れ分析法-測定装置-メーカー	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. A社	128	4.67	0.122	2.61
2. B社	3	4.55	0.0870	1.91
3. その他	4	4.83	0.107	2.23

### ○ペルオキシ二硫酸カリウム分解法における分解瓶中の試料定容量

・50 mLとそれ以外で室間精度に差が見られた。

ペルオキシ二硫酸カリウム分解法-分解 瓶中の試料定容量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 50 mL	218	4.71	0.125	2.65
2. その他	13	4.71	0.208	4.40

# 2. 個別の結果について

2.1 COD

2.2 BOD (硝化抑制有り)

2.3 TOC

2.4 全燐

**2.5 ふっ素及びその化合物**

2.6 ほう素及びその化合物



## 2.5.1 ふっ素及びその化合物の分析方法

### ○ 環告64号

いずれの方法も水蒸気蒸留を行うこととなっている

(1) ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法

JIS K 0102:2019の34.1

(34の備考1(小型蒸留装置での蒸留)を除く。)

(2) イオン電極法 JIS K 0102:2019の34.2

(3) 流れ分析法 JIS K 0102:2019の34.4

(4) イオンクロマトグラフ法 JIS K 0102の34.1.1c)

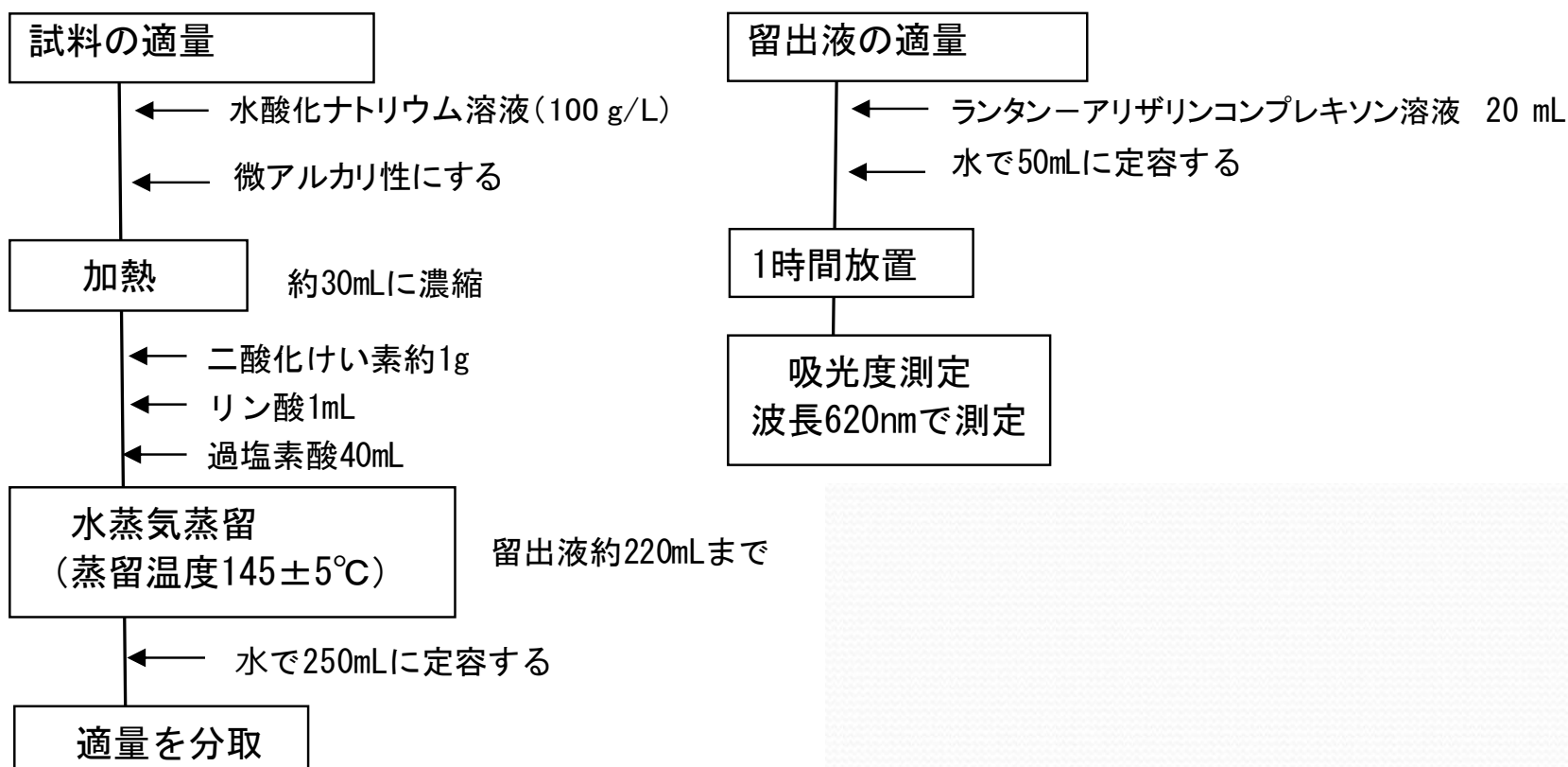
(注(2)第3文及び34の備考1を除く。)に定める方法  
及び告示(59号)付表7に掲げる方法

## 2.5.2 ふっ素及びその化合物の分析フロー1

○ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法 JIS K 0102:2019の34.1  
水蒸気蒸留後、吸光光度法により測定

水蒸気蒸留(34.1.1)

ランタン-アリザリンコンプレキソン発色による  
定量法(34.1.2)

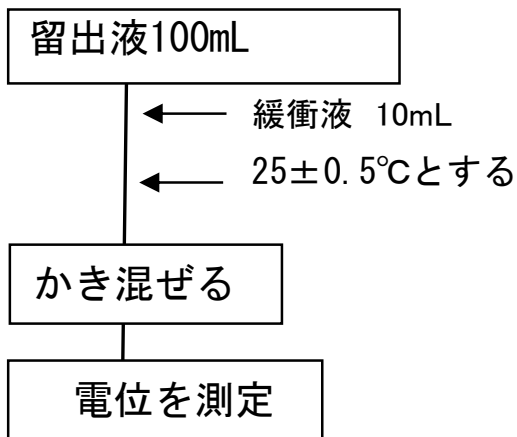


## 2.5.3 ふっ素及びその化合物の分析フロー2

○イオン電極法 JIS K 0102:2019の34.2

水蒸気蒸留(34.1.1)(小型蒸留装置は不可)後、イオン電極法により測定

### イオン電極法



○流れ分析法 JIS K 0102:2019の34.4

JIS K 0170-6

・6.3.2(ランタン-アリザリンコンプレキソン発色FIA法) 水蒸気蒸留(34.1.1)後に適用

・6.3.3(蒸留・ランタン-アリザリンコンプレキソン発色CFA法)測定

○イオンクロマトグラフ法 環境省告示59号

水蒸気蒸留(34.1.1)後、イオンクロマトグラフにより測定

## 2.5.4 外れ値の原因(ふっ素及びその化合物) (本編63～66頁)

### ○ Grubbsで小さい値 12回答

- ・蒸留操作無し 6回答
- ・操作に問題があり 3回答
- ・計算ミス 3回答

### ○ Grubbsで大きい値 8回答

- ・希釈倍率の間違い 5回答
- ・操作に問題あり 2回答
- ・原因不明 1回答

### ○ 室内精度大きな値 4回答

- ・蒸留操作における損失 4回答

# 2.5.5 要因別の解析1(ふっ素及びその化合物) (本編66～67頁)

## ○分析方法

・流れ分析法と、吸光光度法・イオンクロマトグラフ法で平均値、室間精度CVともに有意差が見られた。蒸留操作が原因と見られる。流れ分析法は設定値(6.00 mg/L)とほぼ同じ報告値であった。

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	167	5.54	0.457	8.24
2. イオン電極法	5	5.57	0.406	7.30
3. イオンクロマトグラフ法	29	5.50	0.465	8.45
4. 流れ分析法	129	6.00	0.231	3.86

## ○分析日数

・1日で実施した機関の平均値が高く、室間精度CVが良好であった。

分析方法等-分析日数(日)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 1	200	5.81	0.379	6.53
2. 2	71	5.55	0.529	9.53
3. 3以上	56	5.59	0.461	8.26

## 2.5.6 要因別の解析2(ふっ素及びその化合物) (本編67頁)

### ○蒸留操作－蒸留容器の温調方法

蒸留操作の解析は装置内で蒸留する流れ分析法を除いて行った。

・2重蒸留管を用い、外側に沸点 146°Cの1,1,2,2-テトラクロロエタンを入れる方法で室間精度CVが大きくなった

JISでは従来の蒸留装置に加え、小型蒸留装置が導入されていることから、今後蒸留装置の種類を含めた精査が必要と考えられる。

蒸留操作-蒸留容器の温調方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 温度計とヒーターのサーモスタットによる方法	180	5.52	0.452	8.19
2. 2重蒸留管を用い、外側に沸点 146°Cの 1,1,2,2-テトラクロロエタンを入れる方法	8	5.69	0.721	12.7
3. その他	18	5.73	0.282	4.92

## 2.5.7 要因別の解析3(ふっ素及びその化合物) (67、68頁)

### ○流れ分析法

・装置内で蒸留前処理操作が行われることが多く、その平均値(6.01 mg/L)は設定濃度(6.00 mg/L)とほぼ同じであり、蒸留を装置内で行わなかった場合の平均値(5.81 mg/L)と比較して差が認められた。また、室間精度CVについても装置内で蒸留を行わなかった場合が高く、差が認められた。

注入量が多い方が室間精度が小さくなる傾向が見られた。

流れ分析法-蒸留操作	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 行う	7	5.81	0.549	9.45
2. 流れ分析装置内で行う	123	6.01	0.198	3.29

流れ分析法-注入量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.5未満	6	5.98	0.404	6.76
2. 0.1以上1未満	44	5.97	0.236	3.95
3. 1以上2未満	40	6.01	0.185	3.08
4. 2以上5未満	11	6.01	0.152	2.52
5. 5以上	4	5.94	0.116	1.96

# 2. 個別の結果について

2.1 COD

2.2 BOD(硝化抑制有り)

2.3 TOC

2.4 全燐

2.5 ふっ素及びその化合物

**2.6 ほう素及びその化合物**



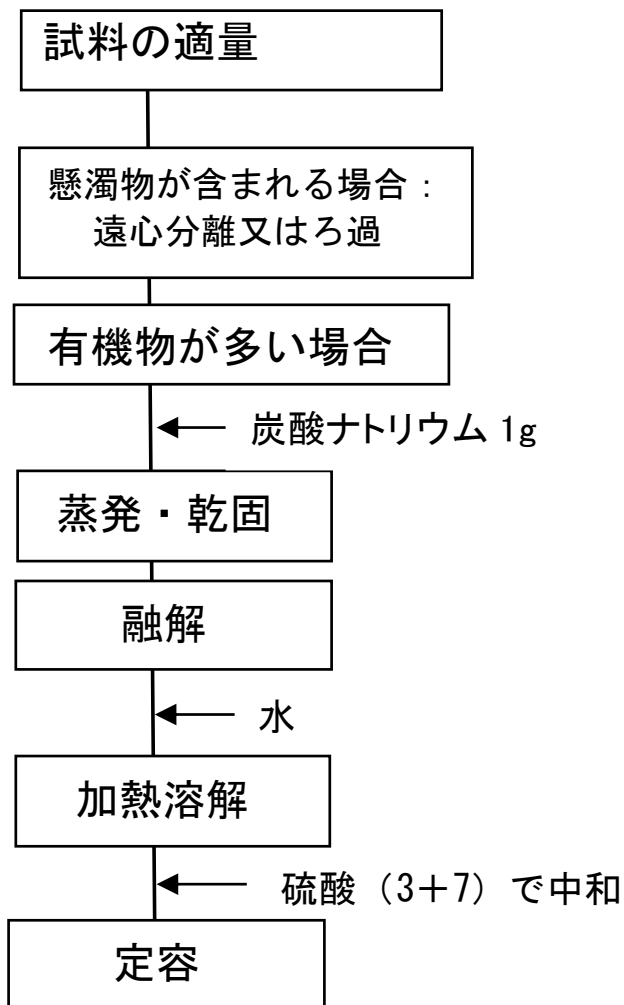
## 2.6.1 ほう素及びその化合物の分析方法

### ○ 環告64号:

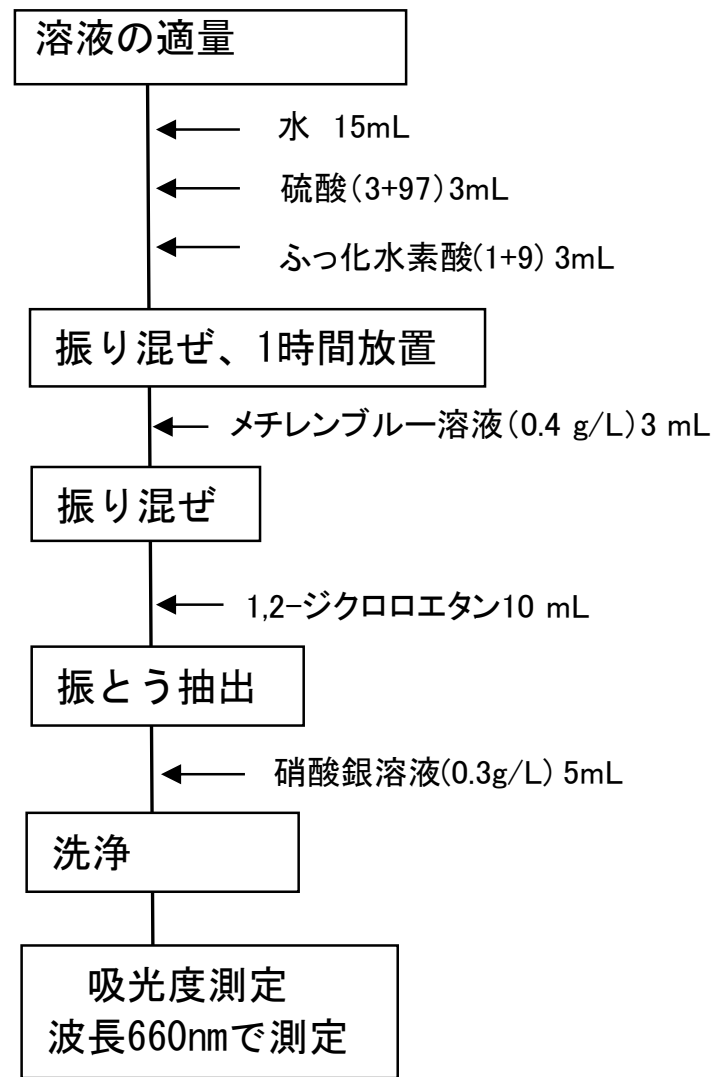
- (1) メチレンブルー吸光光度法                      JIS K 0102:2019の47.1  
⇒注(4) ふっ化物イオンが共存する場合はc) 1)の操作を行うと、ほう素が抽出され失われるため、**注(2)(有機物が多量に共存する場合)の操作を行う。**
- (2) アゾメチンH吸光光度法                      JIS K 0102:2019の47.2  
⇒ほう酸が、pH約6でアゾメチンHと反応して生成する黄色の錯体の吸光度を測定してほう素を定量する。
- (3) ICP発光分光分析法                              JIS K 0102:2019の47.3
- (4) ICP質量分析法                                      JIS K 0102:2019の47.4

## 2.6.2 ほう素及びその化合物の分析フロー1

### メチレンブルー吸光光度法

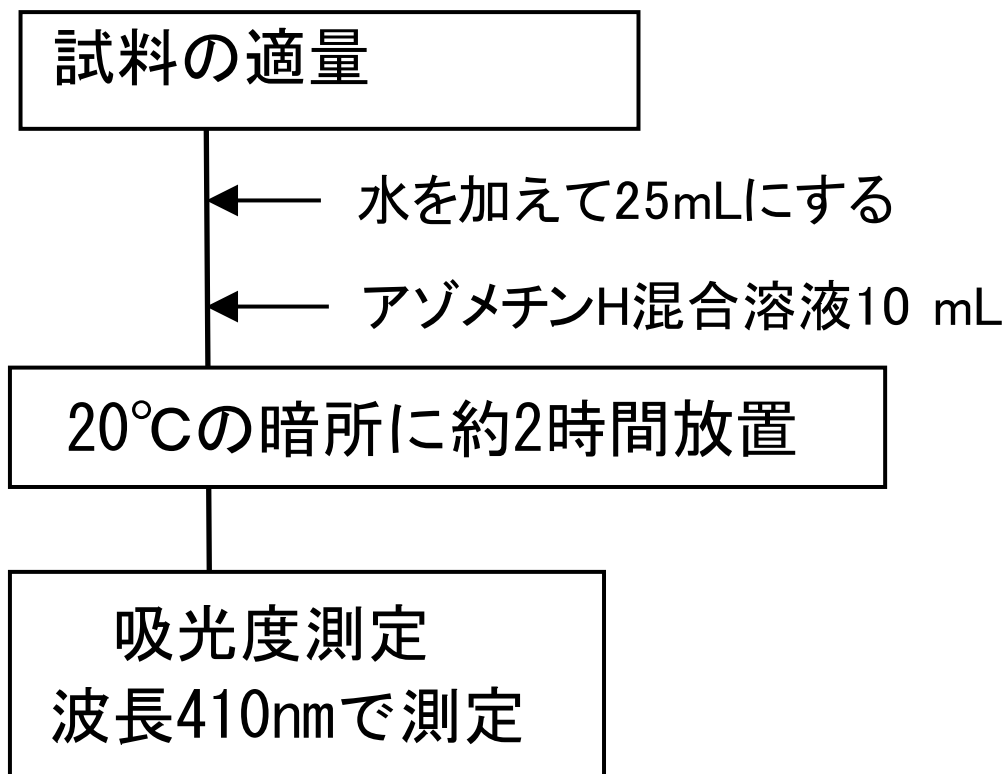


### JIS K 0102:2019の47.1



## 2.6.3 ほう素及びその化合物の分析フロー2

アゾメチンH吸光光度法 JIS K 0102:2019の47.2



## 2.6.4 外れ値の原因(ほう素及びその化合物) (70～73頁)

### ○Grubbsで小さい値 16回答

- ・アゾメチンH吸光光度法により測定したため、  
テトラフルオロホウ酸アニオンとは錯形成反応  
が進行せずに低値となった 8回答
- ・原因不明 3回答
- ・前処理で何らかの操作ミス 3回答
- ・報告ミス 2回答

### ○Grubbsで大きい値 8回答

- ・配布試料濃度を回答 5回答
- ・前処理で何らかの操作ミス 3回答

### ○室内精度大きな値 4回答

- ・試料の希釈又は装置への試料導入に問題 3回答
- ・前処理で何らかの操作ミス 1回答

# 2.6.5 要因別の解析1(ほう素及びその化合物) (本編74頁)

## ○分析方法

・メチレンブルー吸光光度法(室間精度CV 8.09%)とICP発光分光分析法(室間精度CV 3.68%)で有意に差が認められた。

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. メチレンブルー吸光光度法	4	2.02	0.163	8.09
2. アゾメチンH吸光光度法	1	1.79	-	-
3. ICP 発光分光分析法	211	2.00	0.0737	3.68
4. ICP 質量分析法	145	1.99	0.0864	4.35

## ○使用した水

・蒸留水(2.04 mg/L)と超純水(1.99 mg/L)及びその他の水準(1.93 mg/L)で平均値に有意な差が認められた。

分析方法等-使用した水	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 蒸留水	28	2.04	0.0848	4.16
2. イオン交換水	31	1.99	0.0538	2.69
3. 超純水	294	1.99	0.0819	4.11
4. その他	8	1.93	0.0769	3.98

## 2.6.6 要因別の解析2(ほう素及びその化合物) (本編74頁)

### ○ICP 発光分光分析法-1

- ・ろ過操作の有無で室間精度CVに影響が見られ、ろ過を行わない方が室間精度CVが小さく、よい結果が得られた。
- ・バックグラウンド低減対策として蒸留水やイオン交換水を用いたその他の方法と酸や超純水による洗浄との間に平均値の差が認められた。

ICP発光分光分析法-ろ過等の操作	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 行わない	170	2.00	0.0702	3.50
2. ろ過	38	2.01	0.0908	4.52
3. 遠心分離	1	2.00	-	-
4. その他	1	1.98	-	-

ICP発光分光分析法-(バックグラウンド低減対策) 低減方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 酸による洗浄	41	2.00	0.0660	3.30
2. 超純水による洗浄	90	2.01	0.0780	3.89
3. 酸と超純水による洗浄	50	2.01	0.0623	3.10
4. その他の方法	10	1.94	0.0940	4.84

## 2.6.7 要因別の解析3(ほう素及びその化合物) (本編74頁)

### ○ICP 発光分光分析法-2

・内標準物質として、イットリウムの使用が121回答と最も多く、次が使用しない(66回答)であった。そのほか回答数は少ないものの、その他として金やスカンジウム等を内標準物質として使用した水準(6回答)がイッテルビウム(7回答)や内標準を使用しない水準と比較して平均値が若干低く、有意な差が認められた。

ICP発光分光分析法-内標準物質	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. イットリウム	121	2.00	0.0641	3.21
2. インジウム	8	2.00	0.0870	4.36
3. イッテルビウム	7	2.04	0.0870	4.27
4. その他	6	1.92	0.0715	3.72
5. 使用しない	66	2.02	0.0819	4.05

## 2.6.8 要因別の解析4(ほう素及びその化合物) (本編75頁)

### ○ICP質量分析法

- ・スペクトル干渉の低減に使用したガスの種類についてヘリウムと水素の間で室間精度CVに有意な差が認められた。
- ・内標準物質としてはベリリウムが97回答と最も多く、次いでイットリウム(26回答)、インジウム(12回答)、リチウムやロジウム、スカンジウムなどその他(10回答)であり、使用しないは1回答であった。

ICP質量分析法-スペクトル干渉の低減又は補正-「行う」場合の使用ガスの種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. ヘリウム	80	1.99	0.0721	3.63
2. 水素	13	1.96	0.136	6.94
3. ヘリウム・水素混合ガス	5	2.03	0.0969	4.77

ICP質量分析法-内標準物質	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. ベリリウム	97	1.98	0.0815	4.11
2. イットリウム	26	1.98	0.112	5.65
3. インジウム	12	2.02	0.0830	4.11
4. その他	10	1.99	0.0567	2.85
5. 使用しない	1	1.92	-	-