

令和7年度環境測定分析 統一精度管理調査

模擬排ガス吸収液試料 (塩化水素等の分析)

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. 塩化水素	・ ・ ・ ・ ・	3
2. ふっ素化合物	・ ・ ・ ・ ・	11
3. 質問と回答	・ ・ ・ ・ ・	28

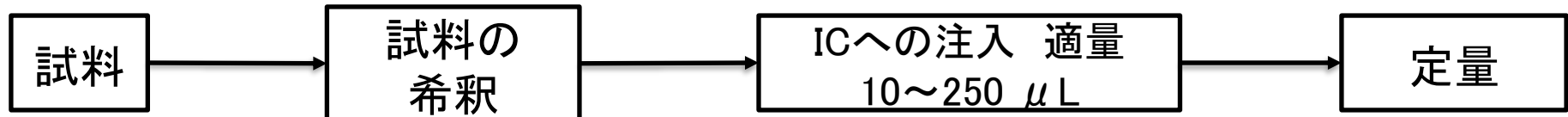
1. 塩化水素

前処理・分析フロー

「大気汚染防止法施行規則

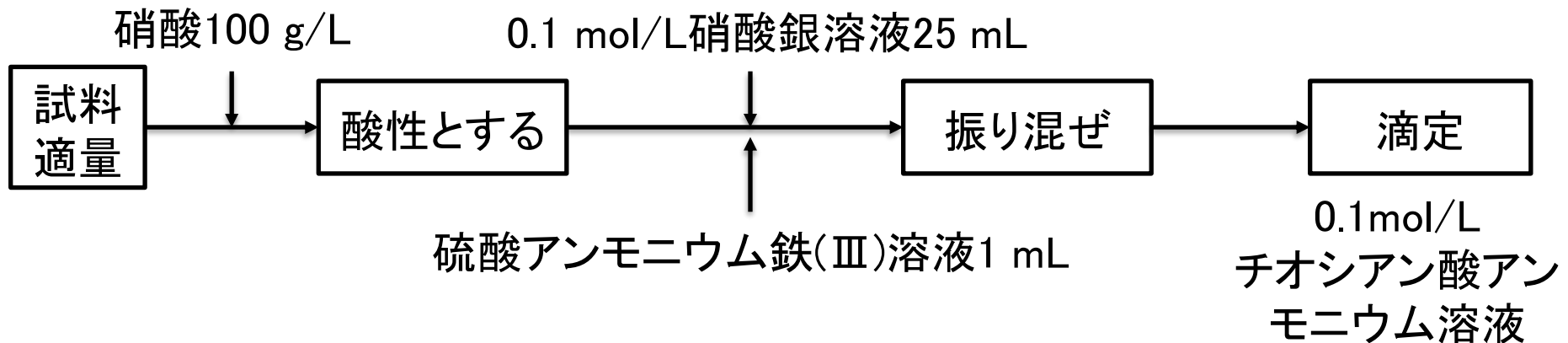
JIS K 0107(排ガス中の塩化水素分析方法)」により分析する。

・イオンクロマトグラフ法



(注) 試料は水酸化ナトリウム溶液(0.1mol/L)であり、注意する
(JIS K 0107のイオンクロマトグラフ法に規定する吸収液と異なる。)

・硝酸銀滴定法



(終点: 溶液の微赤が消えなくなった点) 4

外れ値の原因(塩化水素)(本編36頁)

○外れ値等:16回答

- Grubbsで大きい値: 6回答
- Grubbsで小さい値: 9回答
- 室内精度CVが大きい値: 1回答

○想定される原因

- 操作、計算間違い:6回答
- 希釈率の計算ミス、塩素イオンから塩化水素への換算係数の間違い、注入エラー等がGrubbsで大きい値や小さい値、室内精度が大きい値となった原因と考えられる。
- 不適切な検量線:4回答
- 作成点数、不適切な範囲、試料と別の日に調製等が、Grubbsで大きい値や小さい値になった原因と考えられる。
- クロマトグラフのピーク分離などが不適切:5回答
- ベースラインの取り方、ピーク分離方法がGrubbsで大きい値や小さい値になった原因と考えられる。

要因別の解析(塩化水素) (本編39頁)

○試料の保存状況－保存方法

- 冷暗所に保存に対し、保存しない(直ちに分析)では室間精度CVが大きな値であった。

試料の保存状況－保存方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV(%)
1. 冷暗所保存	186	4.75	0.187	3.93
2. 保存しない(直ちに分析)	5	4.73	0.341	7.22
3. その他	1	4.61	－	－

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と2。

要因別の解析(塩化水素) (本編39頁)

○イオンクロマトグラフ法－試料注入量

- 試料注入量:20 μL 未満に対し200 μL 以上では室間精度CVが大きな値であった。

イオンクロマトグラフ法－ 試料注入量(μL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV(%)
1. 20未満	19	4.72	0.129	2.73
2. 20以上50未満	97	4.76	0.184	3.86
3. 50以上100未満	45	4.76	0.199	4.18
4. 100以上200未満	25	4.71	0.206	4.38
5. 200以上	5	4.75	0.379	7.97

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い:1と5

過去の結果との比較(塩化水素) (本編39頁)

○過去の結果との比較(外れ値棄却後の結果)

- 平成19年度の結果と比較して今回(令和7年度)の方では測定精度が向上した。
- 高濃度試料では、イオンクロマトグラフ法において希釈により測定精度が落ちることも考えられることから、継続的な調査が必要である。また、高濃度試料では硝酸銀滴定法が適用される可能性も大きく、測定方法の違いによる精度の低下も考えられる。
- 精度管理のための試料測定では新規試料と考えて、試料中の塩濃度や夾雑成分の濃度などを検討するための予備測定が必要である。

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD(mg/L)	CV(%)	
H19	模擬排ガス吸収液	353	120	6.72	5.6	124
R07	模擬排ガス吸収液	193	4.75	0.192	4.05	4.80

参加機関での留意事項-1(塩化水素)

○試料特性・前提条件の不確実性

- SDS未添付で試料組成が不明
- 試料濃度が不明 → 事前希釈・推定が必要
- JIS想定条件(中性～弱酸性)との不一致⇒強アルカリ(pH10～13)・高Na⁺など通常と異なるマトリックス
- 共存イオン・妨害物質の影響が大きい

○希釈・前処理(中和・カートリッジ)の課題

- 検量線超過・濃度不明 → 複数希釈(2～20倍等)で対応
- 希釈倍率の決定に苦慮(Na⁺高濃度など)
- 中和処理の有無(カラム保護／影響回避)
- カートリッジ使用の是非で結果に差
- 検量線に合わせた濃度調整・中央値付近での測定
- pH調整・前処理方法の判断が統一されていない

参加機関での留意事項-2(塩化水素)

○クロマトグラム異常・測定への影響

- ・ ピークブロード・テーリング・歪み
- ・ 保持時間のずれ(前倒れなど)
- ・ 妨害ピーク(ショックピーク・ディップ)
- ・ ベースライン不安定
- ・ 強アルカリや共存イオンによる分離影響

○希釈・前処理(中和・カートリッジ)の課題

- ・ コンタミ対策(器具洗浄・手汗防止・超純水使用)
- ・ ブランクへの影響(ブランクピーク検出)
- ・ ピペット選定・分取精度(ばらつき要因)
- ・ 検量線作成・標準液管理(期限・濃度設定)
- ・ 試料保存・温度管理・迅速分析
- ・ 計算ミス防止・基本操作の徹底

2. ふっ素化合物

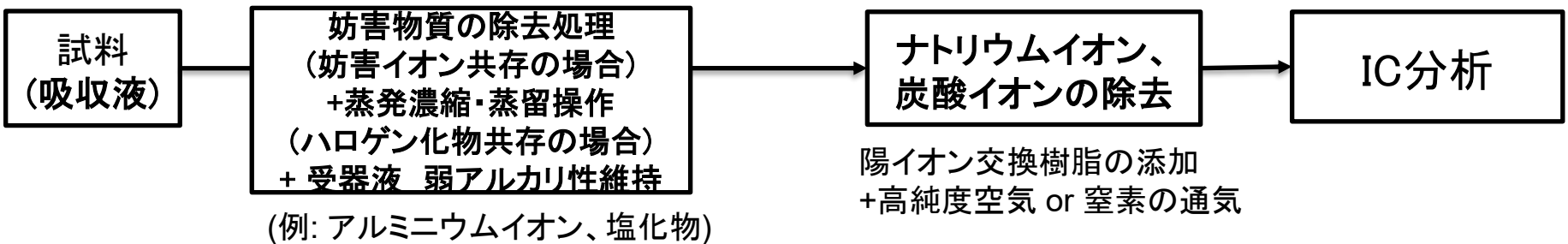
前処理・分析フロー

「大気汚染防止法施行規則

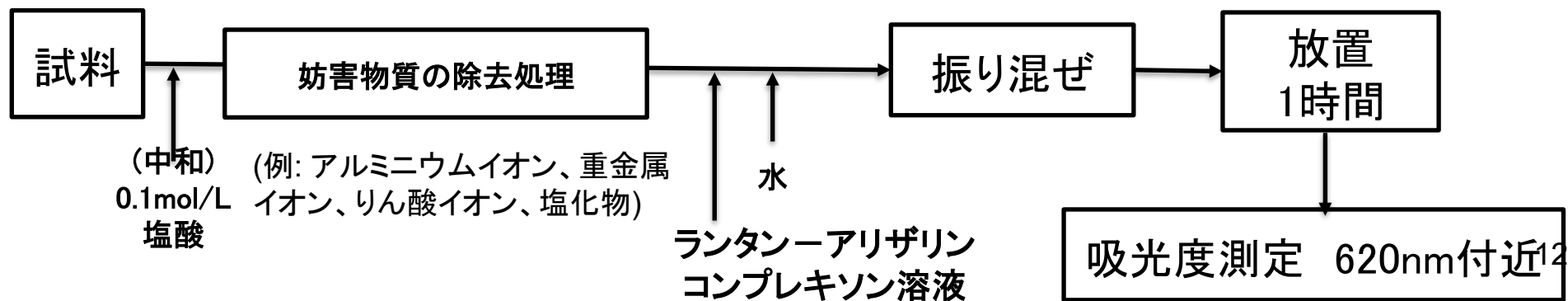
JIS K 0105(排ガス中のふっ素化合物分析方法)」を適用

吸収液: 水酸化ナトリウム溶液(0.1mol/L)

・イオンクロマトグラフ(IC)法

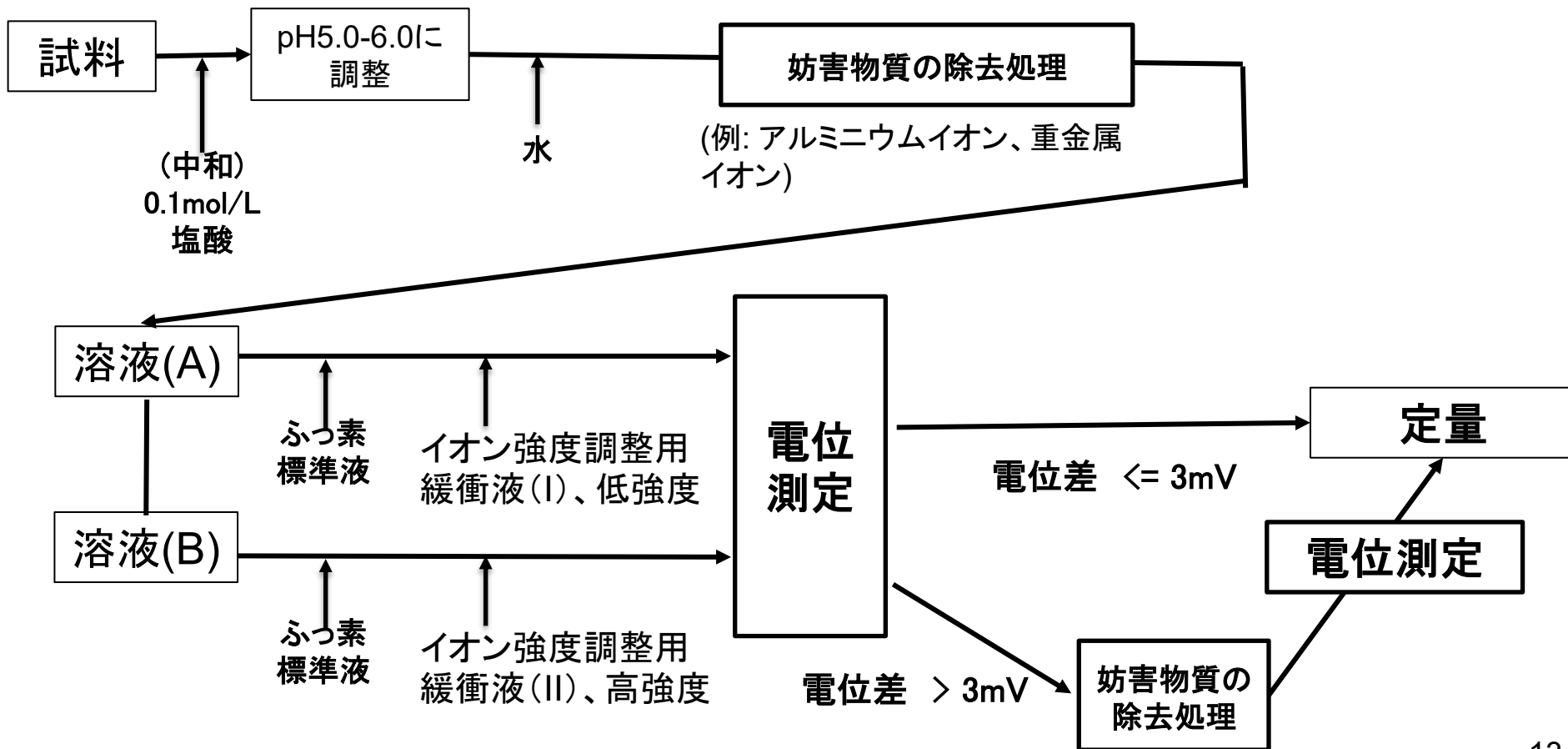


・ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法



前処理・分析フロー

・イオン電極法



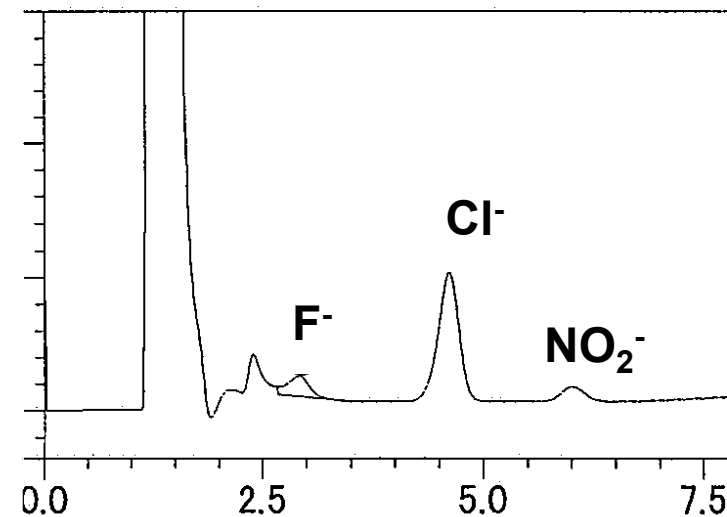
外れ値の原因(ふっ素化合物)(本編41頁)

○外れ値等:8回答

- Grubbsで大きい値: 4回答
- Grubbsで小さい値: 2回答
- 室内精度CVが大きい値: 2回答

○想定される原因

- Grubbsで大きい値の例
- 試料のpH調整不備、器具の汚染、試料の過剰な希釈
- Grubbsで小さい値の例
- 検量線の調製濃度の誤り、蒸発操作による損失
- 室内精度CVが大きい値の例
- イオンクロマトグラフ法で他種類イオンと分離が不十分



要因別の解析(ふっ素化合物) (本編42頁)

○試料の保存状況－保存温度

- 室間精度CV:4℃未満の水準が最も小さく、温度上昇に従い増大
- JIS K 0102-2のイオンクロマトグラフ法では0～10℃の暗所に保存であるが、今回のような高精度な分析条件では、より低温の方が良いように思われる。

試料の保存状況-保存温度(℃)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 4未満	36	1.13	0.0753	6.67
2. 4以上5未満	76	1.13	0.102	8.98
3. 5以上6未満	26	1.12	0.106	9.42
4. 6以上10未満	35	1.12	0.122	10.9
5. 10以上	2	1.14	—	—

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い:1と4

要因別の解析（ふっ素化合物）（本編42頁）

○分析方法

- 平均値は、ランタン－アリザンコンプレキソン吸光光度法が、イオンクロマトグラフ法よりもわずかだが有意に低かった。

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－アリザンコンプレキソン吸光光度法	75	1.10	0.0931	8.49
2. イオン電極法	1	1.01	－	－
3. イオンクロマトグラフ法	98	1.15	0.100	8.68
4. その他	3	1.19	0.0541	4.55

（注）精度の違いは見られないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に見られる（危険率5%）。
平均値の差：1と3

要因別の解析（ふっ素化合物）（本編43頁）

○蒸留操作、濃縮操作、留出液の中和操作

蒸留操作	濃縮操作	留出液の中和操作	分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV(%)
無し	—	—	全方法	109	1.15	7.89
			吸光光度法	21	1.13	3.74
			イオンクロマトグラフ法	88	1.15	8.54
有り			全方法	66	1.09	9.87
			吸光光度法	54	1.08	9.58
			イオンクロマトグラフ法	10	1.14	10.3
有り	無し	—	全方法	21	1.18	7.48
			吸光光度法	15	1.15	7.80
			イオンクロマトグラフ法	5	1.24	4.23
	有り		全方法	44	1.06	8.75
			吸光光度法	38	1.06	9.06
			イオンクロマトグラフ法	5	1.05	7.29
有り	—	無し	全方法	10	1.18	7.99
			吸光光度法	5	1.13	7.91
			イオンクロマトグラフ法	4	1.21	8.16
		有り	全方法	55	1.08	9.73
			吸光光度法	48	1.08	9.76
			イオンクロマトグラフ法	6	1.10	10.5

要因別の解析（ふっ素化合物）（本編43頁）

○蒸留操作、濃縮操作、留出液の中和操作

蒸留操作	濃縮操作	留出液の中和操作	分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV(%)
有り	有り	無し	全方法	3	1.10	4.23
			吸光光度法	2	1.11	—
			イオンクロマトグラフ法	1	1.08	—
		有り	全方法	41	1.05	8.95
			吸光光度法	36	1.05	9.20
			イオンクロマトグラフ法	4	1.04	8.17

要因別の解析(ふっ素化合物) (本編43頁)

○蒸留操作等による分析値への影響

・ 蒸留操作の影響

ランタン-アリザンコンプレキソン吸光光度法

平均値 蒸留操作 無し > 有り

イオンクロマトグラフ法

平均値 蒸留操作の有無 差がほとんどない。

・ 濃縮操作の影響

ランタン-アリザンコンプレキソン吸光光度法、イオンクロマトグラフ法

平均値 濃縮操作 無し > 有り

・ 留出液の中和操作の影響

平均値 中和操作 無し > 有り

- 蒸留操作、特に濃縮操作や留出液の中和の操作の場合、わずか数%だがふっ素が損失し、平均値を押し下げる傾向
- 一方、蒸留操作は夾雑物(りん酸イオン、重金属イオン、塩化物等)による測定妨害を軽減するために有効な手段で、試料条件に応じて必要。
(参考: 夾雑物が多い工場排水試料分析を対象としたJIS K 0102でも蒸留操作を実施)

要因別の解析(ふっ素化合物) (本編33頁)

○蒸留操作—小型蒸留装置の使用

- JIS K 0102: 2019の改正で追加された小型蒸留装置の使用については、平均値、室間精度ともに今回の試料条件では従来の通常装置の使用と有意差はなかった。
- 蒸留装置の種類に依らないが、新たな試料条件では回収率確認試験を実施したほうが良い。(参考: JIS K 0102-2:2022、5.2.1)

蒸留装置の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 通常の蒸留装置	52	1.08	0.113	10.5
2. 小型蒸留装置	14	1.14	0.0729	6.41

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)

要因別の解析(ふっ素化合物) (本編42頁)

○分析に使用した水

- 平均値は、蒸留水が超純水よりもわずかだが有意に低かった。
- 蒸留水の場合、分析値が小さい蒸留操作かつ濃縮操作が実施された回答の割合(48%)が超純水の場合(15%)よりも高いことも原因の一つと思われる。

分析に使用した水	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 蒸留水	25	1.07	0.107	9.95
2. イオン交換水	20	1.11	0.0639	5.78
3. 超純水	117	1.15	0.0972	8.48
4. (逆浸透膜＋イオン交換)水	11	1.11	0.117	10.6
5. 逆浸透膜水	4	1.08	0.124	11.5

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。
平均値の差:1と3

要因別の解析(ふっ素化合物) (本編43頁)

○イオンクロマトグラフ法－希釈率

- 希釈率は2以上20未満の水準の平均値は添加濃度に最も近く室間精度CVも小さかった。
- 希釈による夾雑物による測定妨害をある程度抑制しつつ、定量精度が確保できる濃度までに留める

イオンクロマトグラフ法－希釈率	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV(%)
1. 1以上2未満	42	1.11	0.111	9.97
2. 2以上20未満	53	1.19	0.0745	6.28
3. 20以上50未満	3	1.10	0.135	12.3

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と2 精度の違い: 1と2

要因別の解析(ふっ素化合物) (本編44頁)

○イオンクロマトグラフ法ー流量(mL/min)

- 0.5 mL/min未満の水準は室間精度CVが大きかった。
- ミクロ・セミマイクロカラムを用いる場合、分離・検出条件の安定性などに留意

イオンクロマトグラフ法ー流量 (mL/min)	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	5	1.08	0.182	16.8
2. 0.5以上1未満	20	1.14	0.0951	8.33
3. 1以上1.5未満	57	1.16	0.102	8.78
4. 1.5以上2未満	15	1.16	0.0634	5.47
5. 2以上	1	1.13	—	—

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。
精度の違い: 1と4

要因別の解析（ふっ素化合物）（本編44頁）

○分析法検出下限値

- 分析法検出下限値については、0.1 mg/L以上の水準で平均値はわずかに低くなる傾向

分析法検出下限値（mg/L）	回答数	平均値（mg/L）	室間精度SD(mg/L)	室間精度CV(%)
1. 0.02未満	45	1.13	0.106	9.43
2. 0.02以上0.05未満	27	1.12	0.108	9.60
3. 0.05以上0.1未満	49	1.16	0.0807	6.93
4. 0.1以上0.2未満	30	1.10	0.104	9.45
5. 0.2以上	18	1.09	0.0964	8.87

（注）精度の違いは見られないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に見られる（危険率5%）。
平均値の差：3と4、3と5

過去の結果との比較(ふっ素化合物)(本編44頁)

○過去の結果との比較(外れ値棄却後の結果)

- 前回とほぼ同条件であり、両者とも平均値は添加濃度に対して数%以内の差。室間精度CVもいずれも10%未満であり、概ね良好。
- 分析方法は、イオンクロマトグラフ法が増えて主流に。
- ふっ素化合物は単一成分であり、塩化物イオン濃度はふっ素化合物濃度の約4倍と低く、測定妨害は小さい。

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)
				SD (mg/L)	CV(%)	
H19	模擬排ガス吸収液	270	1.63	0.166	9.8	1.8
R07	模擬排ガス吸収液	177	1.13	0.100	8.90	1.22

実施年度	分析方法		
	イオンクロマトグラフ法	ランタン-アリザンコンプレキソン吸光光度法	イオン電極法
H19	31%	65%	10%
R07	55%	42%	0.6%

参加機関での留意事項-1(ふっ素化合物)

○妨害物質への対応

- 重金属・りん酸などの妨害イオンの有無確認(JIS法またはICP等)
- 必要に応じて蒸留・単離操作の実施／省略判断
- 塩化物イオンや他成分による発色・分離への影響確認

○蒸留・発色操作

- 蒸留は温度・流出速度・酸添加操作を一定に管理
- 蒸留有無が結果に与える影響を認識(方法選択に反映)
- 試薬(アルフツソン等)は十分攪拌し均一化

○イオンクロマトグラフ法

- 吸収液(NaOH等)やアルカリ条件による影響への対応
(ピーク重なり・ベースライン乱れ、リテンションタイムのずれ、ピーク形状(ブロード・テーリング)の確認)
- 妨害ピークや前ピークの影響を回避した条件選択
- 陽イオン交換のカートリッジ、インライン中和(サプレッサー)利用
- 固形物のフィルターろ過

参加機関での留意事項-2(ふっ素化合物)

○操作の正確性・再現性の確保

- 分取量・試薬量は正確に秤量
- 回収率確認や操作誤差(蒸留・濃縮ロス)への配慮
- コンタミ防止、試料の取扱い(ろ過・移し替え・洗い込み量など)に留意
- ベースライン処理やキャリーオーバー補正の実施
- 試料温度(室温化)、注入精度(ピペット選定)などの再現性確保
- 装置や試料量不足による制約は結果解釈時に考慮

○定量上の留意

- 希釈倍率の最適化(5倍・10倍・複数条件で確認)
- 検量線範囲内に入るよう濃度調整

3. 質問と回答

質問と回答(ふっ素化合物)

Q1

- ・吸収液がアルカリ性のこともあって、特に炭酸系の溶離液を使用するイオンクロマトグラムでは、アルカリ除去の操作が煩雑です。簡便にイオンクロで測定する手法はないでしょうか(カートリッジで除去する方法など)。

A1

- ・イオン交換カートリッジやインライン中和システム等によるナトリウムイオンの除去は原理的に可能ですが、通液速度、回収率、および夾雑物等による影響、安定性など、実試料では条件検討が必要と思われます。また、市販のカートリッジはイオン交換容量が低いものもあり、吸収液試料を処理する場合は使用するカートリッジ数が多くなる可能性もあります。なお、溶離液に水酸化カリウム水溶液を用いた場合は、吸収液のアルカリの影響が比較的小さく、アルカリ除去操作無しの分析も報告されています(三重保環研年報,13,69-75(2011))。

質問と回答(ふっ素化合物)

Q2

- ・ 排ガス吸収液のふっ素の測定法(K 0105:2012)において、今後流れ分析法(オートアナライザー分析)の導入の見込みはありますでしょうか。

A2

- ・ 大気汚染防止法においては、排ガス(ばい煙)に含まれるふっ素等の測定はJIS K0105に定める方法によるものとされています。そのため、新たな分析法の導入については、JISの改定に際して検討されるものであり、流れ分析法の導入見込み等は未定です。

なお、流れ分析法の導入についてご要望があった旨は当該JISの原案作成団体に情報提供いたします。