

15. 福井県内の分析機関における分析精度管理調査

沢田稔之佑 田川専照 日吉三郎 白崎健一
前川 勉 宇都宮高栄 山口慎一 青木啓子
磯松幸貞

I 緒 言

本調査は福井県内の環境測定に従事している分析機関が共通試料を一定の方法で分析し、得られた結果を解析することにより、各機関の分析技術の向上を図ることを目的に実施したものである。

昭和58年度における分析精度管理調査は工場排水、河川水のBODおよびCOD、河川水、模擬試水の総窒素および総りんについて実施した。その結果を報告する。

II 調査方法

1. 分析実施時期

調査試料の配布 ；昭和59年2月22日

分析結果の提出期限；昭和59年3月10日

2. 参加機関

(株)福井環境分析センター、財北陸公衆衛生研究所、福井県公害センター

3. 共通試料および分析対象項目

共通試料	分析対象項目	備 考
A	BOD, COD	染色工場排水
B	BOD, COD	製紙工場排水
C	BOD, COD	都市河川水*
D	T-N, T-P	C試料の5倍希釈水
E	T-N, T-P	模擬試料**

* A, B試料の植種液

** T-N, T-P標準液を用いて作成

4. 分析方法

BOD 測定法：BOD統一マニュアル¹⁾

COD 測定法：JIS K 0102・17(1981)

T-N, T-P：環境庁告示第59号付表7,8の方法

なお、各分析項目とも3回の平行測定を行う。分析結果は有効数字3桁とする。平均値は分析結果3つの相加平均をとり、有効数字3桁の数値に丸める。

III 結果と考察

1. 異常値の検討

JIS Z 8402(1974)に基づき、(1)、(2)の手順で異常値の検討を行ったが、全項目において棄却される分析値はなかった。

(1) 試験室内の範囲Rが上方管理限界 $D_4\bar{R}$ を超えるかどうか。

- (2) 各試験室の平均値 $\bar{x}$ が Glubbs の方法 (両側危険率 5 %) で棄却されるかどうか。

2. 分析結果

(1) BOD

BOD 測定におけるバラツキの主要因と言われている次の項目について測定条件を検討した。

希釈水の 5 日間の酸素消費量；各機関の値は 0.03, 0.31, 0.20 mg/l とバラツキを示した。JIS K 0102・21 (1981) の規定 0.2 mg/l を超える機関もあったが、BOD 統一マニュアルの規定 0.5 mg/l 以下は満たしている。

植種液；植種による BOD のバラツキを小さくするため、福井市の河川水 (試料 C) を植種液に用いた。

データの採択；希釈試料の 5 日間の酸素消費量が 40%~70% のデータから BOD を算出している。また 40~70% の酸素消費量のデータが 2 個の場合は、平均値を代表値として報告している。これは BOD 統一マニュアルの規定どおりである。

次に、BOD の分析結果を表-1 に示す。

表-1 BOD の分析結果

分析項目	試料	平均値			総平均値	室内精度		室間精度	
		$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$	$\bar{\bar{x}}$	σ_w	$\sigma_w\%$	σ_x	$\sigma_x\%$
BOD	A	67.0	66.5	62.4	65.3	0.804	1.2	2.52	3.9
	B	46.8	44.2	49.5	46.8	0.512	1.1	2.65	5.7
	C	13.6	19.9	14.4	16.0	0.512	3.2	3.43	21

I, II, III 分析機関番号

BOD の室内精度は変動係数が 1.1~3.2% と良い結果を示した。室間精度について試料 A, B では変動係数 6% 以下と高精度であったのに対して、試料 C では 21% とバラツキが大きかった。これまでのこの種の精度管理調査^{1) 3)}でもそうであるが、BOD は試料の種類によって精度のバラツキが著しいようである。

(2) COD

COD 測定における N/40 過マンガン酸カリウム溶液の消費量について、JIS K 0102・17 では「N/40 過マンガン酸カリウム溶液が添加量の 1/2 量以上残るように」と規定している。JIS の解説では、具体的に、残留 N/40 過マンガン酸カリウム溶液量が 4~5.5 ml 程度に試料を希釈するのが適当としている。また、田川ら¹⁾、竹下²⁾は N/40 過マンガン酸カリウム溶液の消費量 4~6 ml が妥当であると報告している。本調査における過マンガン酸カリウム溶液の消費率は 40~62% の範囲にあり、試料の希釈は適切であったと考えられる。次に COD の分析結果を表-2 に示す。

室内変動係数 1.2~2.1, 室間変動係数 3.8~7.5 と好結果が得られた。

表-2 COD の分析結果

分析項目	試料	平均値			総平均値	室内精度		室間精度	
		$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$	$\bar{\bar{x}}$	σ_w	$\sigma_w\%$	σ_x	$\sigma_x\%$
COD	A	49.2	45.6	46.1	47.0	0.581	1.2	1.97	4.2
	B	84.1	87.4	81.0	84.2	1.46	1.7	3.20	3.8
	C	24.9	23.1	26.8	24.9	0.532	2.1	1.88	7.5

(3) T-N

指定方法である環境庁告示第59号付表7に記載されている紫外線吸光光度法、硫酸ヒドラジン還元法、銅・カドミウムカラム還元法から、機関Ⅰ、Ⅱは銅・カドミウムカラム還元法、機関Ⅲは紫外線吸光光度法および銅・カドミウムカラム還元法を採用し、分析を行った。各機関の共通分析法である銅・カドミウムカラム還元法による分析結果を表-3に示す。また、同法における検量線を図-1に示す。

表-3 T-Nの分析結果

分析項目	試料	平 均 値			総平均値	室内精度		室間精度	
		$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$		σ_w	$\sigma_w\%$	σ_x	$\sigma_x\%$
T-N	D	2.56	2.34	2.36	2.42	0.0481	2.0	0.120	4.9
	E	2.03	1.93	2.04	2.00	0.0510	2.6	0.0621	3.1

銅・カドミウムカラム還元法を用いてT-Nを分析する場合、カラムの還元率のバラツキが分析精度に著しく影響する。機関Ⅰは今回の分析に使用したカラムの還元率を $\bar{x} = 97.0\%$ 、 $\sigma = 0.33\%$ ($n = 6$)と報告している。また、機関Ⅱ、Ⅲの検量線は機関Ⅰの検量線とほぼ一致し、直線性も良いことから、カラムの還元率は良好で、バラツキも小さいと考えられる。分析結果については室内変動係数が2.0~2.6、室間変動係数が3.1~4.9と高い精度を示した。試料Eについては窒素素、りん標準液を用いて調整した試料であり、有機物が存在しなかったことが高精度の一因であろう。次に、機関Ⅲによる紫外線吸光光度法と銅・カドミウムカラム還元法の分析結果を表-4に示す。両法による分析値は良く一致し、分析法間に有意差(危険率5%)は認められない。

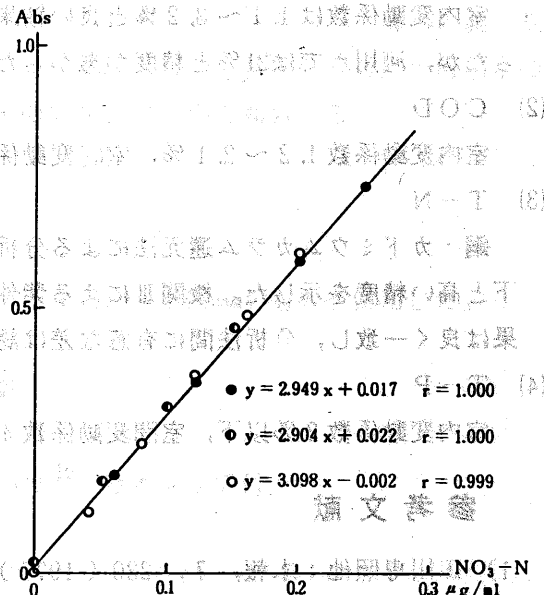


図-1 銅・カドミウムカラム還元法の検量線

表-4 紫外線吸光光度法と銅・カドミウムカラム還元法の分析値の比較(機関Ⅲの分析値)

試料	分 析 法	平均値	標準偏差	
		$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$
D	紫 外 吸 光 光 度 法	2.35	0.0205	0.8
	銅・カドミウムカラム還元法	2.36	0.0163	0.6
E	紫 外 吸 光 光 度 法	2.02	0.0330	1.6
	銅・カドミウムカラム還元法	2.04	0.0163	0.7

(4) T-P

分析結果を表-5に示す。室内変動係数が2%以下、室間精度が4%以下と非常に良好な結果が得られた。とりわけ、試料Eでは室内および室間変動係数が2%以下という好結果を示したが、

表-5 T-Pの分析結果

分析項目	試料	平均値			総平均値	室内精度		室間精度	
		$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$		σ_w	$\sigma_w\%$	$\sigma_{\bar{x}}$	$\sigma_{\bar{x}}\%$
T-P	D	0.256	0.256	0.242	0.251	0.00308	1.2	0.00823	3.3
	E	0.508	0.508	0.496	0.504	0.00699	1.4	0.00716	1.4

これは前項でも触れたように、有機物が存在しないため、前処理操作時のバラツキが小さいことによるものであろう。

IV 結 語

福井県内の分析機関の分析技術向上を目的に、工場排水、河川水、模擬試水を対象に分析精度管理調査を実施した。調査結果は下記のとおりである。

(1) BOD

室内変動係数は1.1～3.2%と良い結果が得られた。室間変動係数は工場排水が6%以下であったが、河川水では21%と精度が悪かった。

(2) COD

室内変動係数1.2～2.1%，室間変動係数3.8～7.5%と良好な結果を示した。

(3) T-N

銅・カドミウムカラム還元法による分析結果は室間変動係数が3%以下、室内変動係数5%以下と高い精度を示した。機関Ⅲによる紫外線吸光度法と銅・カドミウムカラム還元法の分析結果は良く一致し、分析法間に有意な差は認められなかった。

(4) T-P

室内変動係数2%以下、室間変動係数4%以下と非常に良好な結果を示した。

参 考 文 献

- 1) 田川専照他：本報，7，230（1977）
- 2) 竹下健次郎：用水と排水，18(5)，574（1976）
- 3) 飯嶋章一他：用水と排水，17(11)，1409（1975）