

# 平成27年9月「第3回外部精度管理」結果報告書

## —ふっ素—

平成27年11月

一般社団法人神奈川県環境計量協議会  
プロジェクトチーム  
技術部会精度管理チーム

### 1. はじめに

一般社団法人 神奈川県環境計量協議会（以下「神環協」）では、神奈川県産業技術センター計量検定所様と神奈川県環境科学センター様のご協力を頂き、今回で3回目の「外部精度管理」を行った。

試験実施要領は、神奈川県環境科学センター様主催の「平成27年度地下水質測定調査受託分析機関への精度管理調査について」と同じ内容とした。参加事業所には、統計処理・解析に必要な報告値及び測定条件等についてアンケート形式で報告して頂いた。

また、「外部精度管理」の試験結果については、無作為に番号を付け、参加事業所名を伏せたのち、神環協技術部会精度管理チームにおいて参加事業所間での統計処理・解析等を行い、本報告書を作成した。

統計処理については、 $z$  スコアで評価とすることとした。試験結果の外れ値の取り扱いについては、データ数が少ないこともあり、官公庁で一般的に利用されているグラブズの検定を採用することとし、 $z$  スコアは、外れ値棄却後データの平均値と標準偏差から求めた。

検量線比例評価値の説明では、前回の報告書まで理解しにくい表現があり、解りやすくするため若干の修正をした。

今回、異なる測定方法で報告された結果が6事業所あった。全体のデータ数が増え、なおかつ各測定方法の特性を解析する上で参考になるため、今後も異なる測定方法で実施できる事業所は報告をお願いしたい。

本報告書に先立って、「平成27年9月 神環協 「第3回外部精度管理」 暫定基本統計量のご報告」を電子メールにて参加事業所に配信した。なお、速報による平均値及び標準偏差で、 $z$  スコアを計算すると、本報告書の  $z$  スコアと多少の違いがある。これは、速報では有効数字3桁で報告しており、本報告書の  $z$  スコアは誤差を避けるため計算途中の数値（平均値、標準偏差）は丸めないように処理したためである。速報は目安であり、「暫定値」として扱って頂きたい。

神環協では、今後も神奈川県産業技術センター計量検定所様及び神奈川県環境科学センター様との技術的な交流、ご指導を戴きながら「外部精度管理」を継続的に実施する予定である。この外部精度管理は、官民一体で「技術力の神環協」をめざしていく一つ手段として考えており、今後も多くの会員の皆様に参加をしていただくことを希望している。

## 2. 実施要領

次の実施要領は、実施当時の内容である。

### 平成 27 年 9 月 神環協「第 3 回外部精度管理」 実施要領

#### 1 参加機関

一般社団法人神奈川県環境計量協議会会員の分析機関とします。

#### 2 分析内容等

##### (1) 測定対象項目

ふっ素

##### (2) 測定方法

測定方法の指定はありません。皆様が日頃お使いの方法で実施して下さい。

(参考として「神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定計画」で定める方法(表 1)を掲載)

##### (3) 試料の調製と配付

環境水を採水して調製した 1 試料とし、配付試料量は 1L としてポリ瓶に分注、密閉して配付します。

※試料引取り時には、保冷剤と移送用クーラーボックスをご持参下さい。

##### (4) 測定回数

5 回の並行測定を実施して下さい。

##### (5) 報告方法

5 回それぞれの測定について、試料 1 リットルあたりの量 (単位 : mg/L) を報告してください。

報告値は小数点第 2 位までとし、第 3 位以下は切り捨て処理を行ってください (報告値は統計処理を行いますので、下限値を下回った場合でも小数点第 2 位までの報告をお願いします)。

##### (6) 分析結果の評価

Z 値及び変動係数等から評価します。

#### 3 分析試料の配付日時及び場所

(1) 日時 平成 27 年 9 月 3 日 (木) 10 時～12 時

(2) 場所 神奈川県環境科学センター (神奈川県平塚市四之宮 1-3-39) 1F 環境活動室

#### 4 提出書類

次の書類を、平成 27 年 9 月 17 日 (木)までに、メールにて (一社) 神奈川県環境計量協議会事務局へ提出して下さい。

① 測定結果等報告書

② アンケートの回答 (分析野帳の提出は不要ですが、検量線情報や分析条件などの記載して頂きます。アンケート用紙は参加機関へ後日メールでお送り致します。アンケート記入のご協力をお願いします。)

表 1 測定方法及び定量下限値 (注)

項目	測定方法	定量下限値 (mg/L)
ふっ素	JIS K 0102 34.1 吸光光度法	0.08
	JIS K 0102 34.1 (c) (注 <sup>①</sup> 第三文を除く)に定める方法 (懸濁物質及びイオンクロマトグラフ法で妨害となる物質が共存しない場合にあっては、これを省略することができる。) 及び告示第 59 号 付表 6 イオンクロマトグラフ法	0.05
	JIS K 0102 34.4 流れ分析法	0.08

(注) 定量下限値は、「神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定計画」に定める定量下限値です。分析を行う際の参考として下さい。

### 3. 配付試料

配付試料は環境科学センター様が調製した。調製方法は以下のとおりである。

『配付試料は、配付前日に県内の河川で採水した水約 40 L にふっ素標準溶液（1000mg/L）を 20 mL 添加して混合し、1 L のポリ瓶に分注した。参考のため、その日のうちに配付試料中の濃度を当センターで測定したところ、ふっ素濃度は 0.57 mg/L（イオンクロマトグラフ法による。）であった。

—平成 27 年度地下水質測定調査受託分析機関への精度管理調査結果報告書（平成 27 年 10 月）抜粋—』

### 4. 測定結果

提出書類の試験結果報告書の測定結果から表 4-1 にまとめた。

表 4-1 (1)

単位：mg/L

事業所番号		1	2	3-1	3-2	4	5-1	5-2	6
測定方法		吸光光度法	伏加メチル法	流れ分析法	吸光光度法	吸光光度法	伏加メチル法	吸光光度法	伏加メチル法
測定値	1	0.56	0.56	0.54	0.54	0.54	0.59	0.49	0.55
	2	0.58	0.53	0.55	0.54	0.53	0.59	0.49	0.55
	3	0.54	0.56	0.55	0.55	0.54	0.59	0.50	0.56
	4	0.52	0.56	0.55	0.54	0.54	0.59	0.51	0.56
	5	0.56	0.56	0.55	0.54	0.52	0.59	0.49	0.56
定量下限値		0.166	0.05	0.08	0.17	0.21	0.05	0.08	0.05
平均		0.552	0.554	0.548	0.542	0.534	0.590	0.496	0.556
標準偏差		0.022804	0.013416	0.004472	0.004472	0.008944	0.000000	0.008944	0.005477
変動係数		4.1%	2.4%	0.8%	0.8%	1.7%	0.0%	1.8%	1.0%

表 4-1 (2)

単位：mg/L

事業所番号		7	8	9	10	11-1	11-2	12-1	12-2
測定方法		伏加メチル法	吸光光度法	流れ分析法	流れ分析法	伏加メチル法	流れ分析法	伏加メチル法	吸光光度法
測定値	1	6.61	0.52	0.52	0.51	0.55	0.45	0.50	0.57
	2	6.66	0.49	0.53	0.52	0.55	0.46	0.50	0.53
	3	6.98	0.50	0.53	0.52	0.55	0.46	0.50	0.57
	4	6.89	0.49	0.52	0.50	0.56	0.47	0.50	0.55
	5	6.78	0.50	0.52	0.50	0.55	0.46	0.49	0.60
定量下限値		0.1	0.06	0.08	0.08	0.05	0.08	0.05	0.2
平均		6.784	0.500	0.524	0.510	0.552	0.460	0.498	0.564
標準偏差		0.154370	0.012247	0.005477	0.010000	0.004472	0.007071	0.004472	0.026077
変動係数		2.3%	2.4%	1.0%	2.0%	0.8%	1.5%	0.9%	4.6%

表 4-1 (3)

単位：mg/L

事業所番号		12-3	13	14	15-1	15-2	16	17	18
測定方法		流れ分析法	休加メツ法	吸光光度法	休加メツ法	流れ分析法	休加メツ法	休加メツ法	吸光光度法
測定値	1	0.60	0.50	0.49	0.61	0.50	0.56	0.51	0.55
	2	0.60	0.49	0.48	0.58	0.50	0.56	0.51	0.56
	3	0.60	0.49	0.48	0.58	0.50	0.56	0.51	0.56
	4	0.60	0.50	0.47	0.59	0.50	0.56	0.50	0.54
	5	0.58	0.49	0.48	0.60	0.50	0.55	0.51	0.54
定量下限値		0.08	0.2	0.4	0.05	0.08	0.01	0.05	0.2
平均		0.596	0.494	0.480	0.592	0.500	0.558	0.508	0.550
標準偏差		0.008944	0.005477	0.007071	0.013038	0.000000	0.004472	0.004472	0.010000
変動係数		1.5%	1.1%	1.5%	2.2%	0.0%	0.8%	0.9%	1.8%

表 4-1 (4)

単位：mg/L

事業所番号		19	20-1	20-2
測定方法		流れ分析法	休加メツ法	流れ分析法
測定値	1	0.54	0.53	0.49
	2	0.53	0.54	0.51
	3	0.54	0.52	0.50
	4	0.54	0.55	0.51
	5	0.53	0.52	0.51
定量下限値		0.08	0.05	0.05
平均		0.536	0.532	0.504
標準偏差		0.005477	0.013038	0.008944
変動係数		1.0%	2.5%	1.8%

## 5. 外れ値の棄却及び正規性の解析

## 5. 1 解析方法の説明

## 5. 1. 1 外れ値の検定及び正規性の検定

外れ値の検定は、JIS Z 8402-2 (ISO 5725-2) 7.3.4 「グラッブズ (Grubbs) の検定」 7.3.4.1 「外れ値が一つの場合」に従った。また、最初のグラッブズの検定が最大値と最小値をともに外れ値と見なさないときには、7.3.4.2 「外れ値が二つの場合の検定」を適用し、その後、7.3.4.1 「外れ値が一つの場合」に従った。帰無仮説は、「すべてのデータは同じ母集団からのものである」。対立仮説は、「データのうち、最小のものは外れ値である」又は「データのうち、最大のものは外れ値である」。

正規性の検定は、ISO 5479 8 Omnibus test 8.2 Shapiro-Wilk test に従った。帰無仮説は、「分布は正規分布である」。対立仮説は、「分布は正規分布ではない」。

グラッブズの検定から最小値又は最大値の統計量を比較し、大きい統計量のデータを有意水準 5% で棄却した。そして、帰無仮説が有意水準 5% で棄却されないまで繰り返した。

シャピロ-ウィルク検定で正規性の確認を行った。

## 5. 1. 2 ヒストグラム及び表の見方

### 1) ヒストグラムとガウス・カーネル密度推定

ヒストグラムは、ビン（ヒストグラム中のひとつの柱状のもの）の採用する位置、範囲により、形が大きく変わる場合が多い。いろいろなビン幅を決める計算方法があるが、決定的な方法はまだ開発されていない。

本報告では、ガウス・カーネル密度推定を用いて、その形状にヒストグラムを当てはめ、作成した。ガウス・カーネル密度推定だけでも良いが、視覚的に分かりやすいためヒストグラムを適用した。

ガウス・カーネル密度推定とは、数直線上にデータを当てて、各データに適当なガウス分布（正規分布）を当てはめ、それらの分布を合成することにより、確率密度関数を推定する方法である。ガウス・カーネル密度推定は、次式によって求められる。

$$\hat{f}_h(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x-x_i}{h}\right)$$

$\hat{f}_h(x)$  : 確率密度関数の推定値

$K$  : カーネル関数

$h$  : バンド幅（平滑化パラメータ）

$$K(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad (\text{平均が} 0 \text{ で分散が} 1) \quad h = \frac{0.9\sigma}{n^{\frac{1}{5}}}$$

ガウス・カーネル密度推定のイメージは、図 5-0 である。データの密度は濃いところはピークが大きくなり、密度推定の形状は、バンド幅の違いによりピークの刻みに変化するが、全体的には大きく変わることはない。この性質を利用して、ヒストグラムを作成した。

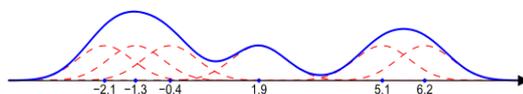


図 5-0 ガウス・カーネル密度推定のイメージ図

全データのヒストグラムは、 $x$  軸に濃度 (mg/L)、 $y$  軸に度数を設定し、ガウス・カーネル密度推定を基にヒストグラムを当てはめたが、データの全体を捉えるのみなので、ヒストグラムだけを掲載した。

検定棄却後のヒストグラムは、上図と下図に分けた。上図は、 $x$  軸に濃度 (mg/L) を当て、ガウス・カーネル密度推定（細い曲線）を基にヒストグラムを改めて作成した図である。下図は、 $x$  軸に  $z$  スコア、 $y$  軸に確率密度を設定し、ガウス・カーネル密度推定（細い曲線）、ヒストグラム、正規分布（太い曲線）を当てはめた。また、図に“ラグプロット”を付けた。これは、濃度又は  $z$  スコアの数直線とグラフの間にあるバーコードみたいなもので、それぞれの縦線が各データの数

直線上の位置を示す。この表示により、どこにデータが集中している、カーネル密度推定の分布及びヒストグラムに影響を与えているかがわかる。

## 2) 統計量及び検定結果の主な見方

### ① グラップズの外れ値検定

グラップズの検定が終了するまでの結果を載せた。

$G$  は、グラップズ検定の検定統計量を表し、添字の 1, 2, ..., 20, 21 は、データの順位を表し、高い数字ほどデータは高くなる。

$p$  値は、有意確率または、限界水準ともいい、検定結果を解釈しやすくするために、検定統計量の値を 0~1 の数値に変換したものである。具体的には、有意水準 0.05 (5%) で検定したので、 $p$  値が 0.05 以上で帰無仮説を棄却しないで、0.05 未満で棄却した。

### ② シャピロ-ウィルクの正規性検定

正規性の確認のため、シャピロ-ウィルクの検定の結果を載せた。

$W$  は、シャピロ-ウィルク検定の検定統計量を表わす。

$p$  値は、グラップズの検定と同様である。

### ③ 歪度

歪度の計算は、ISO 5479 6 Directional tests 6.1 General に従った。 $\sqrt{\beta_1} = 0$  は、母平均について左右対称である。 $\sqrt{\beta_1} > 0$  は、分布が右にすそを引いている。 $\sqrt{\beta_1} < 0$  は、分布が左にすそを引いている。 $\sqrt{\beta_1}$  の推定量は、 $\sqrt{b_1}$  である。

歪度の検定は、ISO 5479 6 Directional tests 6.2 Directional test for skewness using  $\sqrt{b_1}$  に従った。 $\sqrt{b_1} = b_1$  であり、 $\sqrt{b_1}$  は記号である。 $\sqrt{\quad}$  には意味があまりないので、本報告書の表中では "b1" という表示にした。帰無仮説は  $\sqrt{\beta_1} = 0$  である。対立仮説は、正のときは  $\sqrt{\beta_1} > 0$  であり、歪度が負のときは  $\sqrt{\beta_1} < 0$  である。検定統計量は、 $|b_1|$  であり、棄却限界値  $1-\alpha=0.95$  を超えた場合、帰無仮説を棄却する。

### ④ 尖度

尖度の計算は、ISO 5479 6 Directional tests 6.1 General に従った。ただし、 $\beta_2-3$  を採用した。 $\beta_2-3=0$  は、正規分布のとがりとなる。 $\beta_2-3>0$  は、正規分布よりとがり急で、すそが長い。 $\beta_2-3<0$  は、緩尖で、すそが短い。 $\beta_2$  の推定量は、 $b_2$  である。

尖度の検定は、ISO 5479 6 Directional tests 6.3 Directional test for kurtosis using  $b_2$  に従った。検定統計量は、 $b_2-3$  である。帰無仮説は、 $\beta_2-3=0$  である。 $b_2-3>0$  のときの対立仮説は、 $\beta_2-3>0$  であり、棄却限界値  $1-\alpha=0.95$  を超えた場合、帰無仮説を棄却する。 $b_2-3<0$  のときの対立仮説は、 $\beta_2-3<0$  であり、棄却限界値  $\alpha=0.05$  より小さい場合、帰無仮説を棄却する。

## 5. 2 解析結果

### 5. 2. 1 ふっ素

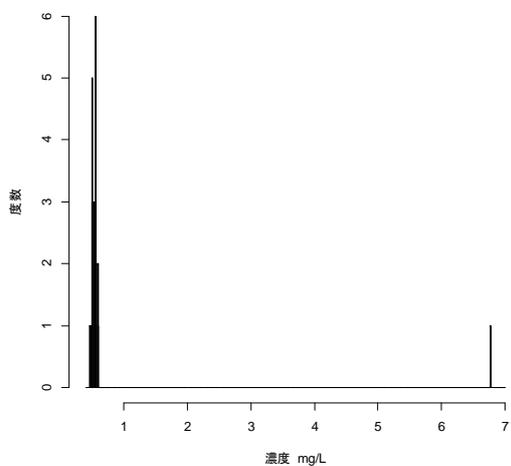


図 5-1 全データのヒストグラム

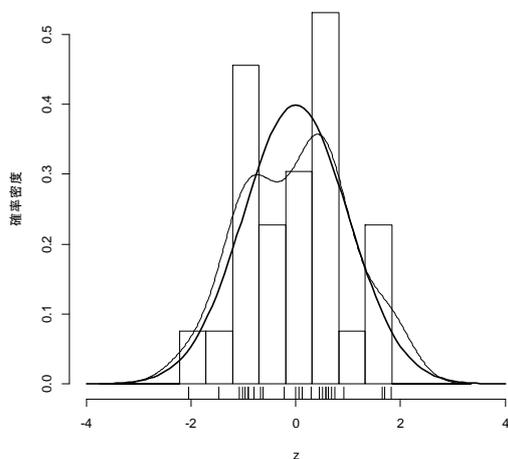
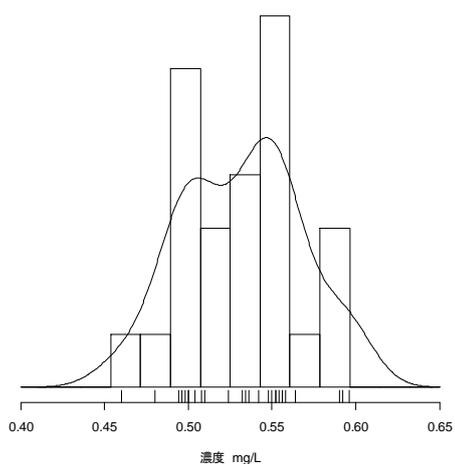


図 5-2 検定棄却後のヒストグラム

表 5-1 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.763 mg/L
標準偏差	1.204 mg/L
変動係数	158 %
最小値	0.460 mg/L
最大値	6.784 mg/L
グラブズの 外れ値検定	$n = 27$ $G_{27} = 5.00$ $p$ 値 = $2.2 \times 10^{-16}$ 未満
	$n = 26$ $G_{26} = 2.041$ $p$ 値 = 0.448
歪度 $b_1$	4.63
尖度 $b_{2-3}$	20.18

表 5-2 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.532 mg/L
標準偏差	0.0353 mg/L
変動係数	6.64 %
最小値	0.460 mg/L
最大値	0.596 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.966$ $p$ 値 = 0.513
歪度 $b_1$	0.01
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	0.70
尖度 $b_{2-3}$	-0.85
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.08

- 6. zスコア及び昇順バーチャート
- 6. 1 zスコア及びzスコアによる評価
- 6. 1. 1 zスコアの計算

zスコアは次の計算式により求めた。

$$z = \frac{(x - X)}{s}$$

ここで

$x$  = 参加事業所の報告値

$X$  (付与値) = 検定棄却後のデータの平均値

$s$  (ばらつきの規準値) = 検定棄却後のデータの標準偏差

である。

- 6. 1. 2 zスコアによる評価の基準
- zスコアの評価は次の基準によって行う。

表 6-1 zスコアの評価基準

$ z  \leq 2$	満足
$2 <  z  < 3$	疑わしい
$3 \leq  z $	不満足

6. 2 zスコア及び昇順バーチャートの結果

6. 2. 1 ふっ素

表 6-2 zスコア計算結果

事業所 番 号	測定結果 (mg/L)	順位	zスコア	事業所 番 号	測定結果 (mg/L)	順位	zスコア
1	0.552	18	<b>0.57</b>	12-1	0.498	5	<b>-0.96</b>
2	0.554	20	<b>0.63</b>	12-2	0.564	23	<b>0.91</b>
3-1	0.548	16	<b>0.46</b>	12-3	0.596	26	<b>1.82</b>
3-2	0.542	15	<b>0.29</b>	13	0.494	3	<b>-1.08</b>
4	0.534	13	<b>0.06</b>	14	0.480	2	<b>-1.47</b>
5-1	0.590	24	<b>1.65</b>	15-1	0.592	25	<b>1.70</b>
5-2	0.496	4	<b>-1.02</b>	15-2	0.500	7	<b>-0.91</b>
6	0.556	21	<b>0.68</b>	16	0.558	22	<b>0.74</b>
7	6.784	27	<b>1.77</b>	17	0.508	9	<b>-0.68</b>
8	0.500	6	<b>-0.91</b>	18	0.550	17	<b>0.51</b>
9	0.524	11	<b>-0.22</b>	19	0.536	14	<b>0.12</b>
10	0.510	10	<b>-0.62</b>	20-1	0.532	12	<b>0.00</b>
11-1	0.552	19	<b>0.57</b>	20-2	0.504	8	<b>-0.79</b>
11-2	0.460	1	<b>-2.04</b>				

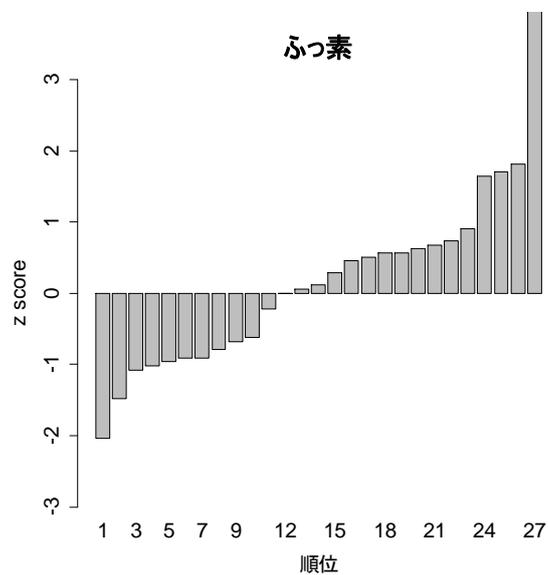


図 6-1 昇順バーチャート

## 7. アンケートの解析

### 7. 1 基本的事項、前処理、測定方法及び操作ブランク

#### 7. 1. 1 基本的事項

試料の保存は、冷蔵保存が 18/27 データ（以下「データ」は省略）、室温保存が 2/27、保存しない（直ちに分析）が 7/27 であった。

分析開始日は、最も遅いのは9月12日で9日後であった。

分析担当者は、1名が 26/27、2名が 1/27 であった。

分析方法は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法（以下「吸光光度法」）が 8/27、イオンクロマトグラフ法が 11/27、流れ分析法が 8/27 であった。イオン電極法は、無かった。

試験に使用した水は、超純水が 16/27、蒸留水が 7/27、イオン交換水が 3/27、RO水が 1/27 であった。

#### 7. 1. 2 前処理：蒸留操作

蒸留操作を行ったのは、7/27 であった。イオンクロマトグラフ法では、すべて蒸留操作は行われおらず、流れ分析法では、備え付けの蒸留装置を使用していた。

試料量は、すべて 100 mL で、濃縮を行っていた。

使用した酸は、過塩素酸が 4/7、硫酸が 3/7 であった。

すべて、受器の容量は 250 mL で、水酸化ナトリウム溶液を使用して、250 mL に定容していた。

#### 7. 1. 3 測定方法：吸光光度法

蒸留操作を行ったのは 7/8、行わなかったのは 1/8 であった。

分取量は、30 mL が 7/8、25 mL が 1/8 であった。

すべて、市販のアルフツソンを使用し、測定波長は 620 nm を使用していた。

#### 7. 1. 4 測定方法：イオンクロマトグラフ法

検液の希釈倍率は、すべて 1 倍であった。

分離カラムは、Dionex IonPac AS12A（4×200 mm）が最も多く、4/11 であった。

サプレッサー型は 10/11 で、ノンサプレッサー型は 1/11 であった。

他の情報は、巻末の参考資料参照。

#### 7. 1. 5 測定方法：流れ分析法

すべての試験方法は、蒸留-CFA 法であり、市販のアルフツソンを使用していた。

吸収セル光路長は、20 cm が 2/8、3 cm が 6/8 であった。

測定波長は、620 nm が 7/8、630 nm が 1/8 であった。

#### 7. 1. 6 操作ブランク

操作ブランクの測定を行っていたのは、14/27 であった。この内、「結果の補正に使用する」は、4/14 であった。

吸光光度法で操作ブランクの測定を行っていたのは、5/8 で、「結果の補正に使用する」は、2/5 であった。

イオンクロマトグラフ法で操作ブランクの測定を行っていたのは、6/11 で、「結果の補正に使用する」は、2/6であった。

流れ分析法で操作ブランクの測定を行っていたのは、4/8 で、「結果の補正に使用する」は、0/4であった。

## 7. 2 検量線

提出資料をもとに表 7-1 に検量線情報としてまとめた。

検量線情報には、検量線の濃度と指示値の比例関係を調べるために、検量線比例評価値 ( $P$ ) というのを考え、次式により計算した。

$$P = \frac{y_{\max}/y_{\min}}{x_{\max}/x_{\min}}$$

$P$ ：検量線比例評価値

$y_{\max}$ ：最高指示値       $y_{\min}$ ：最低指示値

$x_{\max}$ ：最高濃度       $x_{\min}$ ：最低濃度

すなわち、“最高濃度 ( $x_{\max}$ ) と最低濃度 ( $x_{\min}$ ) の比”の値と“最高指示値 ( $y_{\max}$ ) と最低指示値 ( $y_{\min}$ ) の比”の値が一致するとき、濃度と指示値は完全な比例関係を示し、最も理想的な直線検量線となる。このとき、検量線比例評価値 ( $P$ ) は1を示す。

但し、 $P=1$  が最良の検量線という意味ではない。また、 $P=1$  からずれた場合でも、この検量線で定量できないということではない。 $P=1$  から大きくなれば生じたときに、問題がある可能性があるため、確認が必要であることを示唆するものである。

$P$  が1より大きい検量線は  $y$  切片が負になる傾向がある。例えば、下に凸の二次曲線、ばらつき（特に検量線の最低濃度の最低指示値が低いと影響する）がある等が考えられる。

これに対し、 $P$  が1より小さい検量線は  $y$  切片が正になる傾向にある。例えば、上に凸の二次曲線、ブランクで目的物質が大きく検出されて指示値に上乗せになっている、ばらつき（特に検量線の最低濃度の最低指示値が高いと影響する）がある等が考えられる。

試料の検量線内の位置は、基本的には各試料の指示値をもとに検量線の中での位置 ( $y_{\min} = 0 \sim y_{\max} = 1$ ) を示し、試料の指示値が記入されていない場合、検量線からの試料の結果から位置を算出した。

各事業所において、 $3 > |z| > 2$ 、 $|z| \geq 3$  になったところは、それぞれの欄に“★”印を付けた。

7. 2. 1 解析結果

表 7-1 (1) 各事業所の検量線情報

事業所番号		1	2	3-1	3-2	4
標準液	調製方法	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
プロット	ゼロ点	含む	含まない	含む	含む	含まない
	原点通過	設定しない	設定する	設定しない	設定しない	設定しない
	点数	6	6	7	7	6
濃度単位		mg	mg/L	mg/L	μg	μg
検量線のブランク	濃度	0	0	0	0	0
	指示値	0	0	0	0	0.003
最高濃度	濃度	0.05	1	1.5	15	50
	指示値	0.7358		77.4133	0.2146	0.721
最低濃度	濃度	0.002	0.05	0.08	2	2.5
	指示値	0.0195		4.4732	0.0274	0.033
最高濃度－最低濃度		0.048	0.95	1.42	13	47.5
最高濃度／最低濃度		25	20	18.75	7.5	20
最高指示値－最低指示値		0.7163		72.9401	0.1872	0.688
最高指示値／最低指示値		37.73		17.31	7.83	21.85
検量線比例評価値		<b>1.51</b>		<b>0.92</b>	<b>1.04</b>	<b>1.09</b>
回帰式	x <sup>2</sup>					
	x	14.84832		0.01947389	0.0144	0.0145
	y切片	-0.00921		0.004959463	0.0003	-0.0046
	その他		y = 面積 / 0.6699			
相関係数又は寄与率		相関係数 R	寄与率 R <sup>2</sup>	相関係数 R	相関係数 R	寄与率 R <sup>2</sup>
相関係数又は寄与率の値		0.99967	0.99999	0.99996	0.0999874	0.9999
重み付け	有無	なし	なし	なし	なし	なし
	種類					
検量線から読み取った濃度		0.0068	0.563749	0.5472	6.5977	6.524
試料の指示値		0.0916	0.3776	28.3558	0.095	0.09
試料の検量線内の位置		<b>0.10</b>		<b>0.33</b>	<b>0.36</b>	<b>0.08</b>
データ処理方法		機器の出力濃度値（定量値）を使用	機器の出力濃度値（定量値）を使用	機器の出力濃度値（定量値）を使用	機器の出力濃度値（定量値）を使用	指示値と濃度から(エクセルなどで)再計算
測定方法		吸光光度法	イオンクロマトグラフ法	流れ分析法	吸光光度法	吸光光度法
3 >  z  > 2						
z  ≥ 3						
備考						

表 7-1 (2) 各事業所の検量線情報

事業所番号		5-1	5-2	6	7	8
標準液	調製方法	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	自社調製品	市販標準原液
プロット	ゼロ点	含まない	含む	含む	含まない	含む
	原点通過	設定する	設定する	設定する	設定する	設定しない
	点数	4	6	4	3	6
濃度単位		mg/L	μg	mg/L	mg/L	μg
検量線のブランク	濃度	0.0048	0	0	0	0
	指示値	0.001	0	0	0	0
最高濃度	濃度	5	10	5	100	20
	指示値	0.931	0.153	0.944	7.846	0.288
最低濃度	濃度	0.5	2	0.1	25	1
	指示値	0.083	0.027	0.0909	1.886	0.009
最高濃度－最低濃度		4.5	8	4.9	75	19
最高濃度／最低濃度		10	5	50	4	20
最高指示値－最低指示値		0.848	0.126	0.8531	5.96	0.279
最高指示値／最低指示値		11.22	5.67	10.39	4.16	32.00
検量線比例評価値		<b>1.12</b>	<b>1.13</b>	<b>0.21</b>	<b>1.04</b>	<b>1.60</b>
回帰式	x <sup>2</sup>	0.005				
	x	0.163	14.936	0.198	0.078	14.51612
	y切片					0.00494
	その他					
相関係数又は寄与率		寄与率 R <sup>2</sup>	寄与率 R <sup>2</sup>	寄与率 R <sup>2</sup>	寄与率 R <sup>2</sup>	寄与率 R <sup>2</sup>
相関係数又は寄与率の値		1	0.9964	0.9995	0.99995	0.9988
重み付け	有無	なし	なし	なし	なし	なし
	種類					
検量線から読み取った濃度		0.597	0.4906	0.535	6.61	0.0063
試料の指示値		0.099	0.088	0.106	0.515	0.0869
試料の検量線内の位置		<b>0.02</b>	<b>0.48</b>	<b>0.02</b>	<b>-0.23</b>	<b>0.28</b>
データ処理方法		機器の出力濃度値（定量値）を使用	指示値と濃度から(エクセルなどで)再計算	指示値と濃度から(エクセルなどで)再計算	機器の出力濃度値（定量値）を使用	機器の出力濃度値（定量値）を使用
測定方法		イオンクロマトグラフ法	吸光光度法	イオンクロマトグラフ法	イオンクロマトグラフ法	吸光光度法
3 >  z  > 2						
z  ≥ 3					★	
備考						

表 7-1 (3) 各事業所の検量線情報

事業所番号		9	10	11-1	11-2	12-1
標準液	調製方法	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
プロット	ゼロ点	含む	含む	含まない	含む	含まない
	原点通過	設定しない	設定する	設定する	設定する	設定しない
	点数	5	6	7	6	5
濃度単位		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
検量線のブランク	濃度	-0.005	0	0	0	0
	指示値	0	0.01	0	0	0
最高濃度	濃度	2	1.6	5	5	1
	指示値	0.282	1.61	1.082	0.5199	0.372
最低濃度	濃度	0.08	0.08	0.05	0.05	0.05
	指示値	0.012	0.08	0.01	0.0051	0.017
最高濃度－最低濃度		1.92	1.52	4.95	4.95	0.95
最高濃度／最低濃度		25	20	100	100	20
最高指示値－最低指示値		0.27	1.53	1.072	0.5148	0.355
最高指示値／最低指示値		23.50	20.13	108.20	101.94	21.88
検量線比例評価値		<b>0.94</b>	<b>1.01</b>	<b>1.08</b>	<b>1.02</b>	<b>1.09</b>
回帰式	x <sup>2</sup>					
	x	0.0247	0.01859506			0.3791
	y切片	-0.00546	0.01841041			-0.0079
	その他			濃度 = 4.6651 × 面積	濃度 = 9.681 × 面積	
相関係数又は寄与率		相関係数 R	相関係数 R	寄与率 R <sup>2</sup>	寄与率 R <sup>2</sup>	寄与率 R <sup>2</sup>
相関係数又は寄与率の値		0.9999	0.99959	0.99973	0.9993	0.9989
重み付け	有無	なし	なし	なし	なし	なし
	種類					
検量線から読み取った濃度		0.5211	0.52	0.555	0.451	0.5056
試料の指示値		21.321	0.51	0.119	0.0466	0.184
試料の検量線内の位置		<b>78.92</b>	<b>0.28</b>	<b>0.10</b>	<b>0.08</b>	<b>0.47</b>
データ処理方法		機器の出力濃度 値（定量値）を 使用	指示値と濃度か ら（エクセルなど で）再計算	機器の出力濃度 値（定量値）を 使用	機器の出力濃度 値（定量値）を 使用	指示値と濃度か ら（エクセルなど で）再計算
測定方法		流れ分析法	流れ分析法	イオンクロマトグラフ法	流れ分析法	イオンクロマトグラフ法
3 >  z  > 2						
z  ≥ 3						
備考						

表 7-2(4) 各事業所の検量線情報

事業所番号		12-2	12-3	13	14	15-1
標準液	調製方法	自社調製品	自社調製品	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
プロット	ゼロ点	含まない	含む	含まない	含まない	含む
	原点通過	設定しない	設定しない	設定しない	設定する	設定しない
	点数	7	8	5	5	7
濃度単位		μg	mg/L	mg/L	μg	mg/L
検量線のブランク	濃度	0	0		0	0
	指示値	0.0004	0.0022		0	0.0005
最高濃度	濃度	50	2	50	50.35	1.25
	指示値	0.7459	0.2157	1.125	0.7853	1.1528
最低濃度	濃度	2	0.08	0.2	4.028	0.025
	指示値	0.0174	0.0096	0.041	0.0566	0.0218
最高濃度－最低濃度		48	1.92	49.8	46.322	1.225
最高濃度／最低濃度		25	25	250	12.5	50
最高指示値－最低指示値		0.7285	0.2061	1.084	0.7287	1.131
最高指示値／最低指示値		42.87	22.47	27.44	13.87	52.88
検量線比例評価値		<b>1.71</b>	<b>0.90</b>	<b>0.11</b>	<b>1.11</b>	<b>1.06</b>
回帰式	x <sup>2</sup>			0.0039		
	x	0.0152	0.1076	0.2049	64.085	0.9228
	y切片	-0.017	-0.0001	0.002248		-0.0034
	その他					
相関係数又は寄与率		寄与率 R <sup>2</sup>	寄与率 R <sup>2</sup>	寄与率 R <sup>2</sup>	相関係数 R	寄与率 R <sup>2</sup>
相関係数又は寄与率の値		0.9999	0.999	99.997	0.9998	0.99995
重み付け	有無	なし	なし	なし	なし	なし
	種類					
検量線から読み取った濃度		6.89	0.6	0.5	4.915	0.61294
試料の指示値		0.1157	0.0671	0.106	0.0767	0.5623
試料の検量線内の位置		<b>0.13</b>	<b>0.28</b>	<b>0.06</b>	<b>0.03</b>	<b>0.48</b>
データ処理方法		指示値と濃度から(エクセルなどで)再計算	指示値と濃度から(エクセルなどで)再計算	機器の出力濃度値(定量値)を使用	機器の出力濃度値(定量値)を使用	機器の出力濃度値(定量値)を使用
測定方法		吸光光度法	流れ分析法	イオンクロマトグラフ法	吸光光度法	イオンクロマトグラフ法
3 >  z  > 2		★				
z  ≥ 3						
備考						

表 7-2(5) 各事業所の検量線情報

事業所番号		15-2	16	17	18	19
標準液	調製方法	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
プロット	ゼロ点	含む	含まない	含まない	含まない	含まない
	原点通過	設定しない	設定する	設定しない	設定しない	設定しない
	点数	6	4	3	5	6
濃度単位		mg/L	mg/L	mg/L	μg	mg/L
検量線のブランク	濃度	0	0	0	0	0
	指示値	0	0	0	0	0
最高濃度	濃度	5	1	1	50	2
	指示値	0.6555	0.236	72031	0.736	0.199
最低濃度	濃度	0.05	0.01	0.05	2	0.05
	指示値	0.007	0.003	3228	0.016	0.003
最高濃度－最低濃度		4.95	0.99	0.95	48	1.95
最高濃度／最低濃度		100	100	20	25	40
最高指示値－最低指示値		0.6485	0.233	68803	0.72	0.196
最高指示値／最低指示値		93.64	78.67	22.31	46.00	66.33
検量線比例評価値		<b>0.94</b>	<b>0.79</b>	<b>1.12</b>	<b>1.84</b>	<b>1.66</b>
回帰式	x <sup>2</sup>					
	x	0.07603589	0.236	72511	0.0151	9.9392
	y切片			-1220	-0.021	0.0108
	その他					
相関係数又は寄与率		相関係数 R	寄与率 R <sup>2</sup>	相関係数 R	寄与率 R <sup>2</sup>	相関係数 R
相関係数又は寄与率の値		0.99993	0.99999	0.9992	0.9995	0.99988
重み付け	有無	なし	なし	なし	なし	なし
	種類					
検量線から読み取った濃度		0.5092	0.56357	0.510989	16.73	0.53
試料の指示値		0.067	0.133	35832	0.232	0.053
試料の検量線内の位置		<b>0.09</b>	<b>0.56</b>	<b>0.47</b>	<b>0.30</b>	<b>0.26</b>
データ処理方法		機器の出力濃度値(定量値)を使用	機器の出力濃度値(定量値)を使用	指示値と濃度から(エクセルなどで)再計算	指示値と濃度から(エクセルなどで)再計算	機器の出力濃度値(定量値)を使用
測定方法		流れ分析法	イオンクロマトグラフ法	イオンクロマトグラフ法	吸光光度法	流れ分析法
3 >  z  > 2						
z  ≥ 3						
備考						

表 7-2(6) 各事業所の検量線情報

事業所番号		20-1	20-2
標準液	調製方法	市販標準原液	自社調製品
プロット	ゼロ点	含まない	含まない
	原点通過	設定しない	設定しない
	点数	5	4
濃度単位		mg/L	mg/L
検量線のブランク	濃度	0	0
	指示値	0	0.00337
最高濃度	濃度	1	2
	指示値	0.198	0.22178
最低濃度	濃度	0.05	0.05
	指示値	0.009	0.00665
最高濃度－最低濃度		0.95	1.95
最高濃度／最低濃度		20	40
最高指示値－最低指示値		0.189	0.21513
最高指示値／最低指示値		22.00	33.35
検量線比例評価値		<b>1.10</b>	<b>0.83</b>
回帰式	x <sup>2</sup>		
	x	0.1977	0.1103
	y切片		0.0010
	その他		
相関係数又は寄与率		寄与率 R <sup>2</sup>	相関係数 R
相関係数又は寄与率の値		0.9999	1
重み付け	有無	なし	なし
	種類		
検量線から読み取った濃度		0.53	0.49
試料の指示値		0.106	0.05492
試料の検量線内の位置		<b>0.51</b>	<b>0.22</b>
データ処理方法		機器の出力濃度値（定量値）を使用	機器の出力濃度値（定量値）を使用
測定方法		イオンクロマトグラフ法	流れ分析法
3 >  z  > 2			
z  ≥ 3			
備考			

## 8. まとめ

外れ値の棄却及び正規性の解析において、検定棄却後のふっ素の変動係数は6.64%であり、誤差率は、最小値で13.5%、最大値で12.0%であった。このことから、検定棄却後のデータでは変動係数では10%以下と良好であったが、最小値及び最大値の誤差率では10%を超えていた。

また、各事業所内の変動係数は、全て10%以内の良好な結果であった。

神奈川県環境科学センターで分析した結果は、0.57 mg/L（イオンクロマトグラフ法）であった。本報告の検定棄却後の平均値は、0.532 mg/L であり、やや低めの値となった。

測定方法別の中央値（少数データでかたよりの影響を考えた）では、イオンクロマトグラフ法で 0.553 mg/L、吸光光度法で 0.538 mg/L、流れ分析法で 0.517 mg/L であり、

イオンクロマトグラフ法 > 吸光光度法 > 流れ分析法

という傾向が見られた。

ヒストグラムから0.50 mg/L、0.55 mg/L、0.60 mg/L 付近にデータが集中しており、それぞれの影響により、ばらつきが若干大きくなったようである。図8-1に全データと測定方法別のヒストグラムを示した。図からもわかるように、集中するデータが分かれているようである。

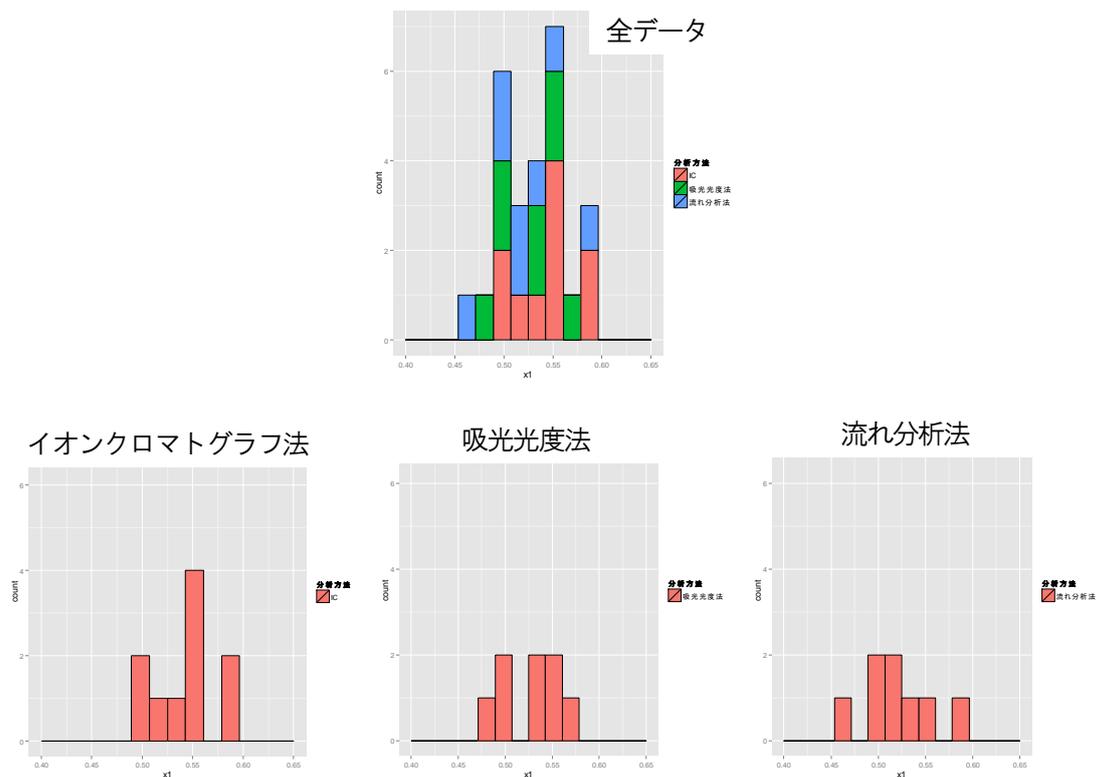


図8-1 全データと測定方法別のヒストグラム（横軸は濃度[mg/L]、縦軸は度数）

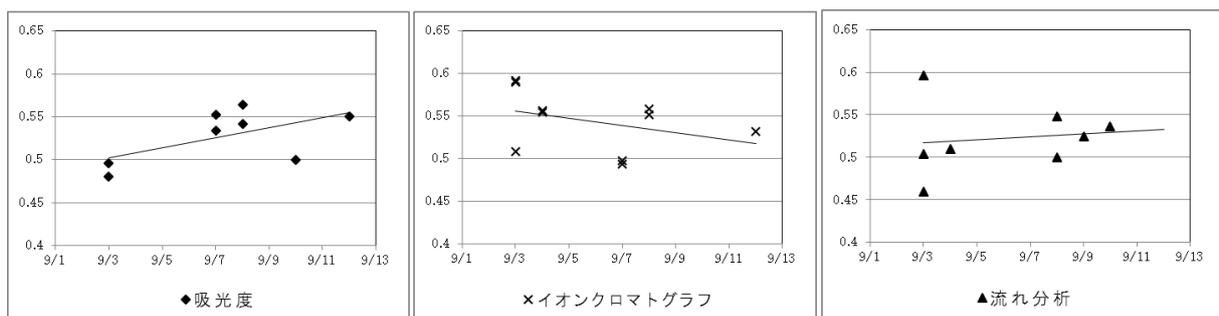


図8-2 測定方法別による測定開始日との相関図（横軸は測定開始日、縦軸は濃度[mg/L]）

図 8-2 に測定方法別による測定開始日との相関図を示した。今回のデータでは、測定方法別からそれぞれ測定開始日が遅くなるとおよそ 0.50mg/L から 0.55mg/L の間にデータが収まる傾向があるようである。

イオンクロマトグラフ法では、検量線幅が広がると下に凸の 2 次曲線になる傾向があるので、値が高めになることがある。また、分離カラムやサプレッサーの状態により変化しやすく、ウォーターディップ（負の巨大ピーク）の影響も受けるので注意が必要である。

吸光度法では、二酸化ケイ素の活性力により回収率が悪くなることがある。また、試料の濃縮、蒸留操作や発色操作が煩雑なので、注意が必要である。

流れ分析法では、吸光光度法と違い、標準溶液も試料と同様に蒸留を行なっている。この点では他の方法よりも見かけの回収率は高くなっていると考えられる。また、流れ分析法は、蒸留効率向上、検量線の直線性、試料中の残留物溶解などを考慮し、吸光光度法と違う試薬も多く使用しているため、それぞれの試薬の作用を理解した上で分析することが重要である。

検量線に関して、 $x$  軸に指示値をおいて、 $y$  軸に濃度又は標準の量をおいた検量線が多く見られた。分析機器の解析ソフトによっては、この方法で計算されるものもあるが、最小二乗法の計算は基本的に  $x$  軸に変動のないものをおき、 $y$  軸に変動のあるものをおいて計算する。逆が成立するのは、ばらつきがないときだけである。このことに注意して活用していただきたい。

事業所番号 7 において、 $z$  スコアが 3 を超えた。検量線の定量範囲が試料の値よりかなり高い範囲で作成されており、検量線の最低濃度から大きく外れていた。今回の試料濃度では、イオンクロマトグラフ法によるピーク面積又はピーク高さで十分に定量できる検量線内に収まるので、検量線範囲を検討されたい。

## 9. 主な試験に関する意見・要望などのコメント

1) イオンクロマト測定時のふっ素に影響するハロゲン化物の濃度が知りたい。

→  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{OH}^-$  は測定を妨害するので水蒸気蒸留により除去する。他の共存物質の許容限度の最大比率は  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  で  $10^3$  倍、 $\text{SO}_4^{2-}$  で  $10^4$  倍である。これらの妨害は標準添加法により軽減する。（「衛生試験方法・注解 2015」より）

2) 蒸留操作時の液温調整をどのように行っているか知りたい。

→ “注 (7) 蒸留フラスコ中の液面まで加熱できるようにフレームを調節する。油浴、グリセリン浴などを用いてもよい。（「JIS K0102 工場排水試験方法 34.1」より）” とあるように、温度を適宜チェックしながらバーナーの火力を手動で調節する方法や市販の自動温度調節機能つき蒸留セットが使われている。

平成 27 年 9 月 神環協「第 3 回外部精度管理」参加事業所

株式会社 アクアパルス  
株式会社 アサヒ産業環境  
株式会社 エスク横浜分析センター  
株式会社 オオスミ  
化工機プラント環境エンジ 株式会社  
株式会社 神奈川環境研究所  
株式会社 酒井化学研究所  
三友プラントサービス 株式会社  
JFE テクノリサーチ 株式会社  
株式会社 湘南分析センター  
株式会社 総合環境分析  
株式会社 相新 日本環境調査センター  
株式会社 ダイワ  
大和サービス 株式会社  
株式会社 タツタ環境分析センター  
株式会社 タツノ  
株式会社 ニチユ・テクノ  
富士産業 株式会社  
ムラタ計測器サービス 株式会社  
株式会社 横須賀環境技術センター

(五十音順・この順番は事業所番号順ではありません)

参考資料 基本的事項、測定方法、操作ブランク及び計算式等 一覧表

\*1 発色操作に使用した液量のこと。蒸留した場合は留出液の量、蒸留しない場合には試料の量とする。

\*2 イオンクロマトグラフ用に調整した検液のこと。蒸留した場合は留出液、蒸留しない場合は試料の希釈倍率とする。

事業所番号	1	2	3-1
1. 基本的事項			
試料の保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始	2015年9月7日	2015年9月4日	2015年9月8日
分析担当者	1名	1名	1名
(人数と操作内容)			
分析方法	吸光光度法	イオンクロマトグラフ法	流れ分析法
(その他の方法)			
使用した水	蒸留水	超純水	超純水
(その他の水)			
2. 蒸留操作			
試料量 (mL)	100		
濃縮	行う		
蒸留に使用した酸	過塩素酸		
その他の場合は内容を入力			
受器の容量 (mL)	250		
受器への添加	水酸化ナトリウム溶液		
(その他の添加成分)			
留出液の中和	行う		
留出液の定容量 (mL)	250		
3. 1 吸光光度法(ランタン-アリザリンコンプレキソン法)			
蒸留の実施	行う		
分取量*1 (mL)	30		
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液	市販のアルファソン		
(その他の場合)			
測定波長 (nm)	620		
3. 2 イオン電極			
蒸留の実施			
3. 3 イオンクロマトグラフ法			
蒸留の実施		行わない	
検液の希釈倍率*2		1	
分離カラム名称		AS14A	
分離カラム(サイズ)		4 × 250	
カラム温調		なし	
(カラム温度(°C))			
試料導入量 (μ L)		100	
溶離液の組成		1mM NaHCO3 / 8mM Na2CO3	
溶離液調製日		2015年9月4日	
区分		サブレッサー型	
3. 4 流れ分析法			
蒸留の実施			行わない
試験方法			蒸留-CFA 法
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液			市販のアルファソン
(その他の場合)			
吸収セル光路長 (cm)			20
測定波長 (nm)			620

★操作ブランクの取り扱い			
操作ブランクの濃度 (mg/L)	0		-0.0028
操作ブランク指示値	ABS 0.0000*		0.1127
操作ブランクの扱い	結果の補正に使用する		使用しない
★計算式			
計算式	ふっ素 濃度 (mg/L) = 出力濃度 (mg) × 蒸留定容量 (ml) ÷ 発色分取量 (ml) × 1000 ÷ 蒸留試料量 (ml)	ふっ素 濃度 (mg/L) = 出力濃度	ふっ素 濃度 (mg/L) = [出力濃度]
★コメント			
コメント			

参考資料 基本的事項、測定方法、操作ブランク及び計算式等 一覧表

\*1 発色操作に使用した液量のこと。蒸留した場合は留出液の量、蒸留しない場合には試料の量とする。

\*2 イオンクロマトグラフ用に調整した検液のこと。蒸留した場合は留出液、蒸留しない場合は試料の希釈倍率とする。

事業所番号	3-2	4	5-1
<b>1. 基本的事項</b>			
試料の保存	冷蔵保存	室温保存	保存しない(直ちに分析)
分析開始	2015年9月8日	2015年9月7日	2015.9.3
分析担当者	1名	1名	1名
(人数と操作内容)			
分析方法	吸光光度法	吸光光度法	イオンクロマトグラフ法
(その他の方法)			
使用した水	イオン交換水	超純水	超純水
(その他の水)			
<b>2. 蒸留操作</b>			
試料量 (mL)	100	100	
濃縮	行う	行う	
蒸留に使用した酸	硫酸	過塩素酸	
その他の場合は内容を入力			
受器の容量 (mL)	250	250	
受器への添加	水酸化ナトリウム溶液	水酸化ナトリウム溶液	
(その他の添加成分)			
留出液の中和	行う	行う	
留出液の定容量 (mL)	250	250	
<b>3. 1 吸光光度法(ランタン-アリザリンコンプレキソン法)</b>			
蒸留の実施	行う	行う	
分取量*1 (mL)	30	30	
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液	市販のアルファソル	市販のアルファソル	
(その他の場合)			
測定波長 (nm)	620	620	
<b>3. 2 イオン電極</b>			
蒸留の実施			
<b>3. 3 イオンクロマトグラフ法</b>			
蒸留の実施			行わない
検液の希釈倍率*2			1
分離カラム名称			AS12A
分離カラム(サイズ)			4×200mm
カラム温調			あり
(カラム温度(°C))			35
試料導入量 (μ L)			25
溶離液の組成			Na2CO3,NaHCO3
溶離液調製日			2015.9.1
区分			サブレッサー型
<b>3. 4 流れ分析法</b>			
蒸留の実施			
試験方法			
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液			
(その他の場合)			
吸収セル光路長 (cm)			
測定波長 (nm)			
<b>★操作ブランクの取り扱い</b>			
操作ブランクの濃度 (mg/L)	0.0449	0.0437	
操作ブランク指示値	0.008	0.003	
操作ブランクの扱い	使用しない	使用しない	使用しない
<b>★計算式</b>			
計算式	ふっ素 濃度 (mg/L) = [機器の出力値(μ g)] × [留出液の定容量(mL)] / [留出液の分取量(mL)] / [試料量(mL)]	ふっ素 濃度 (mg/L) = (吸光度 - (-0.0046)) / 0.0145 × 受器容量 / 発色分取量 × 1 / 試料量	ふっ素 濃度 (mg/L) = 出力濃度
<b>★コメント</b>			
コメント	検量線のブランクをゼロ点としている。		イオンクロマト測定時のふっ素に影響するハロゲン化物の濃度が知りたい。

参考資料 基本的事項、測定方法、操作ブランク及び計算式等 一覧表

\*1 発色操作に使用した液量のこと。蒸留した場合は留出液の量、蒸留しない場合には試料の量とする。

\*2 イオンクロマトグラフ用に調整した検液のこと。蒸留した場合は留出液、蒸留しない場合は試料の希釈倍率とする。

事業所番号	5-2	6	7
<b>1. 基本的事項</b>			
試料の保存	保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始	2015.9.3	2015年9月4日	2015年9月7日
分析担当者	1名	1名	1名
(人数と操作内容)			
分析方法	吸光光度法	イオンクロマトグラフ法	イオンクロマトグラフ法
(その他の方法)			
使用した水	イオン交換水	超純水	イオン交換水
(その他の水)			
<b>2. 蒸留操作</b>			
試料量 (mL)	100		
濃縮	行う		
蒸留に使用した酸	過塩素酸		
その他の場合は内容を入力			
受器の容量 (mL)	250		
受器への添加	水酸化ナトリウム溶液		
(その他の添加成分)			
留出液の中和	行う		
留出液の定容量 (mL)	250		
<b>3. 1 吸光光度法(ランタン-アリザリンコンプレキソン法)</b>			
蒸留の実施	行う		
分取量*1 (mL)	30		
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液	市販のアルファソ		
(その他の場合)			
測定波長 (nm)	620		
<b>3. 2 イオン電極</b>			
蒸留の実施			
<b>3. 3 イオンクロマトグラフ法</b>			
蒸留の実施		行なわない	行なわない
検液の希釈倍率*2		1	1
分離カラム名称		DIONEX IonPac AS4A-SC	IonPac AS12A
分離カラム(サイズ)		4×250mm	4×200
カラム温調		なし	あり
(カラム温度(°C))			35
試料導入量 (μ L)		25	100
溶離液の組成		1.8mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.7mM NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2.7mmol/L+NaHCO <sub>3</sub> 0.3mmol/L
溶離液調製日		2015年9月4日	2015年9月7日
区分		サブレッサー型	サブレッサー型
<b>3. 4 流れ分析法</b>			
蒸留の実施			
試験方法			
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液			
(その他の場合)			
吸収セル光路長 (cm)			
測定波長 (nm)			
<b>★操作ブランクの取り扱い</b>			
操作ブランクの濃度 (mg/L)	0	0	
操作ブランク指示値	0.002	0	
操作ブランクの扱い	使用しない	結果の補正に使用する	
<b>★計算式</b>			
計算式	ふっ素 濃度 (mg/L) = 実試料の吸光度 × f (Fのフアクター) × 蒸留留出液量 × 分取量 × 1000 / 検水量 0.49060 = 0.088 × 0.0669 × 250 / 30 × 1000 / 1000	ふっ素 濃度 (mg/L) = ふっ素 面積 (μ s × 分) / 傾き × 希釈倍率	ふっ素 濃度 (mg/L) = ピーク面積 (指示値) ÷ 回帰係数
<b>★コメント</b>			
コメント	蒸留操作時の液温調整をどのように行っているか知りたい。		

参考資料 基本的事項、測定方法、操作ブランク及び計算式等 一覧表

\*1 発色操作に使用した液量のこと。蒸留した場合は留出液の量、蒸留しない場合には試料の量とする。

\*2 イオンクロマトグラフ用に調整した検液のこと。蒸留した場合は留出液、蒸留しない場合は試料の希釈倍率とする。

事業所番号	8	9	10
<b>1. 基本的事項</b>			
試料の保存	冷蔵保存	冷蔵保存	室温保存
分析開始	2015年9月10日	2015.9.9	2015年9月4日
分析担当者	1名	1名	1名
(人数と操作内容)			
分析方法	吸光光度法	流れ分析法	流れ分析法
(その他の方法)			
使用した水	蒸留水	超純水	蒸留水
(その他の水)			
<b>2. 蒸留操作</b>			
試料量 (mL)	100		
濃縮	行う		
蒸留に使用した酸	硫酸		
その他の場合は内容を入力			
受器の容量 (mL)	250		
受器への添加	水酸化ナトリウム溶液		
(その他の添加成分)			
留出液の中和	行う		
留出液の定容量 (mL)	250		
<b>3. 1 吸光光度法(ランタン-アリザリンコンプレキソン法)</b>			
蒸留の実施	行う		
分取量*1 (mL)	30		
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液	市販のアルファソ		
(その他の場合)			
測定波長 (nm)	620		
<b>3. 2 イオン電極</b>			
蒸留の実施			
<b>3. 3 イオンクロマトグラフ法</b>			
蒸留の実施			
検液の希釈倍率*2			
分離カラム名称			
分離カラム(サイズ)			
カラム温調			
(カラム温度(°C))			
試料導入量 (μ L)			
溶離液の組成			
溶離液調製日			
区分			
<b>3. 4 流れ分析法</b>			
蒸留の実施		行わない	行わない
試験方法		蒸留-CFA 法	蒸留-CFA 法
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液		市販のアルファソ	市販のアルファソ
(その他の場合)			
吸収セル光路長 (cm)		3	3
測定波長 (nm)		630	620
<b>★操作ブランクの取り扱い</b>			
操作ブランクの濃度 (mg/L)			0.03
操作ブランク指示値			0.03
操作ブランクの扱い			使用しない
<b>★計算式</b>			
計算式	ふっ素 濃度 (mg/L) =0.0063 × 250/30 × 1000/100	ふっ素 濃度 (mg/L) =0.0247 × 指示値-0.00546 =0.0247 × 21.321-0.00546 =0.5211	ふっ素 濃度 (mg/L) =(指示値×希釈倍率-ブランク値)×定容量/分取量×ふっ素標準液ファクター
<b>★コメント</b>			
コメント			

参考資料 基本的事項、測定方法、操作ブランク及び計算式等 一覧表

\*1 発色操作に使用した液量のこと。蒸留した場合は留出液の量、蒸留しない場合には試料の量とする。

\*2 イオンクロマトグラフ用に調整した検液のこと。蒸留した場合は留出液、蒸留しない場合は試料の希釈倍率とする。

事業所番号	11-1	11-2	12-1
<b>1. 基本的事項</b>			
試料の保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始	2015年9月8日	2015年9月3日	2015年9月7日
分析担当者	1名	1名	1名
(人数と操作内容)			
分析方法	イオンクロマトグラフ法	流れ分析法	イオンクロマトグラフ法
(その他の方法)			
使用した水	超純水	蒸留水	超純水
(その他の水)			
<b>2. 蒸留操作</b>			
試料量 (mL)			
濃縮			
蒸留に使用した酸			
その他の場合は内容を入力			
受器の容量 (mL)			
受器への添加			
(その他の添加成分)			
留出液の中和			
留出液の定容量 (mL)			
<b>3. 1 吸光光度法(ランタン-アリザリンコンプレキソン法)</b>			
蒸留の実施			
分取量*1 (mL)			
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液			
(その他の場合)			
測定波長 (nm)			
<b>3. 2 イオン電極</b>			
蒸留の実施			
<b>3. 3 イオンクロマトグラフ法</b>			
蒸留の実施	行なわない		行なわない
検液の希釈倍率*2	1		1
分離カラム名称	Ion Pac AS9-HC		AS12A
分離カラム(サイズ)	4 × 250		4 × 200
カラム温調	あり		あり
(カラム温度(°C))	35		35
試料導入量 (μ L)	25		50
溶離液の組成	炭酸ナトリウム溶液 9mmol/L		2.7mM 炭酸ナトリウム/ 0.3mM 炭酸水素ナトリウム
溶離液調製日	2015年9月8日		2015年9月7日
区分	サブレッサー型		サブレッサー型
<b>3. 4 流れ分析法</b>			
蒸留の実施		行なわない	
試験方法		蒸留-CFA 法	
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液		市販のアルファソソ	
(その他の場合)			
吸収セル光路長 (cm)		3	
測定波長 (nm)		620	
<b>★操作ブランクの取り扱い</b>			
操作ブランクの濃度 (mg/L)	0	0.0002	
操作ブランク指示値	0	0	
操作ブランクの扱い	使用しない	使用しない	
<b>★計算式</b>			
計算式	ふっ素 濃度(mg/L) = 4.6651 × ピーク面積(μ S × 分)	ふっ素 濃度(mg/L) = 9.681 × 吸光度	ふっ素 濃度(mg/L) = ((指示値 - y切片)/傾き) × ファクター-1.003
<b>★コメント</b>			
コメント			今回の試料は希釈を行わずに測定したため、操作ブランクの補正を行っていません。

参考資料 基本的事項、測定方法、操作ブランク及び計算式等 一覧表

\*1 発色操作に使用した液量のこと。蒸留した場合は留出液の量、蒸留しない場合には試料の量とする。

\*2 イオンクロマトグラフ用に調整した検液のこと。蒸留した場合は留出液、蒸留しない場合は試料の希釈倍率とする。

事業所番号	12-2	12-3	13
1. 基本的事項			
試料の保存	冷蔵保存	保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存
分析開始	2015年9月8日	2015年9月3日	2015.9.7
分析担当者	複数	1名	1名
(人数と操作内容)	2名		
分析方法	吸光光度法	流れ分析法	イオンクロマトグラフ法
(その他の方法)			
使用した水	その他	超純水	超純水
(その他の水)	RO水		
2. 蒸留操作			
試料量 (mL)	100		
濃縮	行う		
蒸留に使用した酸	硫酸		
その他の場合は内容を入力			
受器の容量 (mL)	250		
受器への添加	水酸化ナトリウム溶液		
(その他の添加成分)			
留出液の中和	行う		
留出液の定容量 (mL)	250		
3. 1 吸光光度法(ランタン-アリザリンコンプレキソン法)			
蒸留の実施	行う		
分取量*1 (mL)	30		
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液	市販のアルファソ		
(その他の場合)			
測定波長 (nm)	620		
3. 2 イオン電極			
蒸留の実施			
3. 3 イオンクロマトグラフ法			
蒸留の実施			行わない
検液の希釈倍率*2			1
分離カラム名称			DIONEX AS12A
分離カラム(サイズ)			4 × 200
カラム温調			あり
(カラム温度(°C))			25
試料導入量 (μ L)			25
溶離液の組成			N2aCO3, NaHCO3
溶離液調製日			2015.9.7
区分			サブレッサー型
3. 4 流れ分析法			
蒸留の実施		行わない	
試験方法		蒸留-CFA 法	
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液		市販のアルファソ	
(その他の場合)			
吸収セル光路長 (cm)		3	
測定波長 (nm)		620	
★操作ブランクの取り扱い			
操作ブランクの濃度 (mg/L)	0.24		
操作ブランク指示値	0.0278		
操作ブランクの扱い	結果の補正に使用する		
★計算式			
計算式	ふっ素 濃度 (mg/L) = (((試料指示値 - 操作ブランク指示値) - y切片) / 傾き) × (留出液定容量 / 分取量) × (1000 / 試料量) × (1 / 1000)	ふっ素 濃度 (mg/L) = ([指示値] - [切片]) ÷ [傾き] ÷ 添加回収率 = (0.0671 + 0.0001) ÷ 0.1076 ÷ 1.026 = 0.60870 = 0.60 mg/L	ふっ素 濃度 (mg/L) = 出力濃度
★コメント			
コメント	検量線の点数について、実際の測定は検量線ゼロを含めて行っているため、7点ですが、検量線を計算する際には、各測定値から検量線ゼロを差し引いた値6点を用いています。	蒸留-CFA法: 型式SWAAT 試薬はJIS K0170-6 6.3.31.1による	

参考資料 基本的事項、測定方法、操作ブランク及び計算式等 一覧表

\*1 発色操作に使用した液量のこと。蒸留した場合は留出液の量、蒸留しない場合には試料の量とする。

\*2 イオンクロマトグラフ用に調整した検液のこと。蒸留した場合は留出液、蒸留しない場合は試料の希釈倍率とする。

事業所番号	14	15-1	15-2
1. 基本的事項			
試料の保存	保存しない(直ちに分析)	保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存
分析開始	2015年9月3日	2015年9月3日	2015年9月8日
分析担当者	1名	1名	1名
(人数と操作内容)			
分析方法	吸光光度法	イオンクロマトグラフ法	流れ分析法
(その他の方法)			
使用した水	超純水	超純水	蒸留水
(その他の水)			
2. 蒸留操作			
試料量 (mL)	100		
濃縮	行う		
蒸留に使用した酸	過塩素酸		
その他の場合は内容を入力			
受器の容量 (mL)	300		
受器への添加	水酸化ナトリウム溶液		
(その他の添加成分)			
留出液の中和	行う		
留出液の定容量 (mL)	250		
3. 1 吸光光度法(ランタン-アリザリンコンプレキソン法)			
蒸留の実施	行う		
分取量*1 (mL)	25		
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液	市販のアルファソ		
(その他の場合)			
測定波長 (nm)	620		
3. 2 イオン電極			
蒸留の実施			
3. 3 イオンクロマトグラフ法			
蒸留の実施		行なわない	
検液の希釈倍率*2		1	
分離カラム名称		DIONEX Ion Pac AS19	
分離カラム(サイズ)		内径4mm×長さ250mm	
カラム温調		あり	
(カラム温度(°C))		30	
試料導入量 (μ L)		50	
溶離液の組成		KOH18mmol/L	
溶離液調製日		2015年9月2日	
区分		サブレッサー型	
3. 4 流れ分析法			
蒸留の実施			行なわない
試験方法			蒸留-CFA 法
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液			市販のアルファソ
(その他の場合)			
吸収セル光路長 (cm)			30
測定波長 (nm)			620

★操作ブランクの取り扱い			
操作ブランクの濃度 (mg/L)			
操作ブランク指示値			
操作ブランクの扱い			
★計算式			
計算式	ふっ素 濃度 (mg/L) = 出力濃度 (μ g) * (1 / 発色時の蒸留留出液分取量 (mL)) * (蒸留留出液の定容量 (mL) / 蒸留時の試料分取量 (mL))	ふっ素 濃度 (mg/L) = (面積値 (指示値) - 検量線の切片) / 検量線の傾き = 出力濃度	ふっ素 濃度 (mg/L) = Abs (指示値) / 検量線の傾き = 出力濃度
★コメント			
コメント			

参考資料 基本的事項、測定方法、操作ブランク及び計算式等 一覧表

\*1 発色操作に使用した液量のこと。蒸留した場合は留出液の量、蒸留しない場合には試料の量とする。

\*2 イオンクロマトグラフ用に調整した検液のこと。蒸留した場合は留出液、蒸留しない場合は試料の希釈倍率とする。

事業所番号	16	17	18
1. 基本的事項			
試料の保存	冷蔵保存	保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存
分析開始	2015年9月8日	2015年9月3日	2015年9月12日
分析担当者	1名	1名	1名
(人数と操作内容)			
分析方法	イオンクロマトグラフ法	イオンクロマトグラフ法	吸光度法
(その他の方法)			
使用した水	超純水	超純水	蒸留水
(その他の水)			
2. 蒸留操作			
試料量 (mL)			
濃縮			
蒸留に使用した酸			
その他の場合は内容を入力			
受器の容量 (mL)			
受器への添加			
(その他の添加成分)			
留出液の中和			
留出液の定容量 (mL)			
3. 1 吸光度法(ランタン-アリザリンコンプレキソン法)			
蒸留の実施			行わない
分取量*1 (mL)			30
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液			市販のアルファソン
(その他の場合)			
測定波長 (nm)			620
3. 2 イオン電極			
蒸留の実施			
3. 3 イオンクロマトグラフ法			
蒸留の実施	行わない	行わない	
検液の希釈倍率*2	1	1	
分離カラム名称	Ion Pac AS-23	Shodex IC NI-424	
分離カラム(サイズ)	4mm × 250mm	4.6 × 100	
カラム温調	あり	あり	
(カラム温度(°C))	30	40	
試料導入量 (μ L)	25	50	
溶離液の組成	4.0mmol/L 炭酸ナトリウム, 0.8mmol/L 炭酸水素ナトリウム溶液	2.1mM Phthalic acid + 2.9mM Amino-n-capronic acid + 6mM Phenylboronic acid aq.	
溶離液調製日	2015年9月8日	2015年8月25日	
区分	サブレッサー型	ノンサブレッサー型	
3. 4 流れ分析法			
蒸留の実施			
試験方法			
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液			
(その他の場合)			
吸収セル光路長 (cm)			
測定波長 (nm)			
★操作ブランクの取り扱い			
操作ブランクの濃度 (mg/L)	0	0	
操作ブランク指示値	0	0	
操作ブランクの扱い	使用しない	結果の補正に使用する	
★計算式			
計算式	ふっ素 濃度 (mg/L) = (出力されたピーク面積/検量線の傾き) × 希釈率	ふっ素 濃度 (mg/L) = (指示値 + 1220) / 72511	ふっ素 濃度 (mg/L) = 分取液中のふっ素の量 (μ g) / 発色分取の量 (mL)
★コメント			
コメント			

参考資料 基本的事項、測定方法、操作ブランク及び計算式等 一覧表

\*1 発色操作に使用した液量のこと。蒸留した場合は留出液の量、蒸留しない場合には試料の量とする。

\*2 イオンクロマトグラフ用に調整した検液のこと。蒸留した場合は留出液、蒸留しない場合は試料の希釈倍率とする。

事業所番号	19	20-1	20-2
<b>1. 基本的事項</b>			
試料の保存	冷蔵保存	冷蔵保存	保存しない(直ちに分析)
分析開始	2015年9月10日	2015.09.12	2015.09.03
分析担当者	1名	1名	1名
(人数と操作内容)			
分析方法	流れ分析法	イオンクロマトグラフ法	流れ分析法
(その他の方法)			
使用した水	蒸留水	超純水	超純水
(その他の水)			
<b>2. 蒸留操作</b>			
試料量 (mL)			
濃縮			
蒸留に使用した酸			
その他の場合は内容を入力			
受器の容量 (mL)			
受器への添加			
(その他の添加成分)			
留出液の中和			
留出液の定容量 (mL)			
<b>3. 1 吸光光度法(ランタン-アリザリンコンプレキソン法)</b>			
蒸留の実施			
分取量*1 (mL)			
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液			
(その他の場合)			
測定波長 (nm)			
<b>3. 2 イオン電極</b>			
蒸留の実施			
<b>3. 3 イオンクロマトグラフ法</b>			
蒸留の実施		行なわない	
検液の希釈倍率*2		1	
分離カラム名称		IonPacAS22	
分離カラム(サイズ)		4mm x 250mm	
カラム温調		あり	
(カラム温度(°C))		35	
試料導入量 (μ L)		25	
溶離液の組成		炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム	
溶離液調製日		2015.09.12	
区分		サブレッサー型	
<b>3. 4 流れ分析法</b>			
蒸留の実施	行なわない		行なわない
試験方法	蒸留-CFA 法		蒸留-CFA 法
ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液	市販のアルファソン		市販のアルファソン
(その他の場合)			
吸収セル光路長 (cm)	3		3
測定波長 (nm)	620		620
<b>★操作ブランクの取り扱い</b>			
操作ブランクの濃度 (mg/L)	0		
操作ブランク指示値	0		
操作ブランクの扱い	使用しない		
<b>★計算式</b>			
計算式	ふっ素 濃度(mg/L) = 出力濃度(mg/L) × 希釈率	ふっ素 濃度(mg/L) = 含有量(×希釈)	ふっ素 濃度(mg/L) = 測定濃度(×希釈)
<b>★コメント</b>			
コメント			