

河川水質分析精度に関する調査結果報告書

(第1報)

昭和54年3月

建設省土木研究所
下水道部水質研究室

正 誤 表																			
ページ	行	誤	正																
目次	11	健康項目の分析精度	生活環境項目																
2	2	村上 健 ^{*9}	村上 健 ^{*10}																
5	13	$\bar{R} = \sum R_i / l$	$\frac{l}{\sum R_i} / l$																
5	19	$= \sum X^2 - \sum \bar{x}^2 / l$	$= \sum \bar{x}^2 - (\sum \bar{x})^2 / l$																
8	9	を分析間のみに限られ	分析所間																
8	15	<table> <tr> <td></td> <td>T・j</td> </tr> <tr> <td>濃度レベル→a</td> <td>T・1</td> </tr> <tr> <td></td> <td>T・2</td> </tr> <tr> <td></td> <td>T・3</td> </tr> </table>		T・j	濃度レベル→a	T・1		T・2		T・3	<table> <tr> <td></td> <td>T・j</td> </tr> <tr> <td></td> <td>T・1</td> </tr> <tr> <td></td> <td>T・2</td> </tr> <tr> <td></td> <td>T・3</td> </tr> </table>		T・j		T・1		T・2		T・3
	T・j																		
濃度レベル→a	T・1																		
	T・2																		
	T・3																		
	T・j																		
	T・1																		
	T・2																		
	T・3																		
9	下から8	又はF. _{0.05} (φ _L , φ _E)を求め	F. _{0.01}																
10	下から4	σ: データの	σ _T :																
18	5	JISK 0102	JIS K 0102																
33	1と3	健康項目	生活環境項目																
35	表5-3	河河川 川比比	河川水																
40	東北	→イオン交換活性炭曝気(3時間)	→イオン交換→活性炭→曝気(3時間)→																
50	図6-17	Y _S = 1.000	γ _S = 1.000																
65	下から2	Blank 値は0.93 mg/lと	0.193																
65	下から1	Blank 値より4倍近く高く	5																
78	下から12	2.シアン(CN)の測定に	3																
80	表7-2の 最下段	CN-2 0.0571 ± 0.012 C-1 0.00191 ± 0.0036	 0.0571 ± 0.012 0.0191 ± 0.0036																
83	8	予備集験	予備実験																
83	下から4	蒸留操作によって	蒸留操作や抽出操作によって																

目 次

1. はじめに	1
2. 水質分析結果の統計学的解析方法	3
2.1 データの具体的解析手順	4
3. 実施要領の作成	11
4. 重金属類の分析精度	14
4.1 合成試料による Cd, Cu, Pb, T-Hg の分析精度	14
4.2 河川水試料による Cd, Cu, Pb, T-Hg の分析精度	16
4.3 水質共同分析についてのアンケート結果（50年度）	17
4.4 共同分析に関する意見（51年度分）	19
5. 健康項目の分析精度	33
5.1 調査方法	33
5.2 BODの分析結果と考察	34
5.3 COD の分析結果と考察	35
5.4 BOD 改良法による分析精度の検討	36
6. 栄養塩類の分析精度	45
6.1 分析試料と実施内容	45
6.2 窒素, リン, SS の分析精度	46
6.3 分析精度向上のための検討	48
6.4 栄養塩類の分析精度向上のための追加実験	62
6.5 共同分析に対する意見	69
7. 有害物質の分析精度	73
7.1 測定方法と保存処理についての検討	73
7.2 有害物質の分析精度	76
7.3 有害物質（合成試料）共同分析での意見	77
8. まとめ	83
参 考 文 献	85

— 資料編 —

資料Ⅰ	50年度実施重金属分析結果一覽表	87
資料Ⅱ	51年度実施重金属分析結果一覽表	89
資料Ⅲ	51年度実施健康項目分析結果一覽表	99
資料Ⅳ	52年度実施栄養塩類分析結果一覽表	115
資料Ⅴ	53年度実施有害物質分析結果一覽表	129

図 表 目 次

図 2 - 1	分析データの解析手順	3
図 2 - 2	データ整理表	4
図 4 - 1	重金属分析用河川水の採水地点	23
図 4 - 2	重金属分析の操作フローシート（指定法）	24
図 4 - 3	重金属分析の操作フローシート（ルーチン法）	25
図 4 - 4	カドミウムと総水銀の分析結果（50年度）	26
図 4 - 5	銅の分析結果	26
図 4 - 6	カドミウムの分析結果	27
図 4 - 7	鉛の分析結果	27
図 4 - 8	総水銀の分析結果	28
図 4 - 9	重金属類の濃度と相対精度	31
図 4 - 10	各金属の分析精度	31
図 5 - 1	生活環境項目の分析操作フローシート	33
図 5 - 2	BOD ₅ の分析結果	41
図 5 - 3	DO消費率とCVとの関係	35
図 5 - 4	COD _{Mn} の分析結果	41
図 5 - 5	KMnO ₄ 消費量と分析精度との関係	36
図 5 - 6	河川水試料を用いたBOD ₅ の分析結果（追加分）	41
図 5 - 7	希釈倍数と精度の関係（試水Bについて）	37
図 6 - 1	栄養塩類の分析方法の操作フローシート	59
図 6 - 2	アンモニア態窒素の分析結果	60
図 6 - 3	硝酸態窒素の分析結果	60
図 6 - 4	有機態窒素の分析結果	60
図 6 - 5	オルトリンの分析結果	60
図 6 - 6	総リンの分析結果	61
図 6 - 7	浮遊物質の分析結果	61
図 6 - 8	アンモニア態窒素の分析精度	46
図 6 - 9	硝酸態窒素の分析精度	47
図 6 - 10	有機態窒素の分析精度	47
図 6 - 11	オルトリンの分析精度	47
図 6 - 12	総リンの分析精度	48
図 6 - 13	アンモニア態窒素の経日変化	49
図 6 - 14	硝酸態窒素の経日変化	49
図 6 - 15	感度と直線性の関係	50
図 6 - 16	感度と測定結果の関係	50
図 6 - 17	順位相関図	50
図 6 - 18	加熱分解時間による Org-N の回収率の変化	62

図 6-19	アンモニアの分析精度（追加分）	65
図 6-20	有機性窒素の分析精度（追加分）	65
図 6-21	総リンの分析精度（追加分）	67
図 6-22	SS 試料の分配効果	67
図 6-23	SS の分析結果（Blank の補正あり）	68
図 6-24	SS の分析精度（追加分）	68
図 7-1	CN の回収率に及ぼす留出速度の影響	74
図 7-2	シアンの解離と pH の関係	74
図 7-3	河川水に KCN を添加した時の CN の経日変化	75
図 7-4	酸性にしてから発色試薬添加までの時間の影響	75
図 7-5	有害物質の分析操作フローシート（指定法）	81
図 7-6	砒素の分析結果	82
図 7-7	シアンの分析結果	82
図 7-8	六価クロムの分析結果	82
図 7-9	砒素の分析精度	76
図 7-10	六価クロムの分析精度	77
表 2-1	Ta 値	5
表 3-1	測定項目と分析方法（指定法）	12
表 4-1	分析項目と実施内容	29
表 4-2	Cd と T-Hg の分析精度（50 年度実施）	29
表 4-3	分析機器と測定条件（50 年度）	30
表 4-4	重金属類の分析精度	32
表 4-5	旧製錬所高野川水系の水銀	32
表 5-1	二元配置による BOD ₅ の分散分析	34
表 5-2	BOD ₅ の分析精度	34
表 5-3	二元配置による COD _{Mn} の分散分析	35
表 5-4	COD _{Mn} の分析精度	35
表 5-5	試水温度と BOD の回帰分析	38
表 5-6	BOD 用希釈水の製造方法	40
表 6-1	栄養塩類の分析項目と実施内容	55
表 6-2	河川水試料作成のための原水水質	55
表 6-3	窒素、リンおよび SS の分析精度	56
表 6-4	分析所内の分析精度	57
表 6-5	窒素、リン測定における Blank 値	58
表 6-6	NH ₄ -N、Org-N の Blank 値	65
表 7-1	有害物質の規制値と測定方法	73
表 7-2	有害物質の分析精度	80

1. は　じ　め　に

建設省は現在108の1級水系の約800カ所の地点において定期的な水質調査を行ない、河川の水質汚濁状況の監視に努めている。これらの水質観測の結果は水質保全のための諸施策の立案にも利用されており、流量資料と共に河川管理上の基本的な資料となっている。

これらの水質分析業務は一部は建設省内の工事事務所と技術事務所によって、一部は委託や外注によって行なわれているが、水質分析自体の精度を全体的に把握することは必ずしも充分ではなかった。

一般に、井戸水、上水道水あるいは上流域の汚染されていない河川水などの水質分析においては、結果を得るまでの分析操作は比較的簡単で精度良く測定することができるが、汚濁した河川水を分析試料とする場合には測定成分以外の成分が多種多様に含まれる為、目的成分のみを正しく検出する為には複雑な前処理や抽出の操作が必要となり、それだけに誤差が入りやすくなるので、かなりの経験と技術が要求される。通常の分析で問題となるのは使用している分析法の精度であるが、分析所内の精度は非常に良くても分析所間の精度が悪いといったケースもあり、こうした例は分析所内では気付きにくい点である。この様に、所内の精度が良いということは自分の分析所の分析には間違いがないという過信、盲信を生み出すことになりかねないし、いろいろのトラブルの原因ともなる。

もちろんどのような試料水に対しても目的成分の正しい検出値（真値）を得るよう各分析所が努力することは言うまでもないことであるが、前述のように多くの分析所との共同分析を行なえば、分析操作上の問題、分析法そのものの見直し、精度向上のための改善などに有効な情報を持たらすことになる。このようなことから、各地方建設局技術事務所、北海道開発庁土木試験所および建設省土木研究所は技術管理業務連絡会水質部会の活動の一環として昭和51年度より協力して、主要な項目のすべてについてその分析精度の調査を5カ年に亘って行なう予定である。尚この水質共同分析に参加、担当された方々は次のとおりです。

名久井賢二^{*1}、佐々木誠^{*1}、三浦貞助^{*1}、松田公作^{*1}、松川正信^{*1}、菊地勲^{*1}、田島正八^{*2}、吉田益三^{*2}、島田幸男^{*2}、飛鳥馬二郎^{*2}、大沢淳^{*2}、阿部辰数^{*2}、飯塚隆志^{*2}、小島加知良^{*2}、関享三^{*3}、内藤勝男^{*3}、田中秀男^{*3}、高嶋睦子^{*3}、笹倉伸男^{*3}、川上源三^{*4}、高橋仁平^{*4}、小島守^{*4}、千田三郎^{*4}、東広^{*4}、石橋雅子^{*4}、鈴木光彦^{*4}、平井文章^{*4}、遠藤正彦^{*4}、成瀬佳明^{*4}、北村達男^{*5}、柳川富雄^{*5}、谷口芳樹^{*5}、布照明^{*5}、牧田茂^{*5}、鎌田馨^{*6}、石原尚夫^{*6}、中尾豊^{*6}、奥井誠^{*6}、平本一郎^{*6}、眞田慶治^{*6}、天田高白^{*7}、川田通^{*7}、

阿部保^{*7}，田中金春^{*7}，平山正^{*8}，大山利章^{*8}，木崎弘幸^{*8}，田中秀子^{*8}，高倉香^{*8}，長野真理子^{*8}，金城弓子^{*8}，伊藤洋二^{*9}，斉藤巖^{*9}，玉川尊^{*9}，村上建^{*9}，長谷川清^{*10}，渡部春樹^{*10}，向田隆史^{*10}，小森行也^{*10}

*1 東北技術事務所水質試験課

*6 中国技術事務所水質試験課

*2 関東技術事務所水質試験課

*7 四国技術事務所材料試験課

*3 北陸技術事務所水質試験課

*8 九州技術事務所水質試験課

*4 中部技術事務所水質試験課

*9 北海道開発庁土木試験所応用科学研究室

*5 近畿技術事務所水質試験課

*10 土木研究所水質研究室

なお、これらの共同分析にあたって本省河川計画課，各機関の室長，課長，係長の方々の絶大な御協力がありましたことを付記致します。

2. 水質分析結果の統計学的解析方法

同一試料の繰り返し分析によって得られた測定値を用いて水質分析の正確さ、精度および相対精度の統計学的算出方法について述べる。

統計処理をする測定値の数は分析所の数 t 、測定回数 n とすれば $t \times n$ 個である。これらの測定値を一覧表に整理し、各分析所ごとに平均値 $\bar{x}$ と範囲 R ($x_{\max} - x_{\min}$) を求める。正確さ、精度等の現状を把握するためにはこれら全測定値を用い一元配置、又は二元配置による分散分析を行なう訳であるが、異常に高いか低いような値を検出した分析所のデータは事前に取り除いて検討するのが通常である。

— 異常値の取扱いには異常値のみを除くか、各分析所の平均値について検定し、平均値が異常値ならばその分析所の全ての測定値を棄却するかの二通りの方法がある。ここでは後者の方法について述べることにする。—

まず、分析所内の範囲 R の検討を行なう。これは t 分析所の t 個の範囲 (測定回数 n) について $\bar{R} (= \Sigma R_i / t)$ を求め、 R 管理図を書いて上方管理限界 $D_4 \bar{R}$ を超える点があるかを調べ、超えたものは棄却する。次に、各分析所の平均値 $\bar{x}$ について検討する。ここでは Grubbs の方法を用いた。この方法は一般的に用いられている検定方法で、いま疑わしい値が $\bar{x}_p$ (p 分析所の分析平均値) である時、 $T_a = |\bar{x}_p - \bar{\bar{x}}| / \sigma_{\bar{x}}$ を計算する。ここで $\bar{\bar{x}} = \Sigma \bar{x}_i / t$ 、 $\sigma_{\bar{x}} = \{ \Sigma (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 / \phi \}^{1/2}$ である。 T_a 表より危険率 $\alpha \%$ (通常 5%) の棄却限界値 T_a 値を求め、これを超えていれば $\bar{x}_p$ は棄却することとなる。これらの手順を経て分散分析に移る。

誤差の要因が 1 種類である時は一元配置、2 種類の時は二元配置による分散分析を行なう。分散分析により自由度 (ϕ)、不偏分散 (V) および分散比 (F) を算出することにより分析精度の評価を行なうことになる。

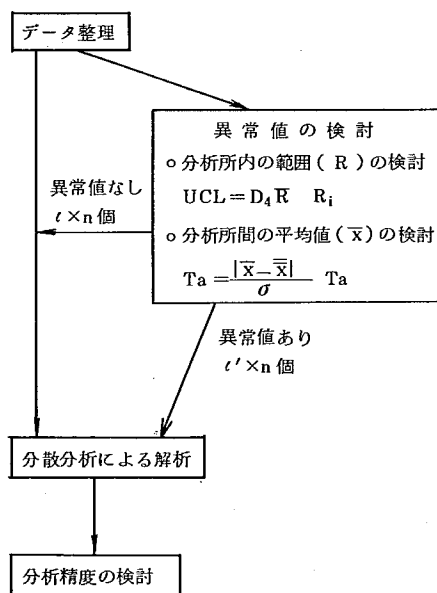


図 2-1 分析データの解析手順

精度の評価は標準偏差で表わすのが一般的で、その種類には室内精度 σ_w 、室間準精度 σ_b 、室間精度 $\sigma_{\bar{x}}$ などがあり、各々次のようにして求められる。

$$\sigma_w = \sqrt{V_E} \quad : V_E \text{ は室内分散 } (= S_E / \phi_E)$$

$$\sigma_b = \sqrt{(V_L - V_E) / n} \quad : V_L \text{ は室間分散 } (= S_L / \phi_L)$$

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_w^2 / n}$$

しかし、標準偏差が同程度の値をとっても測定値の大きさが異なればそのバラツキ程度も異なり、各試料濃度から得られる標準偏差を一率に比較することは好ましくない。このため濃度レベルによる影響をなくした変動係数（CV%，標準偏差パーセントとも呼ばれる）も同時に求める。二つの分析所間における精度の評価については相対精度、 $D_2(0.95) \cdot CV$ で行なう。

以上、分析精度の検討方法を述べてきたが、これらの解析手順を図 2-1 に示した。また、各段階における具体的解析方法を以下に述べる。

2.1 データの具体的解析手順

(1) データの整理

各分析所から送られてくるデータを一覧表にすることから始めるわけであるが、ここでは、分析所名を L_1 から L_{10} まで無作為にラベリングした。

一覧表は分析項目ごとに作成し、分析所内ごとの平均値 $\bar{x}$ 、標準偏差 σ 、変動係数 CV、範囲 R 等の欄を設ける。図 2-2 に整理表を示すが、これらの表は分析項目と濃度ごとに作成され、CV の結果から各分析所での繰返し精度をみることができる。

項 目：

分析試料：

	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	$\bar{x}$	σ	CV	R
L_1									
L_2									
L_3									
L_4									
L_5									
L_6									
L_7									

図 2-2 データ整理表

(2) 異常値の検定

(2)-1 R管理図の作成による検定

一般に管理図は、分析操作をよく管理された状態に保つために用いられ、目的に応じて $\bar{x}$ -R管理図、p管理図、pn管理図、C管理図、u管理図などがある。ここでは、JIS規格のZ9021(1954)の中のR管理図を用いて異常値の検討を行なう方法について述べる。

上方管理限界(UCL)を次式から算出し、管理限界の外にとび出した点Rは異常値として除く。点が管理限界線上にある場合は外に出たものとみなす。

$$UCL = D_4 \bar{R}$$

ここで D_4 : $\bar{x}$ -R管理限界を計算するための係数

$n = 5$ (繰返し数) の時は $D_4 = 2.11$

$n = 7$ (") の時は $D_4 = 1.92$

$\bar{R}$: 範囲の平均

$$\bar{R} = \Sigma Ri / l \quad (l \text{ は分析所数})$$

(2)-2 $\bar{x}$ の検定

範囲Rを検討したのち、さらに“異常値の疑いのある平均値 $\bar{x}_a$ 。”について検定する。ここでは Grubbs の棄却検定について述べる。まず、疑わしい平均値 $\bar{x}_a$ のTa値を次式から求める。

$$Ta = \frac{|\bar{x}_a - \bar{\bar{x}}|}{\sqrt{V}}$$

ただし、 $\bar{\bar{x}} = \Sigma \bar{x} / l$

$$S = \Sigma \bar{x}^2 - \bar{\bar{x}} \Sigma \bar{x} = \Sigma x^2 - \Sigma \bar{x}^2 / l$$

$$V = S / (l - 1)$$

下表より危険率 α (%)の棄却限界値を超えたものは、異常値とみなす。

表-2-1 Ta値

データ数	$\alpha = 5\%$	1%
$n = 5$	1.71	1.76
6	1.89	1.97
7	2.02	2.14

(3) 一元配置による分散分析

誤差の要因が一種類の場合には以下のような一元配置による分散分析を行なう。

1) 測定値を次の形式に整理する。

試験室番号 (水準)	測定値	計	平均	範囲
L_1	$x_{11} \quad x_{12} \quad \dots \quad x_{1n}$	T_1	$\bar{x}_1$	R_1
L_2	$x_{21} \quad x_{22} \quad \dots \quad x_{2n}$	T_2	$\bar{x}_2$	R_2
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
L_ℓ	$x_{\ell 1} \quad x_{\ell 2} \quad \dots \quad x_{\ell n}$	T_ℓ	$\bar{x}_\ell$	R_ℓ
		T	$\bar{\bar{x}}$	$\bar{R}$

$$\text{但し, } T_1 = \sum_{n=1}^n x_{1n}, \quad T_2 = \sum_{n=1}^n x_{2n}, \quad T = \sum_{\ell=1}^{\ell} \sum_{n=1}^n x_{\ell n}$$

2) 計算を簡略化するために各測定値を次式によって数値変換する。

$$y_{\ell n} = (x_{\ell n} - x_0) h \quad x_0 \div \bar{\bar{x}}$$

3) $y_{\ell n}$ についての補助表をつくり、各行の和及び2乗和を求める。

(仮偏差表)

試験室番号			
L_1	$y_{11} \quad y_{12} \quad \dots \quad y_{1n}$	T_1	$(T_1)^2$
L_2	$y_{21} \quad y_{22} \quad \dots \quad y_{2n}$	T_2	$(T_2)^2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
L_ℓ	$y_{\ell 1} \quad y_{\ell 2} \quad \dots \quad y_{\ell n}$	T_ℓ	$(T_\ell)^2$
		T_0	$\Sigma (T)^2$

$$\text{但し, } T_0 = \sum_{\ell=1}^{\ell} \sum_{n=1}^n y_{\ell n}, \quad \Sigma (T)^2 = \sum_{\ell=1}^{\ell} \left(\sum_{n=1}^n y_{\ell n} \right)^2$$

4) 修正項 CT (correction term) を求める。 (註) 各水準の実験回数が不等の場合

$$CT = T_0^2 / \ell n \quad (\text{註})$$

$$CT = \left(\sum_{\ell=1}^{\ell} \sum_{n=1}^n y_{\ell n} \right)^2 / \sum_{\ell=1}^{\ell} n$$

5) 全変動 (総平方和) S_T を求める。

$$S_T = (y_{11}^2 + y_{12}^2 + \cdots + y_{tn}^2 - CT) / h^2$$

6) 室間変動 (主効果) S_L を求める。この時、数値変換した場合は h^2 で徐し、元の単位に戻す。

$$S_L = \left\{ \frac{(T_1)^2 + (T_2)^2 + \cdots + (T_t)^2}{n} - CT \right\} / h^2$$

7) 室内変動 (誤差) S_E を求める。

13) 室内繰返し精度

$$S_E = S_T - S_L$$

$$\sigma_{w2} = \sqrt{V_E}$$

8) 自由度 f を求める。

14) 室間準精度

$$f_T = tn - 1, \quad f_L = t - 1, \quad f_E = f_T - f_L \quad \sigma_{b2} = \sqrt{\frac{V_L - V_E}{n}}$$

9) 室間分散 (不偏分散) V_L を求める。

15) 室間許容差の算出

$$V_L = S_L / f_L$$

$$D_2(0.95) \sqrt{\sigma_{b2}^2 + \sigma_{w2}^2 / n}$$

10) 室内分散 V_E を求める。

但し、 n は測定回数。

$$V_E = S_E / f_E$$

11) 不偏分散比 F_0 (V_L / V_E) を求める。

12) 分散分析表にまとめる。

要 因	平方和 S	自由度 f	不偏分散 V	不偏分散比 F_0
室間 (主効果)	S_L	f_L	V_L	$F_0 (= V_L / V_E)$
室内 (誤 差)	S_E	f_E	V_E	
計	S_T	f_T		

(4) 分散分析後の検定 — 各室間 (主効果) の差の F 分布検定 — (統計学, 養賢堂)

各室間に差がなければ ($\alpha_i = 0$), $F_0 (= V_L / V_E)$ の値は F 分布をする。差があれば ($\alpha_i \neq$

0) 室間効果 α_i の室間平方和 S_L は大きくなり、 F 値を異常に大きくするので、 F 分布の右

側に棄却域を設けることにより、室間効果の有無を片側検定することができる。

すなわち、有位水準 α に対して、確率 $P(F \geq F_{N-l}^{l-1}(\alpha)) = \alpha$ となる $F_{N-l}^{l-1}(\alpha)$ を求めると

$$F_0 = \frac{S_L / f_L}{S_E / f_E} = \frac{V_L}{V_E} \geq F_{N-l}^{l-1}(\alpha) \text{ が求める片側棄却域を与える。}$$

分散分析の結果から

$$F_0 \geq F_{N-l}^{l-1}(\alpha) \text{ ならば仮説棄却: } \alpha_i \neq 0$$

$$F_0 < F_{N-l}^{l-1}(\alpha) \text{ ならば仮説採択: } \alpha_i = 0$$

(5) 二元配置による分散分析

誤差の要因が2種類の場合には以下のような二元配置による分散分析を行なう。たとえば、一元配置において変動要因を分析間のみに限られるものを、二元配置では分析所間と濃度レベル間というように2種類の要因による変動を同時に検定することができる。次に、二元配置による分散分析の手順を示す。

1) データ表の作成

たとえば各分析所での平均値 $\bar{x}_{ij}$ を計算し、行には分析所ごとに、列には濃度レベルごとにならべる。

		分析所			
		L_1	L_2	L_3	$T \cdot j$
濃度レベル →	a	$\bar{x}_{11}$	$\bar{x}_{21}$	$\bar{x}_{31}$	$T \cdot 1$
	b	$\bar{x}_{12}$	$\bar{x}_{22}$		$T \cdot 2$
	c	$\bar{x}_{13}$	$\bar{x}_{23}$		$T \cdot 3$
$T_{i \cdot}$		$T_{1 \cdot}$	$T_{2 \cdot}$		T_{ij}

2) 平方和の算出

$$\text{行間 (M)} \quad S_M = \frac{T_{\cdot 1}^2}{l_{\cdot 1}} + \frac{T_{\cdot 2}^2}{l_{\cdot 2}} + \frac{T_{\cdot 3}^2}{l_{\cdot 3}} - \frac{T_{ij}^2}{N}$$

$l_{\cdot 1}, l_{\cdot 2}, \dots$: 各濃度レベルにおける分析所数

N : データの総数

$$\begin{array}{l} \text{列 間 (L)} \\ \text{(濃度レベル間)} \end{array} \quad S_L = \frac{T_{1\cdot}^2}{n_{1\cdot}} + \frac{T_{2\cdot}^2}{n_{2\cdot}} + \frac{T_{3\cdot}^2}{n_{3\cdot}} + \dots - \frac{T_{ij}^2}{N}$$

$n_{1\cdot}, n_{2\cdot}, \dots$: 各分析における濃度レベル数

$$\text{計 (T)} \quad S_T = \sum \sum \bar{x}_{ij}^2 - \frac{T_{ij}^2}{N}$$

$$\text{室内 (E)} \quad S_E = S_T - S_M - S_L$$

3) 分散分析表の作成と分散比の計算

分 散 分 析 表					
要 因	S	ϕ	V	F	
分析所間 M	S_M	ϕ_M	V_M	$F_M = V_M / V_E$	
濃度レベル間 L	S_L	ϕ_L	V_L	$F_L = V_L / V_E$	
室 内 E	S_E	ϕ_E	V_E		
計 T	S_T	ϕ_T			

4) 変動要因による偏りの検定 (F検定)

$$\text{行間} \quad F_M = V_M / V_E \geq F_{.05}(\phi_M, \phi_E : \alpha) \quad \text{又は} \quad F_{.01}(\phi_M, \phi_E : \alpha)$$

$$\text{列間} \quad F_L = V_L / V_E \geq F_{.05}(\phi_L, \phi_E : \alpha) \quad \text{又は} \quad F_{.01}(\phi_L, \phi_E : \alpha)$$

危険率 α を 5 % とすると F 分布表より $F_{.05}(\phi_M, \phi_E)$ 又は $F_{.05}(\phi_L, \phi_E)$ を求め、行間と列間のそれぞれの F 値を比較する。 F_M 又は F_L が大きければ、 α % で有意な差があり、相関は無いということになる。

(6) 相対精度の算出

ここでは、相対精度と同時にその他の精度についても算出し、用いるデータは一元配置による分散分析の結果である。

1) 分析所間準精度 σ_{b2} の算出

$$\sigma_{b2} = \sqrt{\frac{V_L - V_E}{n}}$$

2) 分析所内繰返し精度の算出

$$\sigma_{w2} = \sqrt{V_E}$$

3) 分析所間精度の算出

$$\begin{aligned}\sigma_{\bar{x}} &= \sqrt{\sigma_{b2}^2 + \sigma_{w2}^2 / n} \\ &= \sqrt{\frac{V_L - V_E}{n} + \frac{V_E}{n}} = \sqrt{\frac{V_L}{n}}\end{aligned}$$

4) 相対精度の算出

$$D_2(0.95) \cdot CV = D_2(0.95) \times \frac{\sigma_{\bar{x}}}{\bar{x}} \times 100 (\%)$$

$D_2(0.95)$: 上方管理限界を算出するための係数

一般に $t=2$ として 2.77 を用いる。

(7) 母平均の推定

未知試料中の目的物質の濃度を推定する場合は、次の手順に従う。

- 1) 各試料ごとの総平均 $\bar{x}$ を計算する。
- 2) 有意水準 α を決め、信頼係数を $1-\alpha$ とする。
- 3) t 分布表から自由度 $(N-1)$ の t 値を求める。

$$t = t_{\alpha, (N-1)}$$

4) 信頼区間の幅を推定する。

$$\text{片側の区間幅は } t_{\alpha, (N-1)} \times \frac{\sigma_T}{\sqrt{n}}$$

ただし, n : 繰返し数 (= 5)

σ : データの標準偏差

$N-1$: 自由度 (分析所数 - 1)

5) 母平均の信頼区間の推定

$$\mu + a_i = \bar{x} \pm t_{\alpha, (N-1)} \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

3. 実施要領の作成

前項では分析精度の検討方法を述べたが、このような統計学的手法を用いる前提として、得られた測定結果が偶然と考えにくいような状況のもとで、その結果をひき起していると考えられる原因をはっきり認めるという立場をとることが必要である。このため同一試料を同一時期に同一方法をもって行なうなど、共同分析を行なう上でのルールを厳密に確立するため、次のような項目について実施要領を作成し、十分な意志統一のもとに分析作業に入った。

— 実施要領作成の要点 —

- | | |
|-------------|--------------|
| ① 参加する分析機関 | ⑥ 測定の繰返し数 |
| ② 分析項目と分析方法 | ⑦ 分析結果の報告 |
| ③ 分析実施期間 | ⑧ 測定条件の報告 |
| ④ 分析者と測定機器 | ⑨ 意見、特記事項の報告 |
| ⑤ 試料の取扱い | ⑩ そ の 他 |

1) 参加する分析機関

各地建技術事務所、北海道開発庁土木試験所、土木研究所および参加希望のある工事事務所とする。

2) 分析項目と分析方法

51年度には重金属関係の項目としてカドミウム、銅、鉛、総水銀と健康項目の BOD_5 、 COD_{Mn} を行なった。52年度には、窒素 (NH_4-N 、 NO_3-N 、 $O_{rg}-N$)、リン (ort-P、T-P) および浮遊物質 (SS, Suspended Solids) を行なった。53年度には、有害物質としてヒ素、シアン、六価クロムの項目について実施した。これらの項目に対する指定した分析方法は次の通りである。

表 3-1 測定項目と分析方法（指定法）

測定項目		分 析 方 法	
カドミウム	Cd	溶媒抽出-原子吸光光度法	JIS K 0102, 40.2
銅	Cu	"	"
鉛	Pb	"	"
総水銀	T-Hg	酸性還元法-フレームレス原子吸光光度法	環境庁水質調査法 49.5
生物化学的酸素要求量	BOD ₅	一般希釈法	JIS K 0102, 16
化学的酸素要求量	COD _{Mn}	100℃における酸性 COD,	JIS K 0102, 13
アンモニア態窒素	NH ₄ -N	インドフェノール青法	上水試験法
硝酸態窒素	NO ₃ -N	ブルシン・スルファニル法	上水試験法
有機態窒素	Org-N	(硫酸+硫酸銅)処理+ブルシン・スルファニル法	下水試+上水試
オルトリン	ortP	混合試薬法	EPA
総リン	T-P	過硫酸アンモン処理+混合試薬法	EPA
浮遊性物質	SS	グラスファイバーフィルターペーパー (GFP) 法	JIS K 0102, 10.2.1 備考 3
ヒ素	As	ジエチルジチオカルバミン酸銀法	JIS K 0102, 48.2
六価クロム	Cr ⁶⁺	吸光光度法 (ジフェニルカルバジド)	JIS K 0102, 51.2.1
シアン	CN	ピリジンピラゾロン法	JIS K 0102, 29.2

なお、詳しい分析操作フローについては、各項目の精度を論議する際に述べることにする。

3) 実施期間

測定は決められた期間で終了するよう、出来るだけ迅速に実施する。特に試料の保存が充分でない測定項目である BOD₅, COD_{Mn} および窒素系試料は他の項目よりも短い期間に限定した。

4) 分析者と測定機器

分析にあたっては同一分析者、同一装置で行なう。都合により無理な場合でも一つの濃度レベルにおける 5 回（又は 7 回）の繰返し測定は同一人により行なう。

5) 試料の準備と取扱い

合成試料の場合、保存および発送を考慮して原液を 50ml アンプルに封入した。各分析機関に送られた原液を所定の希釈操作をすれば、実施要領に記載された濃度レベルになるよう原液

の濃度は調整されている。

なお、実際河川水試料の保存状態を統一するために、実験開始日までは自然状態とし、それ以後は4℃の暗室に放置するものとする。

6) 分析結果の報告

分析結果は有効数字3桁までを求める。但し、低濃度の場合は検出限界より1桁下の数までを記載するものとする。

7) 測定条件の報告

測定した期間（実験開始と終了の月日）、使用機器の運転条件（波長、スリット幅、電流値、安定時間など）および分析担当者の経験年数などを記載するものとする。

8) 意見、特記事項等のアンケート

分析作業中に生じた異常など、特記事項をはじめ試料の準備、分析操作などに対する意見などを記載するものとする。

4. 重金属類の分析精度

重金属類の分析精度を調べるために重金属を蒸留水に添加した合成試料と実際の河川水について繰返し測定を行なった。

合成試料水は表4-1のような濃度範囲で3段階の濃度となるように作成した。ただし、総水銀を除くすべての重金属はコンボジットとし、所定の希釈操作をすることによって設定した濃度になるよう50mlアンプルに原液を封入した。試料の保存のために、塩酸（SSG・conc-HCl）で酸性（pH1）とし、総水銀のみ $N/10 \text{ HNO}_3 + 0.01\% \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の溶液となるようにした。

河川水試料の採取および濃度調整は中国技術事務所が担当した。

採水地点は図4-1に示すように島根県西部を流れる高津川水系の上流、山口県境に位置する笹ヶ谷旧精錬所の排水（試料名はC-a）と旧精錬所近くの湧水（C-b）の2種類とし、カドミウム、銅、鉛の分析試料とした。総水銀用は太田川の玖村地点（M-a）と大正橋地点（M-b）の2種類である。河川水の場合の保存処理としては、試料水1ℓ当り conc-HCl を10ml添加し、総水銀用については conc-HNO₃ を50ml、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1gをそれぞれ添加した。

共同分析に使用する分析方法は図4-2に示す指定法と、各分析所が日常使用しているルーチン法（図4-3）で行なうこととした。指定法はカドミウム、銅、鉛についてはJIS K0102 40.2に準拠したが、50年度の予備調査では、重金属がアルカリ性で水酸化物を形成し沈澱する恐れがあるので中和を0.1%のブロムチモールブルーを指示薬として pH 7.2～7.4 に調整したのと、DDTC-MIBK 抽出した重金属を conc-HNO₃ と conc-HClO₄ とで酸化分解し、塩酸で溶解したのち測定する方法を採用した。河川水の前処理については、有機物などが含まれているため、conc-H₂SO₄ と conc-HNO₃ とで酸化分解することとした。総水銀については環境庁水質調査法（昭和49年5月）に準拠した。

尚、50年度に実施した予備調査の測定項目はカドミウムと総水銀であり、ここで得られた有効な情報は51年度の実施要領に活用した。

4.1 合成試料による Cd, Cu, Pb, T-Hg の分析精度

合成試料による予備調査は昭和50年7月20日から22日にかけて、土研でアンプル作成を行ない各分析所へ発送した。実験開始は9月16日とし、できるだけ短期間に終了させることとした。この時の検量線作成には、市販されている標準液（1,000 ppm）を用いることとし、入手

が困難な場合には JIS K 0102, 40.1(i)(j)に従って作成することにした。

予備調査の解析結果では、若干の異常値が見出されたが、今後これらの値を含めて検討することにする。また、Cd と T-Hg は濃度が高くなるにつれ、いずれの金属測定においても室内、室間の精度は低下する。しかしながら、標準偏差の定義上、試料の大きさ（調整値 μ ）が異なれば、同じようなバラツキ程度であってもその値 σ は濃度と共に大きくなるため、ここでは濃度レベルによる影響をなくするため変動係数 CV を用いて比較することにした。Cd と T-Hg の測定結果を図 4-4 に示した。これらの結果を濃度に対する測定精度で表わすと表 4-2 となる。Cd の場合、測定濃度が 0.04 ppm ($40 \mu\text{g}/\text{l}$) 以上では CV を 10 % 以下にすることができたが、T-Hg では 6.25 ppb ($6.25 \mu\text{g}/\text{l}$) でも約 15 % が限界であり、水銀の検出限界といわれている 0.5 ppb では 40 % 以上になるものと考えられる。このため、水銀についての室間許容差は得ることができなかったが、カドミウムの場合には 18.8~23.4 % という結果となった。

総水銀の精度が悪くなった原因として、①水銀蒸気を追い出す時のバブリング流量が少なすぎた、②分析時間が長くなりすぎ、特に酸化処理してから測定するまでの時間を長くしたところは低濃度となった、③ルーチン法と異なり、操作がスムーズにいなかった、④検量線を 1 本しか作らず、すべての試料に用いた、などの理由が考えられる。

これらの意見、論議を通じ、51 年度の本調査では、①測定機器に適した空気流量とする、②試料を酸化処理したら、測定はその日の内に行なう。③Cd など有機溶媒抽出するものは、直接噴霧で測定する、④測定濃度に合せて検量線を作る、など若干の変更を行なった。なお、表 4-3 に分析に用いた測定機器の測定条件を付記した。

51 年度に実施した合成試料の分析結果を図 4-5~4-8 に示した。これらの分析精度を表 4-4 および図 4-9 に示す。図 4-9 は各重金属の相対精度を濃度に対応させてプロットしており、50 年度の予備調査結果も含めてある。Cd と T-Hg をみると 50 年度に実施した結果より 51 年度実施の方が良くなっており、これらの差は分析操作に対する習熟度の差と、検量線の作成方法の違いを反映したものであろう。

個々の重金属の分析精度を見るために、測定濃度と分析精度との関係を調べたものが図 4-10 である。カドミウムの分析精度は試料濃度によって違い、中濃度のものが最も良く、低濃度のものが最も悪い。このような傾向は検量線を 1 本しか作成しない場合に顕著に現われ、カドミウムの濃度測定に当たっては試料のピーク高さが全スパン（検量線法における測定可能な濃度範囲）の 50 % 付近になるように行なえばさらに精度を向上させることができる。いずれにしても、カドミウムの測定は適当な濃度範囲においては変動係数 CV を 10 % 以下にすることができる。

鉛の場合は実施要領で設定した濃度よりもかなり高く調整したものであるが、分析精度は良く、室間精度 $CV\sigma_{\bar{x}}$ は低濃度側からそれぞれ 17.4, 8.0, 13.1 % であった。鉛もカドミウム同様、適当な濃度範囲で実施すれば CV を 10 % 以下にすることが可能である。

銅の分析精度は低濃度側から CV でそれぞれ 51.2, 10.6, 9.2 % であった。銅の低濃度側では極めて精度の悪い結果となった。特に銅の低濃度側では精度が著じるしく悪くなっている。この原因として、銅製蒸留水製造装置で作られる蒸留水への銅の混入、試薬類に含まれる不純物としての銅などが影響していると考えられる。銅の場合ほど、混入が考えられない他の重金属類についても、その測定に際しては使用する蒸留水、試薬類の精製、器具等の洗浄が極めて重要である。総水銀の精度は低濃度側を除けば充分な結果 (CV で 7.0, 7.1 %) となった。しかし、低濃度側で特に回収率が低下し、50 年度においてもすべての濃度レベルで正確さ PE は負となった。総水銀の場合には、気化・試料保存容器への吸着、沈殿などにより消失しやすいので、保存容器の選定（ポリビンよりガラスビンの方が優れている）、保存処理の選定、測定時間の短縮などに注意を払う必要があろう。

4.2 河川水試料による Cd , Cu , Pb , $T-Hg$ の分析精度

河川水試料の分析結果を図 4-5 ~ 4-8 に示す。又、これらの分析精度と合成試料の場合の精度を含めて表 4-4 に示した。変動係数および相対精度は合成試料に比べかなり良い結果となったが、 F 検定によると鉛 (Pb) を除いた項目では各分析所間に大きな差のあることが認められた。

各分析所で日常的に行なわれているルーチン法について測定した結果も図 4-5 ~ 4-8 に示してあるとおりで、総水銀を除き、すべての項目ともいくらか精度は良くなっている。銅の測定結果をみると、若干指定法のほうが高くなっており、データの変動傾向には分析所特有の誤差要因（回収率の差）が含まれている可能性がある。すなわち、高い測定結果となる分析所は異なる試料においても高めの測定結果となり、この傾向はカドミウム (Cd)、鉛 (Pb) においても同様であった。

総水銀 ($T-Hg$) の場合、河川水試料 $M-a$ の CV は 6.9 %, $M-b$ で 9.7 % と比較的精度のよい結果となった。しかしながら、ルーチン法の結果をみると、測定が 3 例と少ないが、精度は $M-a$ で 9.9 %, $M-b$ で 10.9 % と若干低下している程度である。アルカリ性にしたのち還元剤で水銀蒸気として検出するアルカリ還元法が酸性状態で還元する酸性還元法よりも高い値を検出した。これらの値は指定法（酸性還元法）で得られる平均値に対して $M-a$, $M-b$ はそれ

ぞれ 18, 13 % 増である。水中における水銀は同じ還元電位の状態でみるならば、アルカリ性の方が水銀蒸気 (Hg^0) になりやすいことなどが影響しているかもしれない。表 4-4 にある試料濃度の推定値を同地点ですでに安井らが行った調査結果 (表 4-5) と比較すると、データのある銅 ($\text{Cu} = 0.77 \sim 2.04 \text{ ppm}$)、カドミウム ($\text{Cd} = 0.044 \sim 0.069 \text{ ppm}$) のはほぼ平均的な結果となった。

4.3 水質共同分析についてのアンケート結果 (50 年度)

1) 試験中に生じた異常などの特記事項

近畿 — 総水銀の場合、標準液 $5 \mu\text{g}/\text{l}$ のピークは低くなる傾向があった。これは全量 250 ml の試料溶液に対してバブリング用エア流量が $1.5 \text{ l}/\text{min}$ では少なすぎるなど、曝気装置の条件によるものと考えられる。逆に、この条件では約 $4 \mu\text{g}/\text{l}$ 位までしか正確には測定できないのではないか。

四国 — 分析の途中に故障が多く、チャートがきれいに書けなかった。

2) 希釈水など試料の準備方法に関する意見

東北 — アンプル中の原液は変わる可能性があるので、調整年月日を入れる必要がある。

中部 — 原アンプル中の重クロム酸添加は有機物によって水銀が分解されるのを防ぐためか。

カドミウムのサンプルは実施要領より 1 桁下の濃度だが、要領の記入ミスではないか。

近畿 — アンプル内の洗浄回数は何回ぐらい行なえばよいか疑問。

中国 — カドミウムの C-a は無処理だと測定不能。原子吸光に吸引させる段階で同じ濃度になるように調整すべきか。

関東 — 分析の際の検量線作成で標準液は市販のものか、JIS に従うか。

北陸 — 原液の保存方法は統一すべきだ。

3) 分析操作フローに対する意見

東北 ― 前処理なしの分析操作で15分間隔というのは長すぎると思われる。

- ・総水銀で、検水200 mlを還元フラスコにとるということになっているが、ドレイン口があるため水浴に入らず、普通の丸型フラスコで処理した。

- ・カドミウムの場合、JISK 0102を参照してあるが、一部簡略したところの意味がわからない。

北陸 ― Hg, Cdとも分析回数が少ないのではないか。

- ・水銀の還留冷却器はいらないという人もいるがどうなのか。

関東 ― 水銀の前処理について、 $n_1 \sim n_4$ までの分析はバブリングのみであるが、その他については、還元フラスコの振盪とバブリングを併用した。

- ・検水中の妨害物質含有量によって添加する試薬量は増減させるべきだ。

(例 KMnO_4)

- ・総水銀では、還元時の液量、還元フラスコの種類、容量、バブリング方法を統一した方が良いと思う。

- ・有機溶媒のままで噴霧した方が検出感度が高くなるのはなぜか。

中部 ― 総水銀の前処理の時、河川水では直火分解の方が良いと思われるので、今回の試験でもJIS法の方が良いと思われる。

- ・検量線にのらない濃度レベルがあり、各濃度レベルに見合う検量線を作成すべきだ。

- ・回収率を求める項目を入れたら良いと思う。

近畿 ― 総水銀の場合、95℃、2時間加熱の時、水銀気化のおそれがあると思い検討したが別に水銀の減少はみられなかった。

- ・有機溶媒の揮散操作は、水分が含まれると突沸の原因となり、又ホットプレートが強いと有機溶媒が燃えることもあり危険であった。

- ・前処理操作は複雑で時間がかかる。実用性のあるものにしたら。

- ・抽出操作は何分間振るのか指定すべきだ。

中国 ― カドミウムについては、中国ではジデゾン・ニトロベンゼン抽出が簡単でよいと思い採用しているがどうか。

- ・検量線作成について、標準液は予想される濃度を中心に濃度と段階数を一律に定

めるのがよいと思います。

九州 — カドミウムの場合、1ℓの分液ロートがないので500mlで行なった。このため、40倍の希釈サンプルを作り、無処理ではそのまま測定し、計算で半分にした。

北陸 — 総水銀の場合、検水が無処理で測定するものは200mlでなく100mlで測定してよいか。

・総水銀の空気循環流量は、機種によって最適条件が違うので、指定しない方がよい。

・Hgの前処理で、過硫酸カリウムのかわりに過硫酸アンモニウムの使用も可にしてはどうか。

土研 — 水銀の前処理に使う過マンガン酸カリウムの状態でBlank値が左右する。

4) その他、共同分析に関する意見

東北 — 実施要領にある濃度範囲に入らなかった。アンプルを作る段階の問題ではないか。

・仕事が多かったので、分析期間が短くならなかった。

中部 — より多くの項目に今回の調査を広げられることを期待しています。

近畿 — 各分析所に合った試験方法もある。分析方法の指定で分析者の能力評価はすべきでない。

中国 — カドミウム測定は15分間フレームを消し、（他の電気回路はすべてON）測定時にフレーム点火をし測定した。

4.4 共同分析に関する意見（51年度分）

北海道：○特にないが、Pbの濃度が高く直接測定できる濃度で、抽出用試料としては不適当でなかったかと思われる。

○希釈用水Blank値について、繰り返し測定結果として分析結果表に加えたほうが良いのではないか。

○Hgの分析フローで250ml定容とあるが、 KMnO_4 を還元した状態では240～245ml程になり、メスフラスコに移す際、洗浄が充分に出来ない。検液の量がたかだか±1%程度の変動であれば定容操作を省いても良いのではないか。

東 北：○共同分析の実施は良いと思うが、日常の分析業務があるので、特に忙しい時期にぶつからないように実施してほしい。

○ Hg の分析で、塩酸ヒドロキシルアミン 8 ml で過剰の KMnO_4 を還元することになっているが、 KMnO_4 の色が消えるまで滴下すれば良いのではないか。余り過剰であると Hg が飛散する恐れがあると思う。また、すぐに測定出来ない場合は、さらに KMnO_4 で微紅色にしておくべきではないか。還元気化のところで 2 分間振りまぜるところは、ピーク値が最大になるまで通気すれば良いのではないか。分析方法は各技術事務所の使用している分析機器、器具なども検討して最も良い分析方法を選んでほしい。

中 部：○ M 試料 (Hg 用) のブランク値が M-1 試料より高く検出されたので、M-1, M-2, M-3 はブランク値を差し引かないで報告した。

○ Pb の検出値は実施要領より 10 倍以上となった。要領の記入ミスではないか。

○ M 試料の前処理操作は複雑で時間がかかる。実用性のあるものにしたら。

○ S 試料の MIBK 直接噴霧はバーナーヘッドをいためるからだと言われているので、D DTC-MIBK → HCl 溶液の状態で測定した方が良いと思う。

○ 分析の繰り返し数が 5 回というのは、統計処理を行う上で少ないのではないか。

近 畿：Cd, Pb, Cu について

○ 硫酸ナトリウムによる脱水操作は前回において長時間を要することがあったが、今回、分液ロートのコック内までの水を切ることによって短時間に終了することがわかった。

○ 抽出操作を 2 回行なうことは抽出率向上のためには良いが、ルーチン法で行なう場合、能率的にかなり不便であると思われる。高濃度では 2 回抽出は必要だが、低濃度においては 1 回抽出でも十分だと思う。

○ このことを確かめるために、金属濃度と DDTC による抽出率との関係を示す資料があれば教えていただきたい。あるいは検討する必要があると思われる。(JIS等には測定時の定量限界は示されているが、抽出時の定量限界が示されていない。)

中 国：○実施要領に対して測定値は Cu が約 1/10, Pb が約 20 倍となった。

○ Hg 分析に用いる 5 % KMnO_4 の Blank 値はメーカーにより異なるようである。

○ 溶媒抽出液の脱水を無水硫酸ナトリウムをつめたカラムで行なうと時間がかかるため、抽出した MIBK に適量の無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した。

○ Hg 分析で、塩酸ヒドロキシルアミン 8 ml にこだわる必要はないのではないか。

- 九 州：○有機溶媒の脱水は手間と時間がかかり、ロスが多いように思われた。又、グラスウール中から Pb の溶出が考えられ、誤差がでてくるのではないか。
- Hg 標準原液の希釈は試験当日に行なわないと変化があると思われる。
- Hg の水浴中の加熱においては安定な三角フラスコに変えてはいけないだろうか。

意見等についての回答

- (1) 原液の調整年月日は記入すべきです。これは、試薬全般についても言えます。
- (2) 水銀試料の保存の場合、特に希釈溶液では水銀化合物の揮発、還元による水銀元素の揮発、容器への吸着、懸濁粒子への吸着などの機構により消失する。Cyrus Feldman (Analytical Chemistry, Vol. 46, No. 1, Jan. 1974) の実験結果によれば、20.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を含む希薄溶液の場合、ガラス容器を用い、5 % (V/V) HNO_3 - 0.01 % (W/V) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ にすれば、5 か月間は損失なく貯えられる。ポリエチレン容器の場合は、5 % (V/V) HNO_3 - 0.05 % (W/V) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ にすれば少なくとも 10 日間は安全であるとしている。
- 容器はポリビンよりガラスビンにすべきで、 HNO_3 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 混液の添加は、水銀の加水分解を防ぎ、混液の酸化力で、Hg の原子価が +2 以下にならないようにするためである。
- (3) カドミウムの原液濃度が 1 桁下ではないかとの指摘が多く分析所からありました。実施要領の記入ミスでした。今後の実施では細心の注意が必要だと思う。
- (4) 総水銀の前処理操作で還留冷却器はいるのか？ 水浴より直火の方が良いのではという意見について。
- フラスコ内が酸性の酸化剤が存在する状態では、水銀の消失はないと考えられるが、有機物の多く含まれる実際の河川水などでは、 KMnO_4 の量がたりなくて、還元状態になる危険性がある。こうした状態でも還留冷却器のとり付けで Hg の消失はふせげる。又直火では KMnO_4 と有機物の反応が早く、一部に MnO_2 が出来る可能性があり、一度 MnO_2 が生じると、これが触媒作用として働き、有機物が完全に分解されても KMnO_4 は消費されていく。こうしたことから、実験の確実な成功のためには、還留冷却器のとり付けと、水浴上での操作が望ましい。
- (5) いくつかの分析所で水銀の通気流量について指摘があった。特に低濃度の場合に問題が起りやすく、関東のように、振とうとバブリングの併用による検討などする必要がある。さらに、各分析所での測定装置に対する最適流量のチェックを事前しておくなどの配慮も指摘されたが、そのとおりである。
- (6) 有機溶媒抽出の試料の方が検出感度が高くなるのは、充分には明らかににはなっていませんが、

次のような3つの溶媒効果が考えられています。一つは、有機溶媒の方が比重、粘性が低いため吸引量が多くなること。二つとして、噴霧器で微細な霧が生成するため、噴霧室の壁に凝縮しないこと。三つめとして、霧の粒子が速かに蒸発するため、フレイムに達する機会が多くなること。（原子吸光分光分析，武内，鈴木，南江堂，P. 67）

- (7) 水銀の前処理に用いる過硫酸アンモニウムは、EPAの実験によれば、 KMnO_4 では酢酸フェニル水銀、塩化メチル水銀などの有機水銀を分解できないので用いるため、その分解率は100%である。指摘の過硫酸カリウム代用はデータがないので好ましくない。

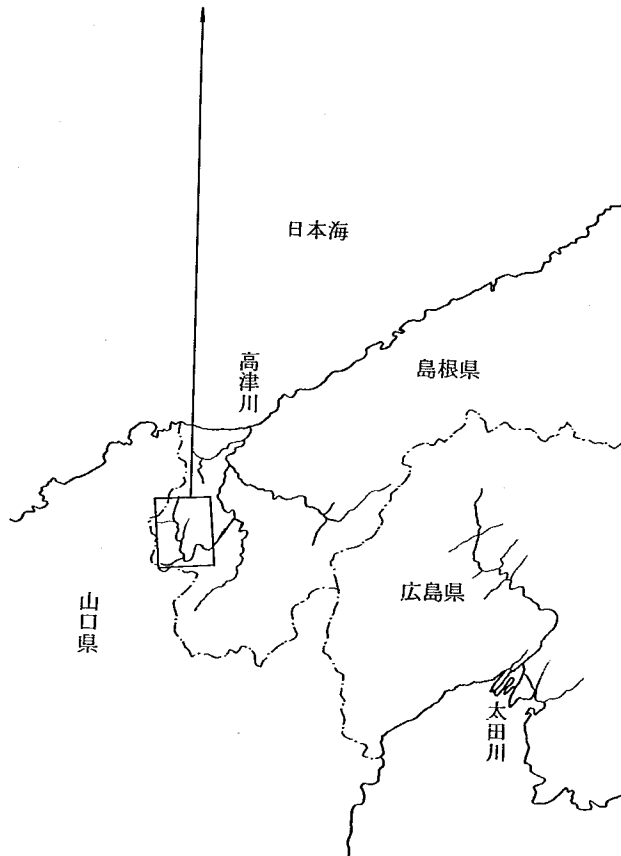
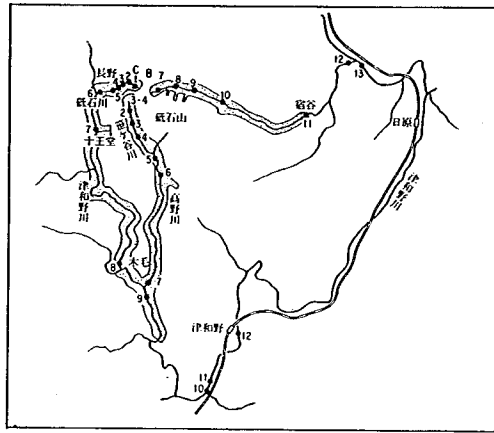
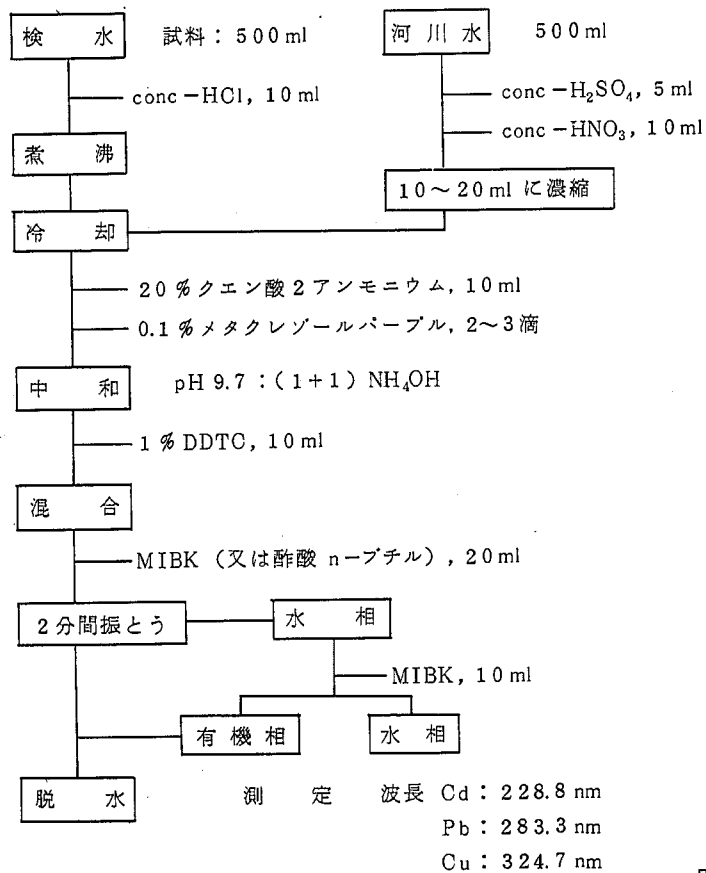


図4-1 重金属分析用の採水地点

Cd, Pb, Cu 分析用

[JIS K 0102 40.2]



T-Hg 分析用

[環境庁水質調査法 49.5]

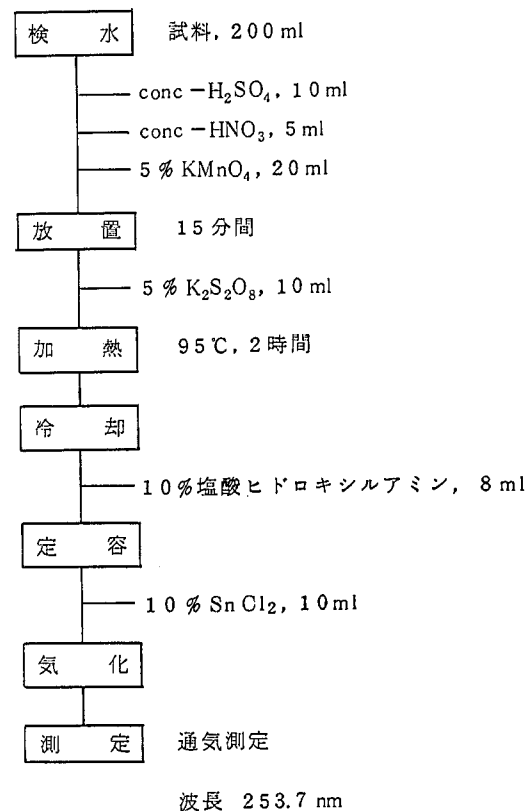


図 4-2 重金属分析の操作フローシート (指定法)

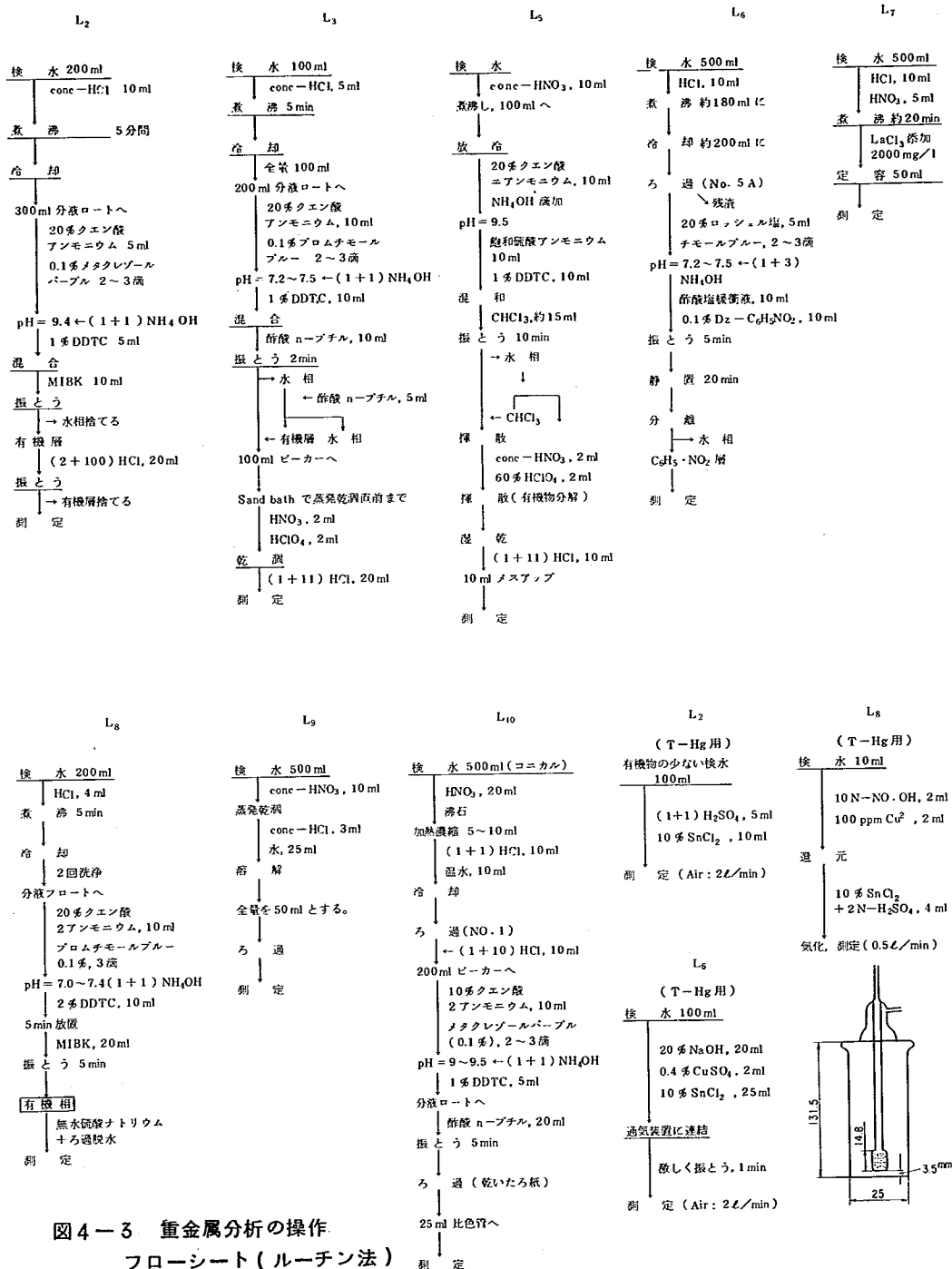


図 4-3 重金属分析の操作
フローシート (ルーチン法)

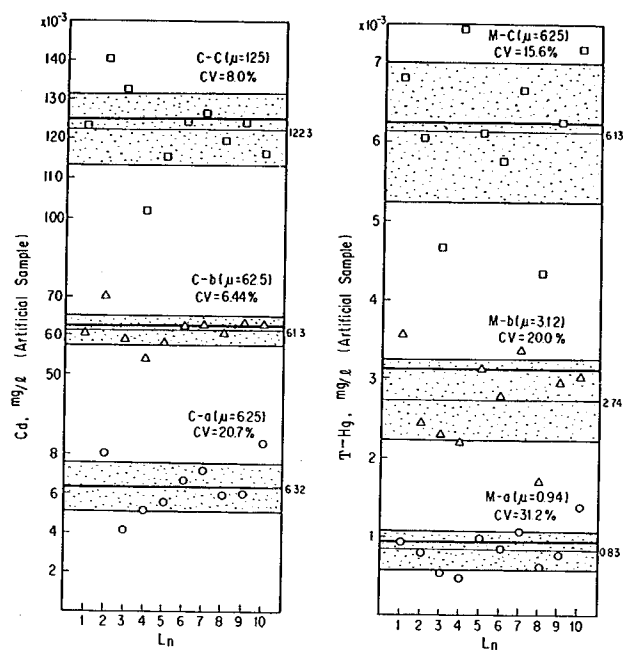


図4-4 カドミウムと総水銀の分析結果(50年度)

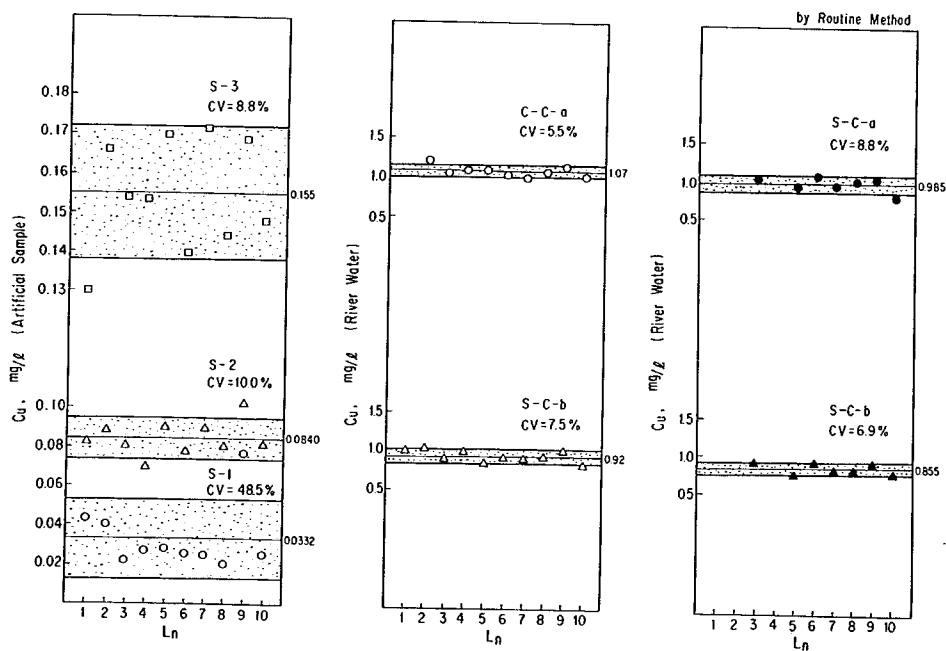


図4-5 銅の分析結果

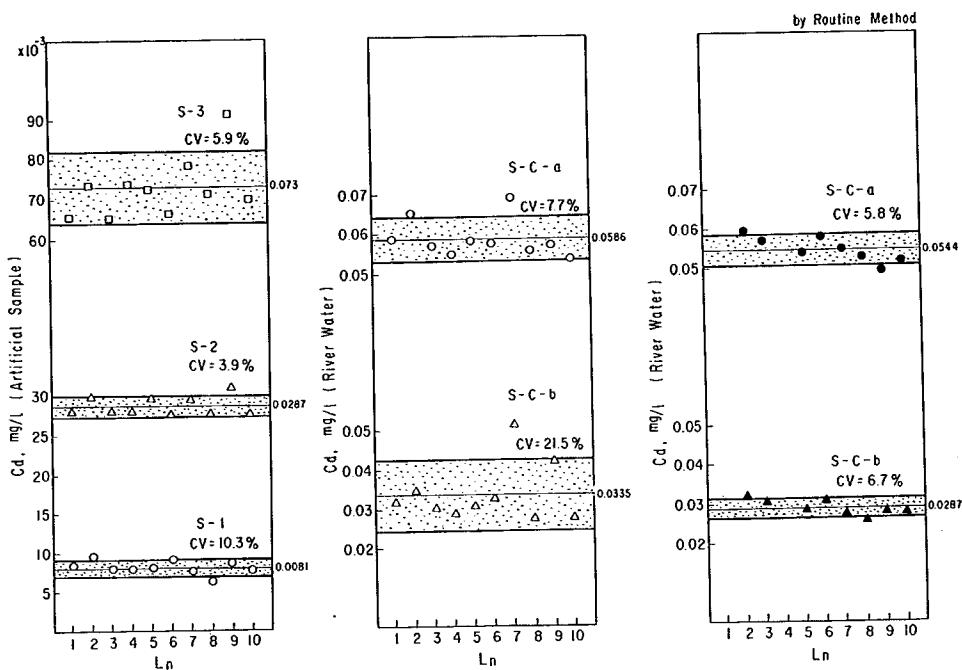


図4-6 カドミウムの分析結果

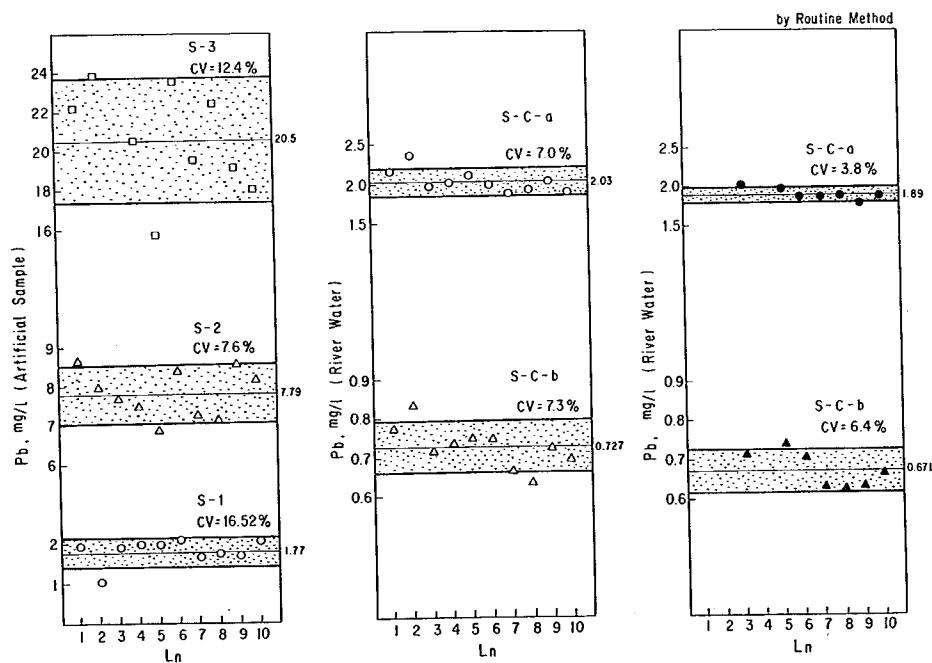


図4-7 鉛の分析結果

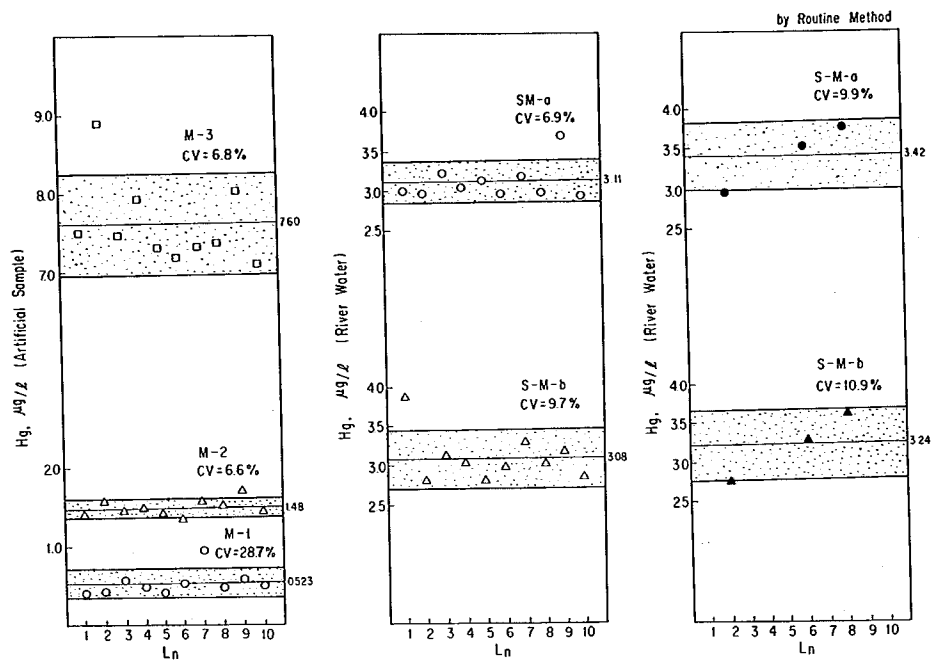


図4-8 総水銀の分析結果

表 4 - 1 分析項目と実施内容

分析項目	試料内容	濃度レベル	試料の保存方法	分析期間	担当機関
Cu, Pb Cd, T-Hg	蒸留水に金属イオンを添加	Cd: 6~60 $\mu\text{g}/\text{l}$ Pb: 2~30 $\mu\text{g}/\text{l}$ Cu: 40~400 $\mu\text{g}/\text{l}$ T-Hg: 0.5~7 $\mu\text{g}/\text{l}$	Cd, Pb, Cu: 塩酸で pH 1 に T-Hg: N/10-HNO ₃ , 0.01 %K ₂ Cr ₂ O ₇ の溶液になるように	昭和51年 9月20日から	土木研究所
Cu, Pb Cd, T-Hg	実際河川水	未知	Cd, Pb, Cu: ℓ 当り conc - HCl 10ml T-Hg conc - HNO ₃ , 50ml ℓ 当り K ₂ Cr ₂ O ₇ , 0.1 g	昭和51年 11月24日から	中国地建 技術事務所

表 4 - 2 Cd と T-Hg の分析精度 (50 年度実施)

		$\bar{x}$	$\bar{R}$	σ_w (CV_w)	σ_b (CV_b)	P. E. %	室内許容差 ($D_2(0.95) \cdot CV_w$)	室内許容差 ($D_2(0.95) \cdot CV_b$)
Cd	C - a $\mu = 6.25$	6.32	1.056	0.4902 (7.76)	1.3718 (21.7)	1.1	2.044 (32.3)	3.834 (60.7)
	C - b $\mu = 62.5$	61.3	3.60	1.7928 (2.92)	4.1044 (6.70)	- 1.9	7.476 (12.2)	11.52 (18.8)
	C - c $\mu = 125$	122.3	8.80	4.6884 (3.83)	10.1321 (8.28)	- 2.4	19.55 (16.0)	28.49 (23.4)
T-Hg	M - a $\mu = 0.94$	0.850	0.303	0.2059 (24.2)	0.3076 (36.2)	- 9.6	0.8586 (101)	0.8789 (103)
	M - b $\mu = 3.12$	2.80	0.803	0.5826 (20.8)	0.4964 (17.7)	- 10.3	2.429 (86.8)	1.504 (53.7)
	M - c $\mu = 6.25$	6.13	0.523	0.2900 (4.73)	0.9725 (15.9)	- 1.9	1.209 (19.7)	2.711 (44.2)

表4-3 分析機器と測定条件(50年度)

分析所	水 銀							カ ド ミ ウ ム							
	測 定 機 器	安 定 条 件						測 定 機 器	測 定 条 件						
		波 長	スリット幅	スケール	流 量	電 流	安定時間		波 長	電 流	スリット幅	スケール	C ₂ H ₂	Air	安定時間
東 北	原子吸光度計 日立518型(49.2)	253.7 nm	(3.2 Å) ×2 ×2 (±0.12mm)	×1	1 L/min	6 mA	60 min	原子吸光度計 日立518型(49.2)	228.8 nm	6 mA	(3.2 Å) ×2 ×2 (±0.12mm)	×1	2.5 L/min	13 L/min	60 min
北 陸	水銀分析計 ベックマンMV-253型 (49.12)			×1	3 L/min		60 min	原子吸光度計 日立208型 (46.6.25)	228.8	6 mA	(1.8 Å) ×1 ×1 0.1mm	×1	3.5	15	
関 東	原子吸光度共同分析装置 NJA, AA-500 (47.12)	253.7	75 μ, 100 μ	(×4.5) 224.5 (ab)	1 L/min	3 mA	30 min	原子吸光度共同分析装置 NJA-8200 (49.10)	228.8	8 mA	75 μ, 100 μ	(×6) 241 (ab)	2.2	7.5	30 min
中 部	-AMD-D1 NJA-AMD-C1 (46.11.20) -AMD-F1	253.7	75 μ, 100 μ	SENS. M-a, 5 M-b, 2 M-c, 1	2.5 L/min		20 min	原子吸光度計 日立208型 (46.11.4) (ワンスロットバーナー使用)	228.83	8 mA	×1, ×1 0.1mm		2.5	12.5	60 min
近 畿	NJA, AMD型, AA-780 (47.7.29)	253.7	75 μ, 100 μ	×1	1.5 L/min	5 mA	60 min	NJA AA-1E(S)型 (46.5.28)	228.7	10 mA	100 μ 150 μ	×1 無焰:×5	1.5	7	60 min
中 国	日立パーキンエルマー 303型 NJA, AMD-B1 (45.12)	253.7	1 mm	N: S 3 × 1	2.5 L/min	10 mA	30 min	NJA AA-8500 E (50.3)	228.8	8 mA	100 μ 150 μ	×1, ×2 Resp. 3	H ₂ 4	10	20 min
四 国	原子吸光度計 AA-610S(50.3) (島津) 島津水銀還元装置 MVU-1(50.4)	253.65	スペクトル巾 1.9 Å 0.1 mm		1.5 L/min	4 mA	120 min	原子吸光度計 島津AA-610 S (50.3.26)	228.8	6 mA	スペクトル巾 1.9 Å 0.1 mm		1.3	10	120 min
九 州	原子吸光度計 島津AA-610 S (49.1)	253.7	スペクトル巾 1.9 Å 0.1 mm		2.0 L/min	4 mA	30~40 min	原子吸光度計 パーキンエルマー 403型 (47.10.21)	228.8	8 mA	スペクトル巾 7 Å 1 mm?	Resp. 3	6.6 Flame: 21.4 lean Blue		40~60 min
北海道	原子吸光度計 日立208 日立208 (46.8.31)	253.8	0.18mm	×1	-	2.5 mA	25 min	原子吸光度計 日立208 (46.8.31)	228.8	3 mA	0.18mm	×1	3	13	60 min
土 研	水銀分析計 島津UV-201 (50.10)	253.7	入 1 mm 出 2 mm	×2	1.5 L/min		60~120 min	原子吸光度計 日立デジタル2波長 308型 (48.10.27)	228.8	8 mA	×2, ×2	145 (±×4)	2.5	10	50 min

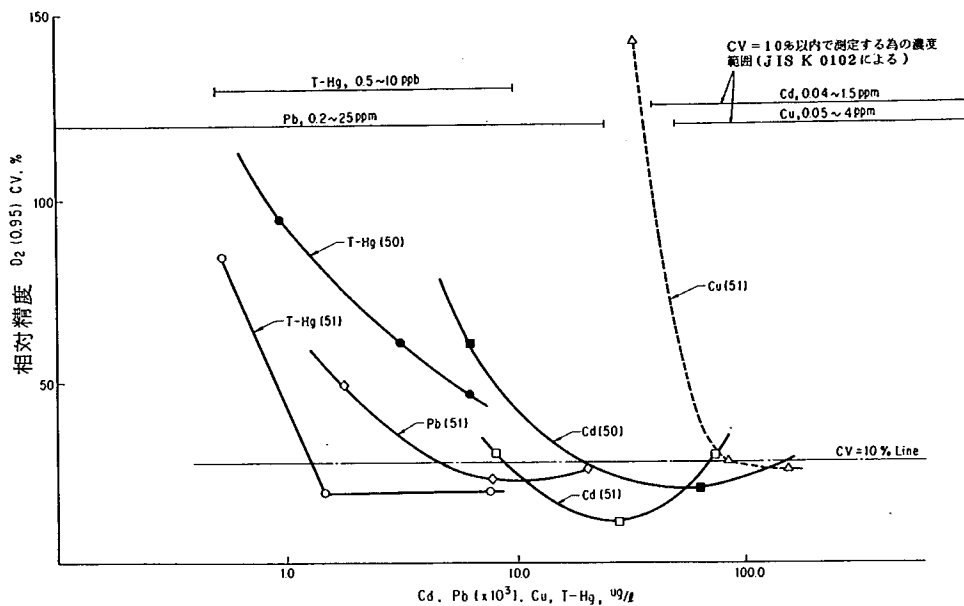


図4-9 重金属類の濃度と相対精度〔()内は分析の実施年度を示す〕

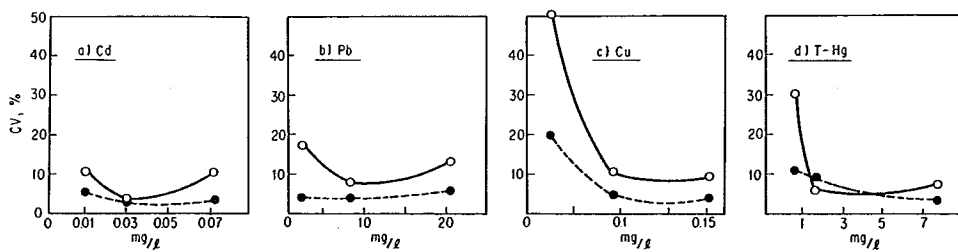


図4-10 各金属の分析精度 (室間準精度 CV_{sb} (○印), 室内精度 CV_{sw} (●印))

表4-4 重金属類の分析精度

測定項目	分析試料	分析法	推定値* $\mu + \alpha, \text{mg}/\ell$	変動係数 %
カドミウム Cd	合成試料S-1	原子吸光(指定法)	0.0081±0.0010	10.3
	" S-2	" (")	0.0287±0.0014	3.9
	" S-3	" (")	0.0728±0.0091	10.0
	河川水試料C-a	" (")	0.0586±0.0056	7.7
	" C-b	" (")	0.0335±0.0090	21.5
	河川水試料C-a	" (ルーチン法)	0.0544±0.0039	5.8
	" C-b	" (ルーチン法)	0.0287±0.0024	6.7
鉛 Pb	合成試料S-1	原子吸光(指定法)	1.772±0.364	16.5
	" S-2	" (")	7.786±0.736	7.6
	" S-3	" (")	2.054±3.16	12.4
	河川水試料C-a	" (")	2.029±0.176	7.0
	" C-b	" (")	0.727±0.066	7.3
	河川水試料C-a	" (ルーチン法)	1.888±0.090	3.8
	" C-b	" (ルーチン法)	0.671±0.054	6.4
銅 Cu	合成試料S-1	原子吸光(指定法)	0.0322±0.0200	48.5
	" S-2	" (")	0.0840±0.0105	10.0
	" S-3	" (")	0.1545±0.0170	8.8
	河川水試料C-a	" (")	1.071±0.073	5.4
	" C-b	" (")	0.920±0.086	7.5
	河川水試料C-a	" (ルーチン法)	0.985±0.108	8.8
	" C-b	" (ルーチン法)	0.855±0.073	6.9
総水銀 T-Hg	合成試料M-1	原子吸光(指定法)	0.523±0.186	28.7
	" M-2	" (")	1.476±0.121	6.6
	" M-3	" (")	7.604±0.633	6.8
	河川水試料M-a	" (")	3.11 ±0.26	6.9
	" M-b	" (")	3.08 ±0.37	9.7
	河川水試料M-a	" (ルーチン法)	3.42 ±0.42	9.9
	" M-b	" (ルーチン法)	3.24 ±0.4	0.9

* 推定値 ($\mu + \alpha$) は $\bar{x} \pm t_{0.975(N-1)} \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}}$ より算出

表4-5 旧製錬所高野川水系の水質

No	採取場所	流量 (m^3/min)	導電率 ($\mu\text{V}/\text{cm}$)	pH	As (ppm)	Cu (ppm)	Pd (ppm)	Cd (ppm)	Zn (ppm)	備考
A-1	旧製錬所下	0.53	280~490	5.6~6.4	2.35~2.44	0.77~2.04		0.044 ~0.069	68~148	
"-2	同上すぐ下の合流点	1.26	2335	6.9	0.598		0.016	0.009	358	
"-3	砂防ダム内(内美)		148	6.9	410	0.098	0.006	0.007		
"-4	笹ヶ谷川(A-3より500m下流)		120	7.3	1.12	0.056	0.006	0.004		
"-5	笹ヶ谷川・野中川合流点		83~105	6.8~7.1	0.09~0.05	0.02~0.05	±0.001	±0.004	4.19	
"-6	高野川(頭首工)		87	6.8	0.045	0.059	(-)	0.004		
"-7	"(枝下流橋頭)		86~235	6.8~7.1	0.031	0.012	0.002	(-)	0.08	

5. 健康項目の分析精度－BOD, COD－

5.1 調本方法

健康項目（BOD, COD）の水質共同分析は関東技術事務所が実施要領の作成および試料の調整を行なった。この実施要領について簡単に述べる。

(1) 実施時間

1976年7月27日 河川水（綾瀬川 戸橋付近）の採取
 “ 28日 試料の分割および運搬
 “ 29日 午前10時より各分析所で分析開始

(2) 分析方法

分析方法は図5-1に示すとおり、JIS K 0102に準拠したものである。

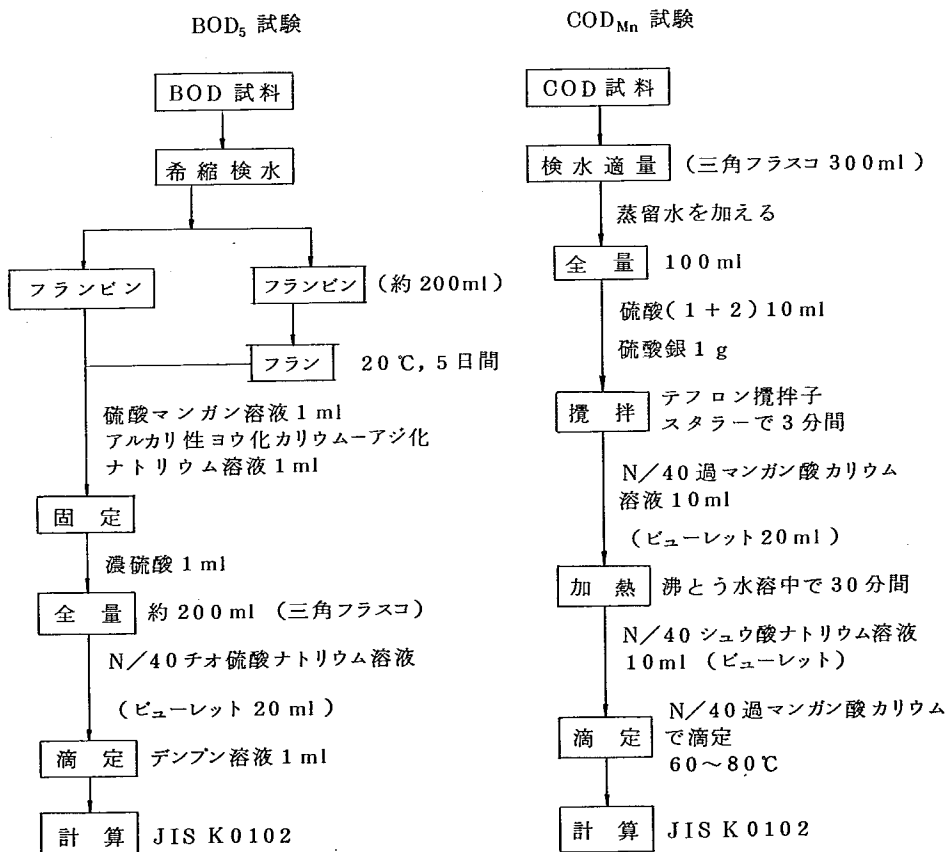


図5-1 生活環境項目のフローシート

(3) 試料の保存

試料は25ℓのアイスパックにアイスノン2個を入れ運搬する。試料は29日午前10時までではアイスパックに入れたままの状態です室内に保存する。

(4) 試料の種類

分析試料は河川水と合成試料の2種類である。BOD用合成試料はL-グルタミン酸（L-Glutamic acid, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} = 147.13$ ）とグルコース（Glucose）で調整し、予備試験でのBOD値は12mg/ℓであった。

COD用合成試料はマルトース（Maltose）で調整し、予備試験でのCOD値は14mg/lであった。

5.2 BODの分析結果と考察

BODの測定結果を図5-2に示す。この結果はいずれも精度をCVで表わすと約20%以上となり、希釈倍率を上げる程低下した傾向を示している。

分析結果の解析にあたっては異常値の検討を行ない若干の異常値が見い出されたが、ここでは異常値を含めて解析を行ないその結果を表5-1, 2に示す。表5-1は繰返し測定の二元配置法によって分析所間および希釈倍率間の分散比を示したものである。

表5-1 二元配置によるBOD₅の分散分析

	分析所間の分散比	希釈倍率間の分散比
河川水	14.0** (9)	6.78** (2)
合成試料	26.2** (9)	5.16* (2)

* F_{0.05} で有意, ** F_{0.01} で有意, () 内は自由度

同表より5%あるいは1%の有意水準においていずれの間にも有意差がみられた。このことは分析所間で比較しても希釈倍率毎に比較しても測定値は大きく分散することを示している。

表5-2 BOD₅の分析精度

		$\bar{x}$	$\bar{R}$	σ_w	σ_b	相対精度 D(0.95) CV, %
河川水	2倍希釈	3.39	0.702	0.3934	1.3394	99.5
	2.5倍希釈	3.29	0.641	0.3470	1.7600	129.
	4倍希釈	4.11	0.914	0.4257	3.1733	170.3
合成試料 μ=12.0	2倍希釈	10.9	0.976	0.4991	2.2032	54.8
	2.5倍希釈	11.4	0.80	0.4864	2.3864	56.7
	4倍希釈	11.7	1.50	0.8761	3.4607	77.9

表5-2は一元配置法による分散分析によって得られた結果である。合成試料のBODは酸素消費率が40~70%であり、BOD₅の測定条件を満足したが、河川水の場合には実施当初に予測したBOD₅値より低い値であ

ったために設定した希釈倍率が高く、酸素消費率は15～25%となった。BOD₅は測定値をはじめ室内精度、室間準精度は希釈倍率が高くなるにつれて大きくなる傾向が見られた。このことは酸素消費率が40～70%であっても希釈率を必要以上に行なうことは精度を低下させてしまうことを示している。

図5-3は酸素消費率と変動係数の関係を示したものである。同図より、酸素消費率が増加するに伴い変動係数は小さくなったが、合成試料の場合でも室間変動係数は20

～30%であり、この時の相対精度も54.8～77.9%とかなり大きな値を示した。

以上のようにBODの精度が悪かった原因として運搬中における試料の分解、異常値を含めて解析したこと、希釈水のブランク値が0.2mg/lを超える所があったこと、必ずしも各分析所のルーチン法と一致していなかったことなどが考えられる。

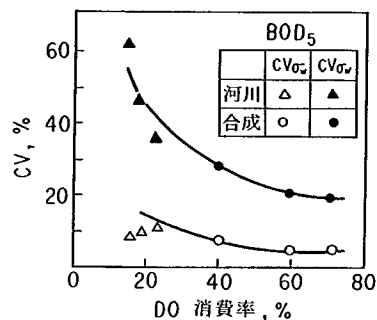


図5-3 DO消費率とCVの関係

5.3 CODの分析結果と考察

CODの測定結果を図5-4に示す。これらの結果を統計処理したものが表5-3と表5-4である(異常値を含む。)表5-3は二元配置による分散分析を行ない、分析所間および希釈倍率間の分散比を示したものである。分析所間における河川水の測定値の間には有意な差は見られなかったが、合成試料では1%の有意水準で差があった。このように河川水と合成試料水で異なる結果となった原因は明らかではない。また、希釈倍率間の分散比はいずれも有意水準

表5-3 二元配置によるCOD_{Mn}の分散分析

	分析所間の分散比	希釈倍率間の分散比
河川水	1.96 (9)	4.31* (2)
合成試料	4.68** (9)	4.40* (2)

* F₀₅で有意, ** F₀₁で有意, ()内は自由度

表5-4 COD_{Mn}分析精度

		$\bar{x}$	$\bar{R}$	σ_w	σ_b	相対精度 D ₂ (0.95) CV, %
河川水	2倍希釈	7.29	0.567	0.2592	0.4646	18.4
	4倍希釈	7.46	0.858	0.4132	1.1237	43.9
	5倍希釈	8.13	1.10	0.5472	0.8646	35.3
合成試料水	2倍希釈	13.1	0.52	0.2987	0.4415	10.0
	4倍希釈	14.1	0.78	0.3442	0.8787	17.9
	5倍希釈	14.1	1.06	0.4860	1.353	27.5

5%で有意な差のあることが認められた。従って COD_{Mn} の分析に際しては希釈倍率を考慮して実施する必要がある。

図5-5は、変動係数 CV_{ob} と KMnO_4 の滴定量との関係を示したものである。同図より明らかなように COD_{Mn} を測定する場合、試料に対する KMnO_4 の滴定量を2～5 ml にすれば CV_{ob} の値を10%以下にすることが可能である。BODの場合と同様、 COD_{Mn} の測定においては必要以上に希釈倍率を上げることは精度の低下につながることを示している。 COD_{Mn} の精度はBODに比べ比較的良好な結果であったが、水溶液中での加熱条件を改善することにより、精度はさらに向上するものと思われる。

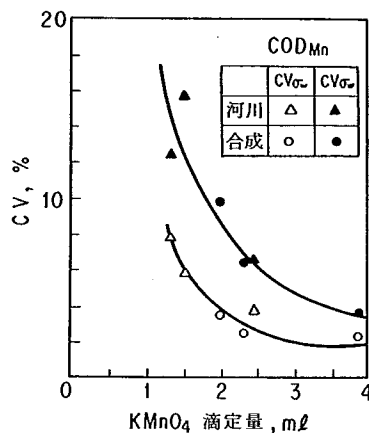


図5-5 過マンガン酸消費量と分析精度の関係

5.4 BOD改良法による分析精度の検討

前回実施した BOD_5 の共同分析はかなり精度の悪い結果であった。というのは、天候が不安定な時期で、試料水濃度が予備調査当時より低く、その結果必要以上に希釈倍率を上げたこと。気温の高い夏場であったために、試料水の保存方法が充分でなかったこと。有機物の分解による酸素消費に加えて硝化による酸素消費が含まれたことなどが考えられる。こうした原因を考慮して、採水地点の水質が安定で、しかも気温等の影響による試料水の変化を少なくすることから11月末を選んで実施した。また最後に述べた硝化の影響を調べるために、硝化抑制剤としてATU (Allylthio urea) を添加したものについても実施した。なお、ATU添加のBOD試験法については資料として末尾に付記する。

1) 採水地点

試水A：東京の北東部に位置する江戸川（流路延長約60 km）の河川水で、採水地点は東京湾寄りの葛飾橋左岸である。この地点でのBOD年平均値は2 mg/ℓ前後で、予備調査では1.9 mg/ℓである。

試水B：江戸川より西側に平行し、埼玉県桶川市より荒川河口で荒川に合流する綾瀬川（流路延長は53 km）の河川水で、採水地点は埼玉県草加市の手代橋である。同河川への汚濁負荷量は多く、BODの年平均値は20～30 mg/ℓで全国一の汚濁河川である。予備調査でのBODは19 mg/ℓであった。

2) 試水の調整

試水は希釈をしないでそのまま試験する試水Aと3段階程度の希釈を必要とする試水Bの2種類とし、それぞれ0.05mm目のフルイでろ過し、200ℓのポリエチレン製容器に入れ、均一に配分するために攪拌機で攪拌しながらポリエチレン製タンク（試水Aは10ℓ、試水Bは5ℓ）に入れ、容量のはぼ等しいアイスボックスに詰め、塩化ナトリウムをふりかけたダイヤアイス詰めとして移送した。配分した翌日から試験（昭和52年12月1日から6日まで）を開始した。なお、試水Bの希釈段階は5、6.25、8倍とし、分取は10回の転倒攪拌を行なった後10分間静置してからとした。

3) 分析結果と考察

各分析所の測定結果を図5-6に示した。図(1)は希釈操作のない試水Aの結果で、各分析所の測定値のうちとび離れていると思われるものをJIS Z 8402, Grubbsの方法で検定した結果、異常値とは認められなかった。

図(2), (3)は試水Bを測定した時の結果で、図(2)が通常の測定方法によるもの、図(3)がATUを添加した場合である。いずれの測定結果も想定した濃度（20～25 ppm前後）より高く、分析所L₃の5倍希釈では溶存酸素がほとんど消費しつくされ、BODは求められなかった。個々のデータでは若干の異常値がみられたが、全体的にはかなり良い精度で測定されている。これらの結果をまとめると次のようになる。

① BOD 測定値の範囲（R）：試水Aでは1.7

mg/ℓ、試水Bでは5倍希釈が6.4、6.25倍希釈が7.5、8倍希釈が11.9 mg/ℓであった。この数値は希釈倍数を補正したもので、実際の試験値と比較すると試水Bは、それぞれ、1.28、1.20、1.49 mg/ℓとなり、試水Aを含めた平均値は 1.26 ± 0.25 （95%信頼区間）mg/ℓとなる。すなわち、適正なDO消費率の範囲（70～40%）に入るようにした場合の希釈検水のDOのバラツキの幅はほぼ1.3 mg/ℓ程で、希釈率を掛けて検水濃度を算出する時、希釈倍数の大きい程バラツキの幅が増幅されることになる。

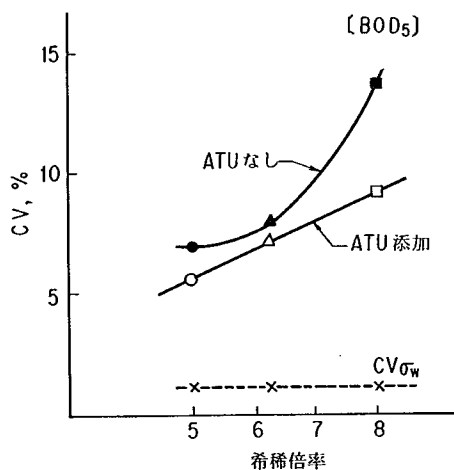


図5-7 希釈倍率と精度の関係
(試水Bについて)

② 変動係数 (CV) : 分析所内精度 (CV_{σ_w}) は試水 A が 0.13; 試水 B は希釈段階が変わってもほぼ 1.1 前後であった。又、希釈段階ごとの変動係数を図 5-7 に示す。①の結果と同様、希釈率を上げると分析精度が低下する結果となった。

ATU を検水中に 0.5 mg/l となるように添加して ATU 効果の試験を行なった。なお、この測定は試水 A および試水 B の 6.25 倍希釈水について実施し、施設 (フ卵器) 等の余裕があって実施可能な分析所にあつては試水 B の 5 倍、8 倍希釈についても実施した。ATU 添加による効果をまとめると次のようになる。

① 試水 A および試水 B の 5, 6.25, 8 倍希釈のいずれも ATU の添加したものと、しないものとの間には有意な差が認められず、ATU の効果は確認できなかった。

② 図 5-7 のように、ATU を添加しても希釈倍率の上昇により分析精度は低下する。しかしながら、硝化による影響をなくすことにより、若干添加した方が分析精度は良くなっている。硝化の影響を受ける河川水試料については精度の面からみても有効な方法であろう。

BOD は測定条件によってその測定値が大きく左右される。従つて試験方法については JIS K 0102 でも厳密に規定してところである。本共同分析では参加機関が北海道から九州まで広く、各分析所への移送条件が悪いことや、変化しやすい項目などを考慮すれば、まずまずの成果とみてよいであろう。

なお、関東技術事務所において、BOD 試験過程の中の誤差要因について検討したのでその一部を報告することにする。

4) 変動要因解析

試水 A は希釈操作がないにもかかわらず分析精度は 13.6% と悪い。各分析所の DO_1 にかなりの差があることから、試水の移送時の水温が影響したものと考えられる。この為、移送中の水温が BOD を左右したかを検定してみる。表 5-5 はポリビンをアイスボックスから取り出した時の試水の水温を測定した結果である。試水水温と BOD 値について相関性があるかどうかを検定してみると相関係数 $r = 0.443$ であった。

回帰分析の結果から、5% の危険率では有意な差はないが、1% では有意となり、移送時の

表 5-5 試水温度と BOD の回帰分析

要 因	S	σ	V	F_0	F(0.01)	F(0.05)
回 帰	4.6338	1	4.623	9.878	11.26	5.32
残 り	3.7442	8	0.468			

水温が BOD に影響したと言えるが、相関性が弱いことから、統計学で言う第 2 の誤りとなるかもしれない。

同様の手法で、分析所のカタヨ

り、希釈水の影響などを検討したが、測定値との相関は認められなかった。表 5 - 6 に今回の BOD 試験に用いた希釈水の BOD と製造方法を載せた。

共同分析に関する意見、報告 (52 年度 BOD 試験)

東北 (1) ATU 添加はふらんビン不足のため、 DO_5 のみにした。

(2) 実試料 B の攪拌混合する時、氷になっていた部分もあった。

A 試料 3.9℃ B 試料 2.8℃

北陸 (1) 滴定用ビューレットは電動式ビューレットを使用した。

(2) チオ硫酸ナトリウム溶液は 1/80 N を使用した。

(3) 検水の前処理等を行なわなかったため、試料 A では過飽和になっており、5 日間の DO_2 では気泡が生じていた。当事務所では通常、試料をアスピレーターで吸気しながら水温 30℃ 程度にあたためてから、20℃ に冷却している。

(4) ATU 添加効果は全くみられなかった。下水処理水のような高濃度の BOD 測定には必要と思われるが、建設省の 1 級河川の水質測定には不必要と思われる。

近畿 (1) 試料 A について — 開始温度を 20℃ 付近にする際、温湯中に入れ振りまぜて出来るだけ早く上昇させた。又、ルーチン法では通常、試料の曝気を行なっているが、今回は行なわなかったため、 DO_1 が非常に高くなってしまい、本来の BOD 値よりも高くなっていると思われる。又、試料が過飽和の場合は、転倒だけでは充分でないことがわかった。ATU 添加による変化はほとんどなかった。

(2) 試料 B について — DO_1 は 80~90% の飽和度であり、この分、本来の BOD 値より小さな値を示していると思う。このことは、希釈水を多く加えたもの、 DO_1 が飽和に近づくもの、すなわち、希釈倍率が高くなるに従って BOD 値は高くなることからわかる。だから、 DO が少ない試料についても曝気する必要があると思う。

表 5-6 BOD 用希釈水の製造方法

(51年度水質共同分析結果)

機関名	無機塩類添加 プランク値：① 平均値(範囲)	①に植種水(河川水) を添加した時のプラン ク値：②平均値(範囲)	②-①	蒸留水の製造操作
北海道	2.26 (2.05~2.56)	2.84 (2.79~2.87)	0.58	水道水 → 蒸留(銅製) → イオン交換 → 再蒸留(硫酸, KMnO_4 添加) → 曝気(30分) → 放置
東北	0.14 (0.05~0.23)	0.23 (0.02~0.51)	0.09	水道水 → イオン交換活性炭曝気(3時間) → 恒温器保存(3日間)
北陸	0.36 (0.30~0.41)	0.87 (0.75~1.01)	0.51	水道水 → イオン交換 → 蒸留 → 曝気(1時間)
関東	1.08 (0.96~1.19)	1.10 (1.01~1.17)	0.02	地下水 → イオン交換(2段式) → 曝気(1時間) → 一昼夜放置
中部	0.30 (0.29~0.32)	0.70 (0.70~0.71)	0.40	水道水 → 活性炭 → イオン交換 → 蒸留 → A B C D 添加 → 曝気 (6時間) → 放置(1時間)
近畿	0.28 (0.23~0.32)	1.55 (1.42~1.77)	1.27	水道水 → 蒸留(ガラス) → 曝気(20分) → 使用
中国	0.04 (0.07~0.11)	0.15 (0.14~0.17)	0.11	水道水 → 蒸留(ガラス) → イオン交換 → メンブレンフィルター → 曝気(1時間)
四国	0.38 (0.27~0.57)	0.89 (0.86~0.93)	0.51	水道水 → イオン交換 → 蒸留(ガラス) → 1日放置(但し曝気継 続)
九州	0.26 (0.11~0.49)	0.40 (0.05~1.22)	0.14	水道水 → 蒸留(ガラス) → イオン交換 → 曝気(4時間) → 1 昼夜放置
土研	0.26 (0.03~0.54)	0.45 (0.32~0.57)	0.19	水道水 → 蒸留(銅製) → 10 l ガラスビン → 2日以上放置(ガ ーゼでふた) → 曝気なし
平均	0.54	0.92	0.38	

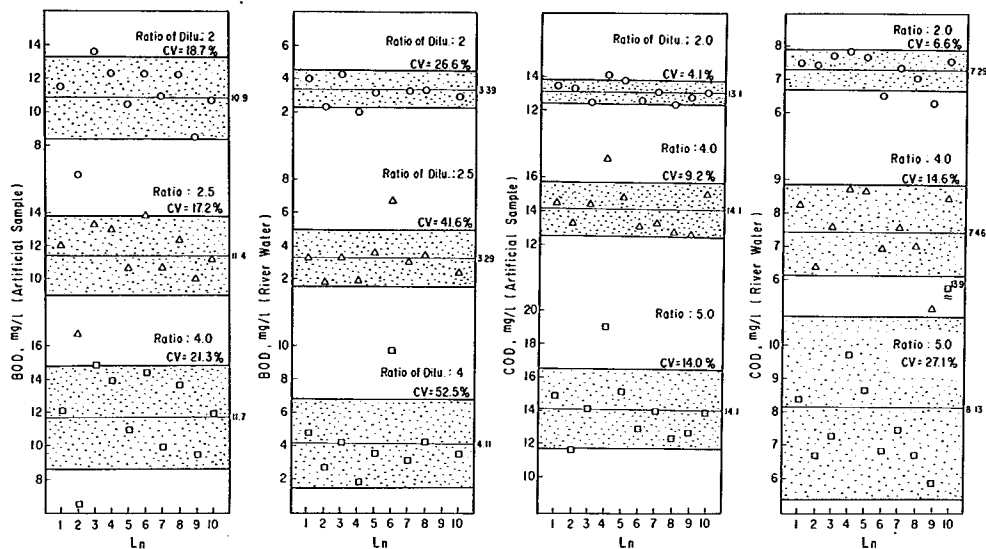


図5-2 BODの分析結果(51年度)

図5-4 CODの分析結果(51年度)

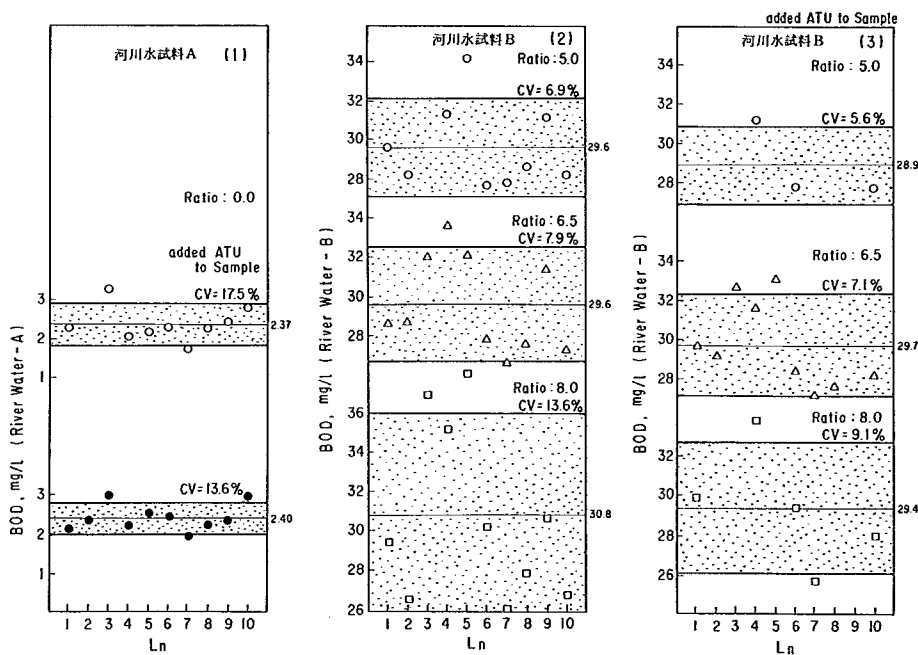
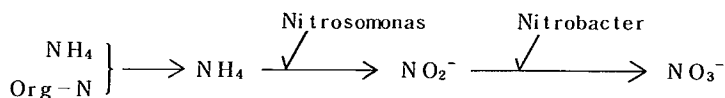


図5-6 BODの分析結果(52年度追加分)

資料 BOD テストの改良法

要旨：硝化菌（Nitrosomonas，Nitrobacter）が含まれる下水処理水等では，アンモニアの酸化のために高い BOD 値を示す場合がある。実際，処理する流入水 BOD より処理した流出水 BOD の方が高い値を報告している処理場がある。しかし，炭素系 BOD 自身は確実に減少している。アンモニア，有機物中の窒素を酸化するための酸素消費を“硝化 BOD”と呼ぶと，ここで述べる BOD テストは硝化 BOD を引起す Nitrosomonas を抑制する方法を明らかにしたものである。



硝化作用を抑制する Allythio urea（ATU）はアンモニアから亜硝酸に変わる Nitrosomonas の活動を抑制するもので，試料中に 0.5 mg/ℓ の存在があれば充分である。

炭素系 BOD（carbonaceous BOD）を正確に測定するために，硝化 BOD（nitrification BOD）を除去あるいは隠蔽するための研究が従来から行なわれてきており，たとえば，低温殺菌（Sawyer and Bradney，1946），塩素殺菌（同上），酸処理（Mohlmann et al，1950），クロム添加（同上），メチレンブルー添加（Abbott，1948）などがある。

BOD 測定における硝化抑制剤の選定をする上で，次のような項目が満される必要があろう。

- (1) BOD のテスト中，硝化作用が抑制されること。
- (2) 希釈水は BOD 源とならないものを使用すること。
- (3) 硝化菌の存在しない試料を用いた場合，抑制剤を添加してもしなくても同じ炭素系 BOD 値になること。

- (4) 試料中に硝化菌が存在する場合，抑制剤の

有無による BOD の差は，一般的 BOD 法（抑制剤添加せず）に生ずる窒素酸化量と当量的に等しくなること。

[ATU の必要量]

試料水は，最終沈殿池放流水であり（希釈 1

BOD 抑制剤なし	BOD 低温殺菌	BOD 値 (ATU)	左欄の BOD 値に 使用した ATU 濃度
23	7	22	0.1
20	8	12	0.1
29	4	12	0.25
17	4	6	0.5
21	6	7	0.5
17	6	4	1.0
18	8	7	2.0

：4），活性汚泥処理過程において良く硝化が起きている。この試料水に ATU を濃度を変えて添加したもの，無処理，低温殺菌したものとそれぞれ比較した。この結果， $0.5 \text{ mg}/\ell$ の ATU 添加で充分であることが結論づけられた。

〔 ATU 溶液の BOD 〕

ATU は酸性状態でアジ化ナトリウムと反応し，遊離ヨウ素を作るので，DO 濃度が増加したように現われる。

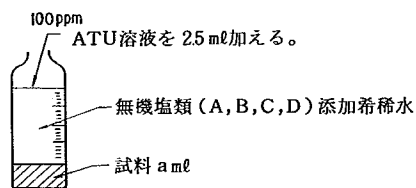
Pomeroy - Kirschman - Alsterberg 修正法を用いた場合，ATU ($0.5 \text{ mg}/\ell$ 含有)の酸素消費量は $0.07 \text{ mg}/\ell$ である。このため，ATU $0.5 \text{ mg}/\ell$ の BOD は無視することができる。

初沈下水の BOD				ATU による DO 増加	
無処理 BOD mg/ℓ	硝化抑制法内違いによる BOD mg/ℓ	減量 %		ATU 濃度 mg/ℓ	DO 濃度の増加 mg/ℓ
176	低温殺菌	165	6	0.5	0.25
234	酸処理	203	13	0.8	0.35
171	ATU 添加	160	6	0.9	0.45

〔 ATU 添加の操作方法 〕

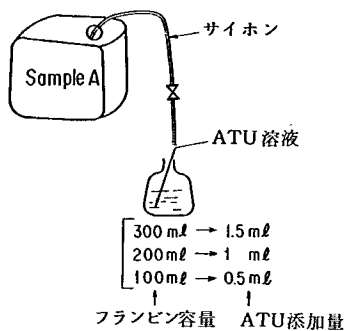
◦ ATU を希釈検水中で $0.5 \text{ mg}/\ell$ となるように添加する。

1) 希釈あり



500ml 円筒 注) 計算上，ATU 添加による V，v の補正はせず。

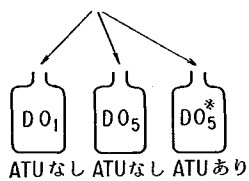
2) 希釈なし



$$BOD = (D_1 - D_2) P \times \frac{1,000}{V - v^*}$$

(注) v^* を従来の 2 ml から, ATU 添加量を加えて引いて下さい。

3) ATU 添加有無を同時に行なう場合



一般 BOD

$$DO_1 - DO_5 = BOD$$

ATU 添加法

$$DO_1 - DO_5^* = BOD^*$$

但し, DO₁ は共通として用いてよい。

6. 栄養塩類の分析精度

6.1 分析試料と実施内容

共同分析として実施した窒素，リン関係の項目は，窒素関係としてアンモニア態窒素（Ammonia Nitrogen：NH₄-N），硝酸態窒素（Nitrate-Nitrogen：NO₃-N），有機態窒素（Organic-Nitrogen：Org-N）を，リン関係としてはオルトリン（Orthophosphate：ort-P）総リン（total-phosphorus：T-P）である。河川水試料においては浮遊物質（Suspended Solid：SS）も同時に実施した。

合成試料は土木研究所で調整し，各分析において所定の希釈操作を行なうと，表 6-1 のような 3 段階の濃度レベルになるよう 50 ml アンブル入りの原液を各分析所に発送した。窒素関係に用いた試薬類は塩化アンモニウム [Ammonium Chloride, NH₄Cl = 53.49]，硫酸アンモニウム [Ammonium Sulfate, (NH₄)₂SO₄ = 132.14]，塩酸ベンジルイソチオ尿素 [Benzyl]-isothiurea Hydrochloride, C₆H₅CH₂SC(：NH)NH₂·HCl = 202.71]，β-アラニン [β-Alanine, NH₂CH₂CH₂COOH = 89.09]，硝酸カリウム [Potassium Nitrate, KNO₃ = 101.11]，硝酸ナトリウム [Sodium Nitrate, NaNO₃ = 84.99] などである。また，リン関係の試料に用いた試薬類はリン酸一および二カリウム [Potassium Phosphate, Monobasic and Dibasic, KH₂PO₄ = 136.09, K₂HPO₄ = 174.18]，ヘキサメタリン酸ナトリウム [Sodium Hexameta-phosphate, (NaPO₃)₆ = 611.76]，ピロリン酸ナトリウム [Sodium Pyrophosphate, Na₄P₂O₇·10H₂O = 446.05] およびアデノシン-5'-リン酸（結晶） [Adenosine - 5' - phosphate, Cryst., C₁₀H₁₄N₅O₇P·H₂O = 365.24] である。

河川水試料の採取および調整等は中部地建が担当して実施した。採水は昭和 52 年 10 月 17 日に行ない，水質分析の結果は表 6-2 のとおりである。なお，採水地点は試料 A が木曽川の起，試料 B が中川運河の中川橋である。中部技術事務所においては実施要領で設定した濃度範囲に河川水質がなるよう試薬の添加を行なった。SS の場合にも，設定した濃度範囲に入るよう矢田川の河床底泥を精製して添加した。なお，これらの河川水試料には，分析前の保存処理として試水 1 ℓ 当り conc-HCl 10 ml を添加し，運搬はアイスノンおよび氷で冷凍にしたアイスボックスで行なった。

共同分析で指定した分析方法は次のとおりとした。アンモニア態窒素および有機態窒素の分解によって生じるアンモニアは上水試験法によるインドフェノール青法，硝酸態窒素は上水試験法によるブルシンスルファニル酸法，有機態窒素の分解については下水試験法による（CuSO₄ +

H₂SO₄) 分解法, オルトリンおよび総リンの酸化加熱分解によって生じるオルトリンは EPA (U. S. Environmental Protection Agency の略, 米国環境保護庁) による混合試薬法, 総リンの分解に用いる酸化剤は過硫酸アンモニウムである。また, 河川水試料で実施した SS 分析は, JIS K 0102, 10.2.1.1.備考 3 のグラスファイバーフィルターペーパー (GFP) 法である。

図 6-1 はこれら指定法の分析操作フローを示したものである。

6.2 窒素, リン, SS の分析精度

合成試料および河川水試料を用いた窒素, リンおよび浮遊物質 (SS) の分析結果を図 6-2, 6-3, 6-4, 6-5, 6-6, 6-7 に示す。また, これらの分析精度を算出したものが表 6-3 である。

1) アンモニア態窒素の分析精度

インドフェノール法における測定範囲は通常 0.1 ~ 1.0 ppm であり, 使用する次亜塩素酸ナトリウム溶液の有効塩素濃度が 0.05 ~ 0.1 % で最も感度が良いと言われる。したがって塩素消費量の多い試料では測定値が低下する訳であるが, 本共同分析のように蒸留操作を行えば試料中の塩素消費物質, 共存イオン等の影響が無視できると考えられる。しかしながら, 共同分析における結果は図 6-8 のように,

精度はいずれの試料においても 10 % 以下にならなかった。回収率を合成試料によってみると, 調整値 0.032 mg/ℓ の低濃度では 152 % と非常に高く, 分析操作中に持込まれる影響が大きい。測定範囲である 0.1 ~ 1.0 mg/ℓ では, 80 ~ 90 % 程度の回収率で, 分析操作中に持込まれるコンタミの影響より, 蒸留操作の不充分さがより影響していると考えられる。

2) 硝酸態窒素

ブルシン・スルフェニル酸法の測定範囲は通常 0.05 ~ 0.8 mg/ℓ である。共同分析における結果は図 6-9 のように, 合成試料の中濃度 ($\mu = 0.506$) が最も精度よく測定された。しかしながら測定範囲に入っている低濃度 ($\mu = 0.148$) では CV = 23.1 % とかなり精度が低下している。同様に高濃度側の分析精度も低下している。河川水試料の分析精度は合成試料の場

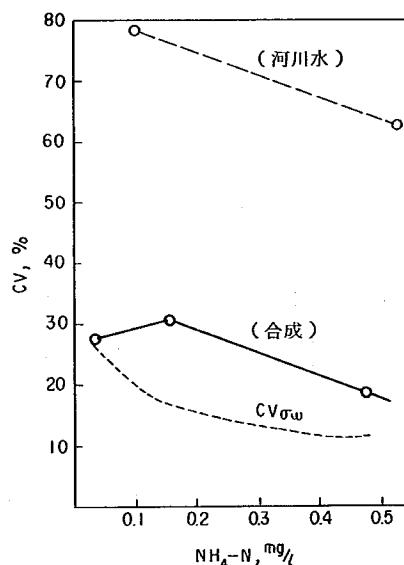


図 6-8 アンモニア態窒素の分析精度

合よりも10%程度低下している。

3) 有機態窒素

有機態窒素の測定はアンモニア態窒素を蒸留除去したのち、下水試験法の($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$)による酸化分解によって有機態窒素をアンモニア態窒素に変えて測定する方法を採用した。共同分析によって得られた有機態窒素の分析精度は図6-10のように、合成試料でもほぼCVで20%以上と悪い結果になった。しかしながら、アンモニア態窒素の分析精度より良い結果となったことから、分解・蒸留・希釈等による誤差は比較的小さく、試料の分解による変質も比較的小さいと考えられる。

4) オルトリン

EPAによる混合試薬法は還元剤としてアスコルビン酸を用い、モリブデン酸等の発色剤とあらかじめ混合した試薬を作成しておくので、分析操作は非常に簡単である。共同分析の結果から、その分析精度は図6-11のように比較的良い結果となった。回収率はすべて100%以上となった。また、河川水試料による精度は合成試料に比べかなり悪くなっている。これは河川水中の懸濁態物質への吸着などにより、オルトリンが均一に分取され得ないなどの誤差要因があるためと考えられる。

5) 総リン

EPA法では過硫酸アンモニウムで酸化分解するが、酸化力は必ずしも強い方ではない。過硫酸アンモニウムを採用する理由は安定した回収率と再現性の良さによる。共同分析による分析精度は図6-12に示す結果となった。合成試料による

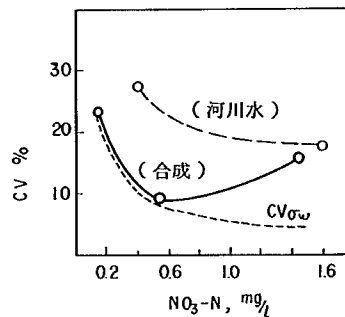


図6-9 硝酸態窒素の分析精度

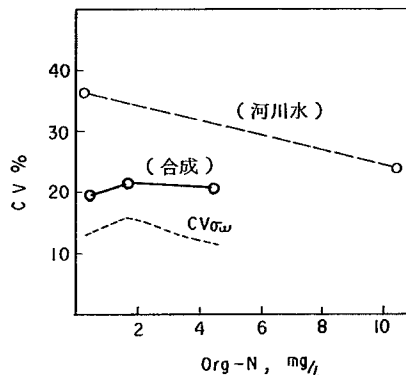


図6-10 有機態窒素の分析精度

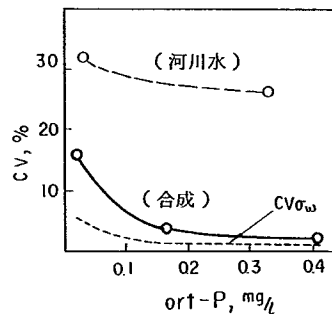


図6-11 オルトリンの分析精度

回収率の結果では96%以上と良い結果となった。

分析精度はオルトリンと同じような傾向を示し、酸化分解・中和操作による誤差分だけ約4%程度悪くなっている。河川水試料ではさらに精度は低下するが、リンが保存性物質であることから、分取の際の不均一さが影響していると考えられる。

6) 浮遊物質

浮遊物質(SS)の分析試料は河川水のみで、分析精度は表6-3のように、試料A ($\bar{x} = 8.26 \text{ mg/l}$), B ($\bar{x} = 70.4 \text{ mg/l}$)ともCVで約24%であった。SSの

分析操作は比較的簡単なものであるが、精度の悪い項目といえる。共同分析で採用したろ紙の保留粒径は約 $1 \mu\text{m}$ 以下であり、最近では製品の精度も良く作られるようになってきたので、相対的に検水量は少なくてすむ利点がある。このため、操作中のこまかな誤差や、分取の不均一さなどが大きく影響してくることになる。

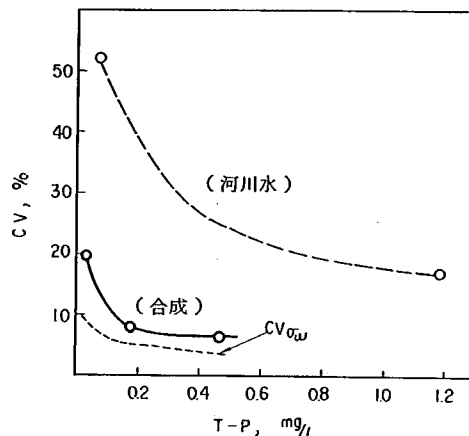


図6-12 総リンの分析精度

6.3 分析精度向上のための検討

分析項目の中でも窒素関係の項目が分析精度は悪い結果となった。窒素関係の場合、非保存性物質ゆえに変質しやすく、保存処理の不充分さから各分析所で異なった試料を分析したとも考えられる。また、分析方法そのものの精度が悪い場合も考えられる。まず、測定方法が妥当であるか否かを検討するために、各分析所内での繰り返し精度を調べると表6-4のようになる。各分析所内での繰り返し精度を比較する際は、分析所間の水質が異なってもさしつかえないことを考慮すれば、分析そのものの精度が悪いのは、アンモニア態窒素とSSの項目であり、その他の項目の分析方法は精度の良い方法と言える。次に、試料の水質が変化するかどうかの保存性について検討した。測定日を決めて実施したので測定日が異なるデータの数はいくつか少なく、検討するための条件は充分とは言えないが、アンモニア態窒素と硝酸態窒素についての検討結果を述べる。なお、河川水試料には試水1ℓ当たり conc-HCl 10ml が前処理として添加してあり、保存期間は採水日から測定日までの日数とした。

河川水試料Aの $\text{NH}_4\text{-N}$ の2日目と4日目における測定結果は次のような仮定のもとで検定

する。“保存期間によるデータの差はない”という仮説を立て、スチューデントの t 分布を次式により算出する。

$$t_0 = \frac{x_1 - x_2 - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\phi_1 S_1 + \phi_2 S_2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}$$

$\text{NH}_4\text{-N}$ の t_0 は 4.433 となる。ただし、両者 (x_1, x_2) の真値には差はないものと仮定したので $\mu_1 = \mu_2$ より、 $(\mu_1 - \mu_2) = 0$ とする。この仮設の棄却限界値 t は、自由度 $\nu = n_1 + n_2 - 2 = 43$ 、 $\alpha = 0.05/2$ より $t = 2.021$ となり、 $t_0 > t$ より有意水準 5% で有意である。すなわち、河川水試料 A は前処理を施しても $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は変化しており、測定日が異なると測定値も異なることを示した。同様の手法を用いて河川水 B を検定すると、A と同じく有意な差が認められ、各々のアンモニア態窒素の増加量は日当たりそれぞれ 0.072、0.065 mg/l であった。(図 6-13 参照)

硝酸態窒素を河川水 A で検定すると、 $t_0 (4.17) > t (2.33)$ より有意水準 5% で有意であり、河川水 B の場合には $t_0 (5.03) > t (2.35)$ より有意水準 5% で同じく有意である。この時の河川水 A と B における増加速度は日当たり各々 0.12、0.19 mg/l となり、アンモニア態窒素の場合の約 2 倍である。(図 6-14 参照)

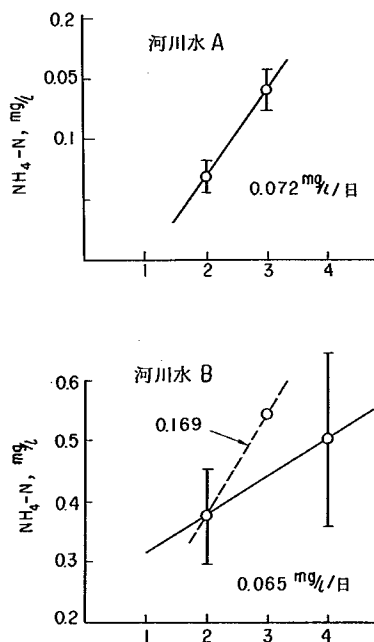


図 6-13 アンモニア態窒素の経日変化

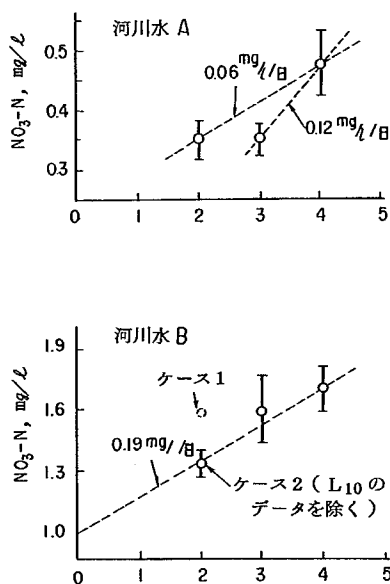


図 6-14 硝酸態窒素の経日変化

検出感度と測定値の関係

各機関の検水 10 ml 当りの感度 (Abs/μg) を求めるために検量線の勾配の逆数を算出した。NO₃-N の感度は $2.5 \sim 5.0 \times 10^{-2}$ Abs/μg の範囲で平均 3.4×10^{-2} Abs/μg であった。感度が良いと検量線の勾配は大きくなり、精度も良くなるが、直線性の範囲が狭くなるという欠点が生じる。図 6-15 に感度と直線性が認められる範囲の上限値との関係を示した。

直線性にある範囲は吸光度で約 0.2~0.3 Abs であり濃度換算すると 6~9 μg/10 ml である。感度の違いによる測定結果への影響は直接的には考えられない。図 6-16 は感度と測定結果の相関を示したもので、河川水 A のデータから両者の相関係数は $r_A = 0.1925$ 、河川水 B では $r_B = 0.3055$ と低い相関になった。

分析所の特徴

河川水 A、B の結果から高い値を検出するところ、低い値を検出するところと分析所による傾向があるようで、Spearman の順位相関係数 (Rank Correlation coefficient) を算出し検定を行なってみる。河川水 A の測定結果 (x_i) を小さい順に並べ、それぞれのデータに対応する河川水 B の結果の順位を図 6-17 のように配列し (y_i)、その差である $d_i (=x_i - y_i)$ を求める。但し、同順位の場合は平均値とし、 i は順位を示すので整数である。順位相関係数 r_s を算出し、“両者 (x_i, y_i) は独立変数である”との仮説を検定する。

$$r_s = 1 - 6 \frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - y_i)^2}{n(n^2 - 1)} = 0.682$$

$n = 10$ のときの r の 5% 棄却値 (片側検定) は、

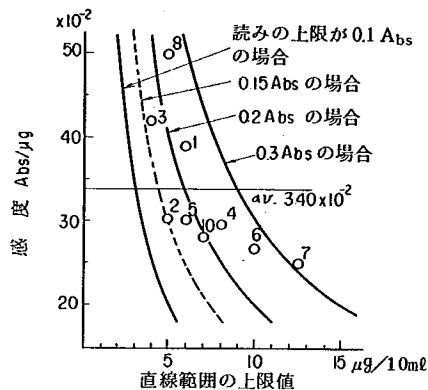


図 6-15 感度と直線性の関係

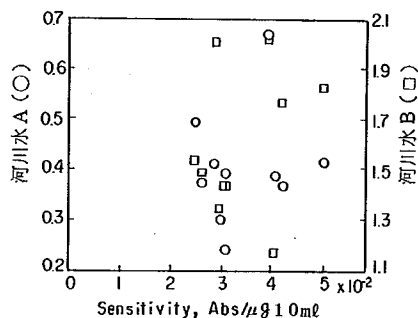


図 6-16 感度と測定結果の関数

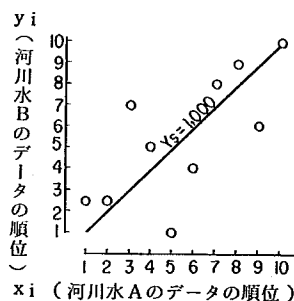


図 6-17 順位相関図

0.564 であるので $r_s(0.682) > 0.564$ から 5% で有意である。すなわち，“独立している”との仮説が否定され，順位相関が認められる結果となった。

なお，合成試料の分析精度を検討した結果，保存期間の違いによる試料の変化は認められなかった。その他，試料の保存条件（水温，明暗状態等）反応条件（温度），器具のバラツキなど誤差要因は多いが，資料不足のため検討できなかった。また，共同分析での Blank 値を表 6 - 5 に載せた。

意見（合成試料）

1. $\text{NH}_4\text{-N}$ ， Org-N について

- CuSO_4 の量により Blank 値が異なり， CuSO_4 を用いない方が Blank 値は小さい様である。（東北）
- 蒸留水はイオン交換 → 蒸留したものをさらに再蒸留して使用している。（東北）
- 検量線の濃度範囲が低いので検量線がバラツキたと思われる。濃度範囲を約 10 倍にすれば良い結果になるとと思われる。（中部）
- 試験法に対する経験年数がないこともバラツキの原因と考えられる。（中部）
- N 関係は日数がたりないと思われる。（中部）
- Blank 値を小さくするための具体的方法をリンと同様示してほしい。（中部）
- 洗浄方法を dil-HCl 中に浸漬した場合，Blank の吸光度は 0.040 ~ 0.100 程度であった。しかし，使用前に hot な dil-HCl で洗浄すれば吸光度は 0.003 ~ 0.008 まで下げることができた。（近畿）
- インドフェノール青法の検量線は吸光度 0.4 以上になると直線性がなくなる。（近畿）
- $\text{NH}_4\text{-N}$ の発色にネスラー試薬を用いる方法（ルーチン法）で，Sample 20 ml にロッシェル塩 2 ml を加えたのち 30 ml にメスアップし発色させたら黄味がかった濁りを生じた。実施要領に従った蒸留液に同様の操作をした場合でも結果は同じであった。（中国）
- Blank が高いのは，空気による汚染，器具の洗浄（イオン交換水による）不足などによるとと思われる。（九州）

2. $\text{NO}_3\text{-N}$ について

- 0.1 ppm 以下で検量線にバラツキがある。（東北）
- 吸光度 0.3 以上になると直線性がなくなる。（近畿）
- 温度の設定がむずかしく，再現性が悪かった。（九州）

3. orth-P, total-Pについて

- 0.1 ppm以下で検量線にバラツキがある。(東北)
- 混合試薬の作り方は「添加毎に混合する」とすべきではないか。(近畿)
- 過硫酸分解は硫酸 — 硝酸分解より15%程度低い値となった。分解率を考えると、過塩素酸等の分解法も加えて検討したらおもしろいのではないか。(近畿)
- 低濃度のサンプルでは、セル幅を大きくすると誤差が小さくなるのではないか。(九州)

水質共同分析に関する意見 (河川水試料)

北海道

1. 今後の試験について、一部の項目でよいから細部まで操作を統一して実施してはどうか。(例えば使用器具の種類、大きさ、形、平行実験の回数ならびに分析中のタイムスケジュール等)
2. $\text{NO}_3\text{-N}$ の分析で最後に定容にすることは不要と思う。理由としては、
 - (1) 試験管全体を覆うように温浴器に蓋をつければ蒸発量は極めて少ない、あるいは均一であると思われる。実際にメスアップの際に追加した水量は3.4~3.7 mlの間で、 ± 0.15 ml即ち $\pm 0.6\%$ 以内に納まっている。(試験管からメスフラスコへ移すときの残留量が全く均一とは考えられないので、この測定自体にも誤差がある。)
 - (2) 加熱に使用した試験管内でメスアップできれば良いが、正確な容量目盛のある試験管を手に入れることは困難と思われるし、たとえ入手できても管径の大きさによる誤差を考えれば正確は期し難い。又、加える水量が異なれば温度上昇もまちまちになる。
 - (3) 余分な操作を入れることによって時間のロスも増え、誤差増大のおそれがある。
3. ブランク値について

前処理を含む分析($\text{NH}_4\text{-N}$, Org-N , T-P , etc.)はブランク値の意味は比較的明確で、溶媒を前処理することによって増えた測定値という意味で濃度で表現できるが、試料と同一の操作を経なければ検量線を作成出来ないもの($\text{NO}_3\text{-N}$, orth-P など)では、

- (1) 濃度0の標準液の溶媒に対する吸光度で表示する。
- (2) 検量線を作成してこれが0を切る時の吸光度で表示する。
- (3) この検量線で濃度0のとき、吸光度が0であると仮定して(1)の吸光度を濃度に換算する。
- (4) (3)と同じ条件で(2)の吸光度値を濃度に換算する。

などが考えられるが、もし統一された表示法があれば教示願いたい。

4. 吸光度0.3以下のところで測定するというのは、検量線の直線性を重視してのことと思うが、

検量線は必ずしも直線である必要はない。（もし直線と考えれば0と、その地1点だけ測定すれば良い。）また、0.3以下でも必ずしも直線であるとは限らない。（測定誤差範囲内で直線と考えて差支えないという場合が多いであろう。）かなり曲っていても部分的に区切れば2次曲線のあてはめで計算することも出来るし、グラフを書いて求めても大きな誤差とはならないと考えられる。希釈によって試料濃度を求めるとき、誤差が拡大されることも考慮すべきである。

5. SSの測定について、B試料の塩分が高いことをうっかりしていたため、また、ろ過速度が比較的小さかったこともあって洗浄が充分でなかった。測定後再度洗浄して測定した結果は次のとおりであった。

Sample B (SS)

	n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	av	σ	CV
報 告 値	62.5	77.4	64.9	64.9	59.8	65.9	6.76	10.3 %
2回目測定値	57.5	65.5	55.4	59.4	55.7	58.7	4.12	7.0 %

平均1.4 mg がろ紙に残っていたことになる。（SS 濃度 7 ppmに相当）

6. 分析担当者の経験の程度については、経験の意味があいまいで記入できなかった。化学分析の経験年数、水質分析の経験年数、当該項目分析の経験年数、当該項目の処理検体数など適当な基準を統一しないと記入しにくいのではないかと。
7. NO₃-Nの測定について分析者の都合によりB試料について希釈再測定の時間がとれず、吸光度0.6付近で測定を実施した。
8. 分析結果等について送付されたものを、分析所名を消してNO₃-Nを付すなどして処置したのち、全分析所の測定結果をまとめて各分析所に返送願いたい。他の分析所の生データと比較することも意義があるのではないかと思います。

東 北

1. NO₃-Nの場合、同濃度でもバラツキが大きく再現性が悪い。特に低濃度の場合これが著しいように思う。これは操作に加える硫酸の比重が大きく、溶液が流動的で吸光度測定中に光が散乱することが原因ではないか。又、上水試験方法の場合、検出限界が0.05 ppm程度であるが、試験した結果0.05 ppmではほとんど発色しないように見え、0.1 ppmでも発色が弱く、特に濃縮しない時は0.1 ppm程度が検出限界ではないか。
2. SSのバラツキが出たのは1回ごとの攪拌の差が出たのではないかと。

北 陸

1. $\text{NH}_4\text{-N}$ について

- ① 検量線の直線性は 0.5 (Abs) になってもある。
- ② 検量線を求める場合、現在指定されている範囲では 0.1 (mg/ℓ) までの間で求めることになっているが、この範囲では非常にバラツキが大きく 1 オータ高い値で求めるべきではないだろうか。

2. Org-N について

- ① 実試料 B において、サンプルを 500 ml とった場合、指定法では完全に分解できなかったように思う。
- ② 触媒に他のものを使用すべきではないか。

九 州

Org-N について

B 試料 500 ml を濃縮していると、突沸するため分解できなかった。50 ml で再試験した時に CuSO_4 を入れてからサンドバスで 2 時間以上加熱したら、硫酸白煙は発生したが、内容物は淡緑色であった。分析値のバラツキが大きいのはこの分解が不十分なためだと思われるが、完全に分解するにはかなりの時間（20 時間）がかかると思われます。

表 6-1 栄養塩類の分析項目と実施内容

分析項目	試料名	濃度レベル (mg/l)	試料の調製試薬	分析方法	分析期間	担当機関
NH ₄ -N Org-N	NK-1	0.05 [*] , 0.5 ^{**}	NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ SO ₄	上水試験方法 (上水+下水) 試験方法	昭和52年 7月12日~14日	土木研究所
	NK-2	0.1 [*] , 2 ^{**}	C ₆ H ₅ CH ₂ SC(NH)NH ₂ ·HCl			
	NK-3	0.5 [*] , 4 ^{**}	NH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH			
NO ₃ -N NO ₃ -N	NN-1	0.1	KNO ₃ , NaNO ₃	上水試験方法	同 上	同 上
	NN-2	0.7				
	NN-3	1.5				
ort-P	PO-1	0.03	KH ₂ PO ₄ , K ₂ HPO ₄	EPA 試験方法	同 上	同 上
	PO-2	0.1				
	PO-3	0.5				
T-P	PT-1	0.03	(NaPO ₃) ₆ , Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₇ P·H ₂ O	EPA 試験方法	同 上	同 上
	PT-2	0.1				
	PT-3	0.5				

表 6-2 河川水試料作成用の原水水質 (mg/l)

	pH	NO ₂ -N	NO ₃ -N	SS	DO	BOD	COD	Cl	水温(℃)
試料 A	7.1	0.02	0.470	0.6	9.7	0.5	1.5	5.1	17.2
試料 B	7.8	0.46	0.679	2.6	3.4	1.3	1.3	1.2×10 ⁴	20.3

表 6-3 窒素，リンおよび SS の分析精度

測定項目	試	料	調整値	推定値	変動係数	回収率	$t_{0.975,(N-1)} \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}}$
			$\mu, \text{mg/l}$	$\bar{x} \pm t_{0.975,(N-1)} \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}}$	$CV \sigma_x \%$	$\%$	$\bar{x}, \%$
アンモニア 態 窒 素	合成試料	NK-1	0.032	0.050 ± 0.017	27.8	152.3	34.0
	"	NK-2	0.158	0.128 ± 0.048	30.4	81.0	37.5
	"	NK-3	0.475	0.439 ± 0.101	18.4	92.4	23.0
	河川水試料	A		0.1007 ± 0.0978	78.2		97.1
	"	A*					
	"	B		0.5256 ± 0.4075	62.4		77.5
"	B*						
硝酸態窒素	合成試料	NN-1	0.152	0.148 ± 0.043	23.1	97.4	29.1
	"	NN-2	0.506	0.545 ± 0.061	9.0	107.7	11.2
	"	NN-3	1.52	1.44 ± 0.28	15.8	94.9	19.4
	河川水試料	A		0.4016 ± 0.1359	27.2		33.8
	"	A*					
	"	B		1.594 ± 0.353	17.8		22.1
"	B*						
有機態窒素	合成試料	NK-1	0.492	0.437 ± 0.106	19.5	88.8	24.3
	"	NK-2	1.97	1.61 ± 0.43	21.6	81.7	26.7
	"	NK-3	4.43	3.72 ± 0.96	20.7	84.0	25.8
	河川水試料	A		0.2842 ± 0.1278	36.2		45.0
	"	A*					
	"	B		10.41 ± 3.038	23.8		29.6
"	B*						
オルトリン	合成試料	PO-1	0.0204	0.0220 ± 0.004	15.9	107.8	18.2
	"	PO-2	0.164	0.166 ± 0.007	3.3	101.2	4.2
	"	PO-3	0.408	0.412 ± 0.011	2.2	101.0	2.7
	河川水試料	A		0.030 ± 0.012	31.8		4.0
	"	A*					
	"	B		0.329 ± 0.108	26.3		32.8
"	B*						
総 リ ン	合成試料	PT-1	0.0234	0.024 ± 0.006	19.6	102.6	25.0
	"	PT-2	0.176	0.157 ± 0.017	7.7	99.4	10.8
	"	PT-3	0.467	0.448 ± 0.034	6.1	95.9	7.6
	河川水試料	A		0.0638 ± 0.0042	52.0		6.6
	"	A*					
	"	B		1.180 ± 0.248	16.9		21.0
"	B*						
浮遊物質	河川水試料	A		8.26 ± 2.41	23.5		29.2
		A*		+			
		B		70.4 ± 21.0	24.0		29.8
		B*					

表 6-4 分析所内の分析精度

分析項目	試料名	CV-1	CV-2	CV-3	CV-4	CV-5	CV-6	CV-7	CV-8	CV-9	CV-10	CV
NH ₄ -N	A	4.4	9.3	9.1	15.0	7.8	12.3	18.9	13.6	12.0	16.3	11.9
NO ₃ -	B	3.2	15.3	19.4	25.4	1.8	41.3	3.5	23.7	6.2	5.5	14.5
NO ₃ -N	A	2.0	10.7	0.9	10.2	3.5	12.0	8.3	1.8	0.0	3.1	5.3
"	B	1.5	5.2	1.9	6.4	5.5	9.8	3.4	0.4	5.0	4.4	4.4
Org-N	A	4.2	8.9	4.0	1.6	12.0	1.4	15.2	8.9	16.0	7.5	8.0
"	B	25.5	2.0	4.9	3.0	3.6	14.5	9.9	2.8	5.5	1.6	7.4
ortho-P (D-O-P)**	A	1.2	3.8	(4.6 7.5)	12.4	(2.2 2.3)	(2.0 4.6)	(0.0 5.9)	(3.4 0.0)	(3.4 22.6)	3.0	3.6
"	B	0.7	1.9	(2.0 0.8)	1.9	(0.4 0.1)	(0.9 0.9)	(57.8* 0.8)	(2.1 0.4)	(2.1 2.3)	2.3	1.6
T-P	A	2.8	41.0*	4.8	5.9	2.7	4.7	5.1	1.2	3.9	3.4	3.8
"	B	0.6	7.9	9.5	5.9	0.6	3.3	1.8	0.9	1.1	12.2	4.4
SS	A	17.6	10.9	22.3	5.3	1.3	47.1*	12.7	8.3	9.8	17.3	11.7
"	B	27.5	9.8	4.3	9.8	3.0	9.6	12.7	9.4	3.2	22.8	11.2

* 異常値として除外

** 溶解性オルトリン-0.45 μm フィルターろ過液

表 6-5 窒素，リン測定における Blank 値

分析所	NH ₄ -N			NO ₃ -N			Org-N			orth-P			total-P		
	NK1	NK2	NK3	NN1	NN2	NN3	NK1	NK2	NK3	PO1	PO2	PO3	PT1	PT2	PT3
1	0.012 ³	0.028	0.029 ⁵	0.014	0.010	0.014	0.201	0.266	0.373	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
2	0.014	0.125	0.186	0.050	0.050	0.000	0.015	0.55	0.64	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
3	(3) 0.036			(3) 0.031			(3) 0.241			(3) 0.000			(3) 0.004		
4	(2) 0.344						(2) 0.419						0.007		
5	(1) 0.024	(1) 0.020	(1) 0.079	(1) 0.0	(1) 0.0	(1) 0.0	(1) 0.177	(1) 0.54	(1) 0.18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	(1) 0.001	(1) 0.002	(1) 0.000	0.000	0.000	0.000	(1) 0.122	(1) 0.512	(1) 1.02	(1) 0.000			(3) 0.000		
7	(2) 0.1以上			(1) 0.115			(2) >0.1			(1) 0			(1) 0		
8	(1) 0.172	(1) 0.206	(1) 0.182	(2) 0.013	(2) 0.014	(2) 0.014	(1) 0.450	(1) 0.914	(1) 0.873	(1) 0.044	(1) 0.044	(1) 0.044	(1) 0.049	(1) 0.049	(1) 0.049
9	(3) 0.010			(3) 0.01	() 0.01		(3) 0.01			(3) 0.005			(3) 0.01		
10	(3) 0.123			(2) 0.023			(3) 0.170			(2) 0.001			(2) 0.012		
	0.000 0.344			0.000 0.115			0.01 1.02			0.000 0.044			0.000 0.049		

()内は繰り返し回数

NO₃-N

検水
← A) 2ml
混和
← B) 10ml
混和
冷却(流水で)
冷蔵庫で10分間冷却
20℃一定(恒温槽)
← C) 0.5ml
混和
加熱(水浴中で20分間)
20℃(恒温槽)
測定

セル幅 10mm
波長 415nm

試薬

- A) NaCl : 30 g/100ml 水
B) H₂SO₄ : 水 125ml
+ H₂SO₄ 500ml
C) ブルシンスルファニル酸 sol

NH₄-NとOrg-N

検水: 250ml を 1ℓ 蒸留フラスコにとる

リン酸緩衝液 25ml

KH₂PO₄ 14.3 g +
K₂HPO₄ · 3H₂O 90.13 g
を水に溶かし 1ℓ とする。

直接蒸留

NH₄-N

残留物 (Org-N)

飽和ホウ酸 20ml に
約 180ml を留取する

20ml 試験管
(Nとして 0.1 ~
1.0 μg)

← フェノールニトロブ
ルジドナトリウム
5ml

混和
25~30℃ 1時間

測定
セル幅 10mm
波長 640nm

500ml ビーカーに入れる
← conc-H₂SO₄ 20ml

約 50ml まで濃縮する

500ml ケルダールフラスコ

← CuSO₄ 2g

白煙が出るまで加熱する

冷却

← 水 100ml で洗い出す

蒸留フラスコに移す

← 水を加えて 500ml と
する

← 10N-NaOH 90ml

直接蒸留

飽和ホウ酸 20ml に

約 180ml を留取する

← 定容 200ml

ort-P

検水: 50ml

(Pとして 0.01 ~
0.5 mg/l)

← フェノールフタレイン 1 滴を
加えピンク色 (pH 9) にする

← 強酸溶液で消す
(1~2滴で消える。入れすぎ
ないこと。)

← 混合試薬 8ml を加える

放置 (20分間)

測定

セル幅 10mm
波長 880nm

混合試薬 (100ml 当り)

5N-H₂SO₄ 50ml

酒石酸カリウムアンチモン 5ml
(1.3715g/500ml)

モリブデン酸アンモニウム 15ml
(20g/500ml)

0.1N アスコルビン酸 30ml
(1.76g/100ml)

以上の試薬を室温にし、上記の
順に混合すること。

T-P

検水: 50ml

← 強酸溶液 1ml

← 過硫酸アンモニウム
0.4g

加熱分解 (ホットプレート上で
約 10ml になるまで)

冷却 (放置)

← フェノールフタレイン 1 滴

← 1N-NaOH

中和

← 強酸溶液で色を消す
(1滴で充分)

50ml に定容

← 混合試薬 8ml を加える

放置 (20分間)

測定

セル幅 10mm
波長 880nm

SS

検水: 200ml

(GFPの処理)

GFP

← 水洗い

乾燥 (105~110℃, 2時間)

秤量

ろ過

ろ液

← GFPをろ過器から取り
はずし時計皿に移す

乾燥 (105~110℃, 2時間)

放冷 (デシケーター使用)

秤量

セル幅 10mm
波長 880nm

GFPの種類
(約 1μmのもの)

Whatman GF/B (0.8μm)

ミリポア AP-25 (0.8μm)

東洋ろ紙 GA-200 (0.8μm)

図 6-1 窒素、リンおよび浮遊物質の分析操作フローシート (指定法)

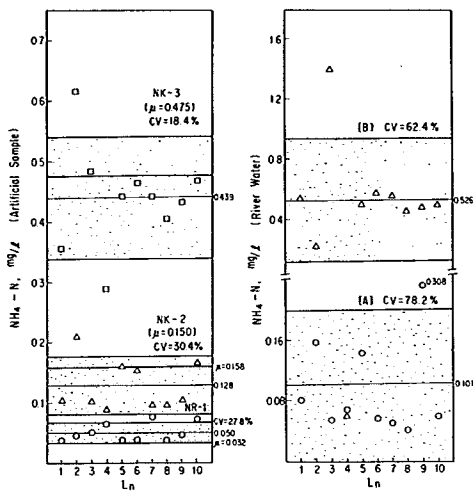


図 6-2 アンモニア態窒素の分析結果

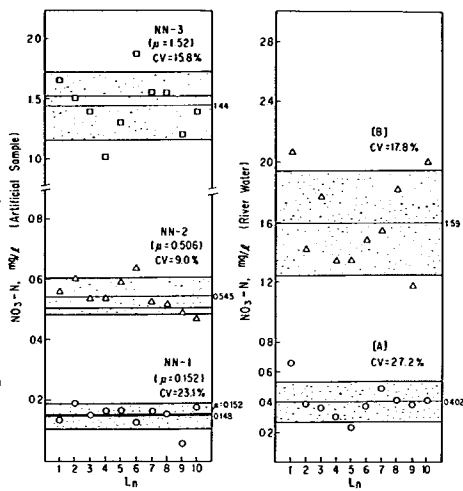


図 6-3 硝酸態窒素の分析結果

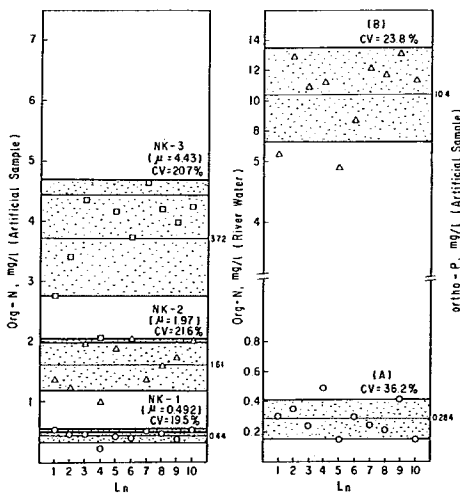


図 6-4 有機態窒素の分析結果

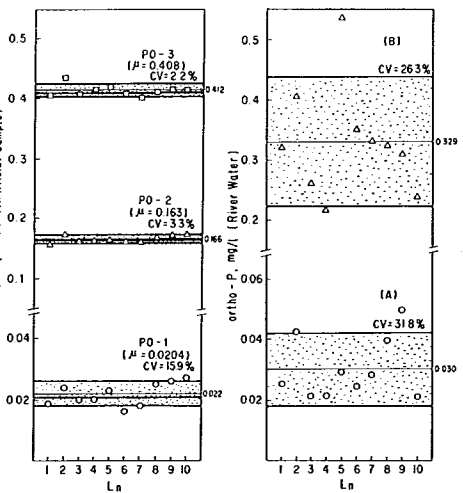


図 6-5 オルトリンの分析結果

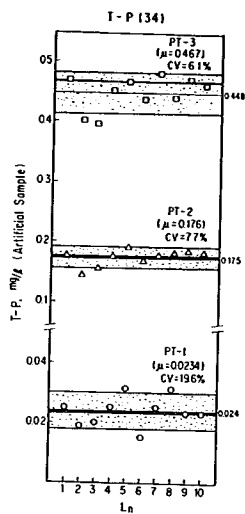


図6-6 総リンの分析結果

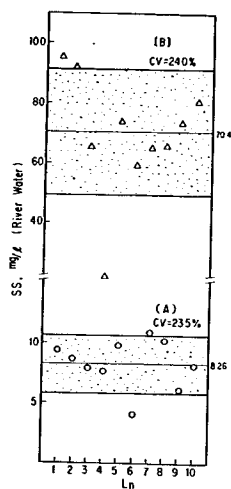
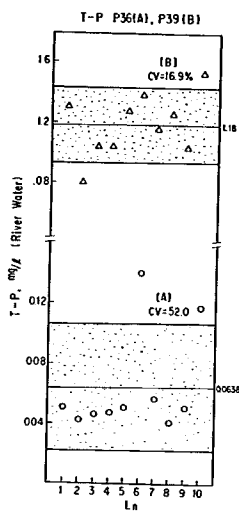


図6-7
浮遊物質の分析結果

6.4 栄養塩類の分析精度向上のための追加実験

分析精度が比較的悪く、しかも、今後ますますその測定検体数が増加するであろうと思われる $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 Org-N 、 T-P 、 SS の4項目について、昭和53年11月29日より再度共同分析を実施して、誤差要因の検討を行なった。

6.4.1 実施要領の改定について

合成試料および河川水試料を用いた栄養塩類の分析結果より、従来の実施要領で決めた分析操作中、不備な点を改めたので、変更した点を中心に述べることにする。

① $\text{NH}_4\text{-N}$ と Org-N の測定について

$\text{NH}_4\text{-N}$ の蒸留が完全に行なわれるように留出速度を $6\sim 10\text{ml}/\text{min}$ になるよう厳守し、個々に留出速度を調べることにする。又、 Org-N の分析では有機性窒素を $\text{NH}_4\text{-N}$ に完全に酸化分解することが重要である。このため、最低必要な酸化分解時間を決めるため実際河川水を用いて予備調査を行なった結果、図6-18のように、白煙が出始めてから少なくとも40分以上加熱すれば良いことがわかった。 Org-N の分析ではこの加熱分解時間の規定以外に、蒸留フラスコへの移しかえを充分にするため、1回当たり100mlの蒸留水で3回洗い出すことも規定した。

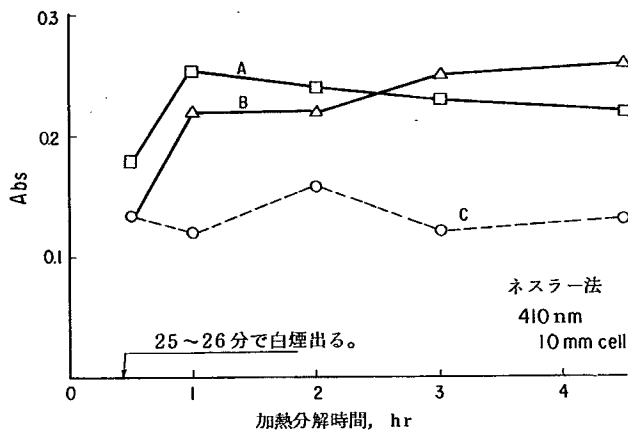


図6-18 加熱分解時間による Org-N の回収率の変化

② T-P の規定について

T-P を完全に酸化分解するためホットプレート上で約10mlになるまで加熱し、この時の消費時間も記録することにした。又、 SS 成分の影響を除くために、 $(1+10)\text{-HCl}$ で洗浄した50のろ紙を使用する。ろ過後、ろ紙中に残る試料も洗い出し、ろ液との含量を測定することにした。なお、リンの分析に使用するすべてのガラス器具は $(1+1)$ の熱塩酸で洗い、充分に蒸留水ですすいだものを使用することにした。

③ SS の測定について

SS は分析精度の悪い項目の一つで、特に試料濃度が均一分取されないことが大きな原因

と考えられる。このため、検水量は10回転倒攪拌を行なって分取し、分析精度を高める手段としてろ紙を500 mlの蒸留水を用いて十分に洗浄すること。乾燥・放冷・秤量に費いやした経過時間を測定することなどを規定した。なお、分析所への配送試料自体の均一性も問題となるので、分取（約3.5 ℓ）の順序と、配送された全量を測定することによって検討できるようにした。すなわち、各分析所の原水中に含まれる全SS量（mg）を全容量（ℓ）で割った平均濃度を算出することにより、分取順序との関係を明らかにするものである。

④ 試料の調整および分配方法

(1) N, Pの調整

高濃度および低濃度の河川水それぞれ100 ℓを混合用タンクに入れ無処理のまま約1時間攪拌し、タンクの下部に取り付けてある3カ所の蛇口より4回に分けて角型ポリビン（1 ℓ用）に分取し、T-P用試料とした。

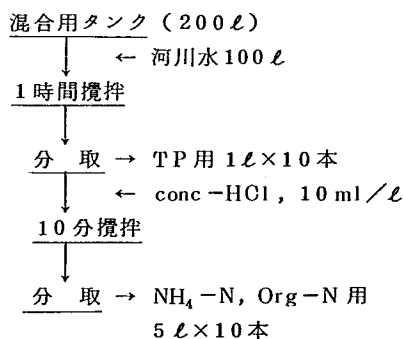
その後、残りの河川水に conc-HCl を河川水1 ℓ当り10 mlの割合で添加し、約10分後T-Pと同様に角型ポリビン（5 ℓ用）に分取し、NH₄-N と Org-N 用試料とした。

(2) SSの調整

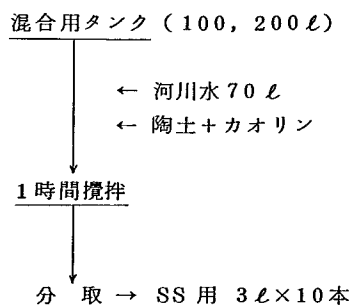
木曽川上流起地点で採水した河川水70 ℓを混合用タンクに入れ攪拌し、想定濃度になるよう陶土とカオリンを添加し、約1時間の攪拌後タンク下部に取付けた2カ所の蛇口より、2本ずつ5回にわたり円型ポリビン（3 ℓ用）に分取した。この時の想定濃度は次のとおりである。

S.1試料	13 mg/ℓ
S.2試料	23 mg/ℓ
S.3試料	53 mg/ℓ

N, P 試料調整フロー



SS 試料調整フロー



(3) 分配方法

各分析所に配る試料を均一にするため混合用タンク内の試料水を完全に混合し同時に分取することが必要である。しかしながら、実施に当っては必ずしも理想的な条件にはならなかった。混合用タンクからの分配の順序は次の様な形で実施した。

N, P の分配順序

1 回目 L₈, L₂, L₉

2 回目 L₅, L₆, L₃

3 回目 L₇, L₄, L₁

4 回目 L₁₀,

SS の分配順序

1 回目 L₈, L₂

2 回目 L₉, L₅

3 回目 L₆, L₃

4 回目 L₇, L₄

5 回目 L₁, L₁₀

(4) 試料水の水質

試料は低濃度用 (N, P, SS) と高濃度用 (N, P) の 2 種類を作成するために、木曽川起地点 (A 試料) と庄内川^{ミズキ}水分橋地点 (B 地点) で採水した。採水は SS 用が昭和 53 年 11 月 24 日, N, P 用が 11 月 27 日であり、同地点の水質を予じめ調査した結果は次のとおりである。

項	目	水温 ℃	気温 ℃	pH	DO	BOD	COD	SS	大腸 菌群 数	濁度	Cl	導電 率	TN	TP	備 考
A 試料	53.10.25	17.0	21.1	7.3	9.2	0.7	1.6	3.0	3.3×10^3	2	6.2	73	1.4	0.03	TN, T- P は 9/27 採水の データ
	53.11.24	10.6	13.5	7.3	10.4	—	2.0	—	—	—	—	69	—	—	
	53.11.27	10.5	12.0	7.3	10.3	—	1.8	—	—	5	14.2	75	—	—	
B 試料	53.11. 8	20.7	19.1	6.7	6.5	7.5	19.2	3.0	3.3×10^3	8	12.3	762	3.7	0.95	
	53.11.27	11.1	12.9	10.2	10.2	—	7.3	—	—	42	23.5	160	—	—	

6.4.2 共同分析結果について

① NH₄-N について

図 6-19 は河川水試料についての分析精度の結果を示した。今回の測定においては分析操作の変更はなく、NH₄-N の回収率を高めるため、留出速度を 6~10 ml/min となるよう厳密に決めた。

この結果、試料濃度は前回と異なるが、精度は約倍に向上したことがわかる。しかしながら、

インドフェノール法における検量線の範囲は通常 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/l}$ であり、中央値 0.5 mg/l に相当する試料の場合の分析精度が 27 % となり、まだ分析精度を向上させる余地を残している。各分析所の Blank 値を表 6-6 に示した。平均は、 0.042 mg/l 程度と比較的大きく、かつ分析所間のバラツキが大きいことから、使用する試薬の違い、実験室内の雰囲気の違いなど、外部から持込まれる要因が考えられる。

表 6-6 $\text{NH}_4\text{-N}$, Org-N の Blank 値
mg/l ()内は測定回数

	$\text{NH}_4\text{-N}$	Org-N
1	0.0256 (3)	0.289 (3)
2	0.032 (2)	0.193 (4)
3	0.015 (6)	0.185 (6)
4	0.0793 (3)	0.150 (3)
5	0.0638 (2)	0.178 (2)
6	0.0490 (3)	0.189 (3)
7	0.005 (6)	0.272 (6)
8	0.0783 (3)	0.221 (3)
9	0.026 (3)	0.057 (3)
10	0.0033 (3)	—
AV (除く)	0.0416 (CV=65.6%)	0.193 (CV=35.2%)

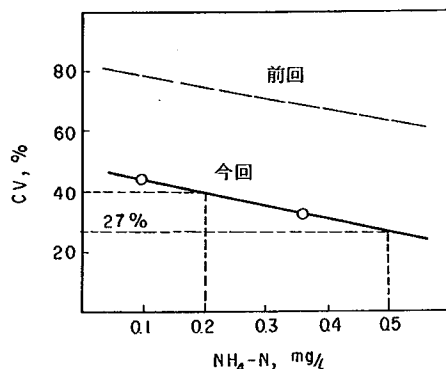


図 6-19 アンモニアの分析精度 (追加分)

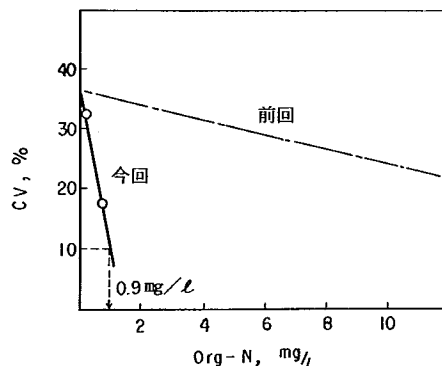
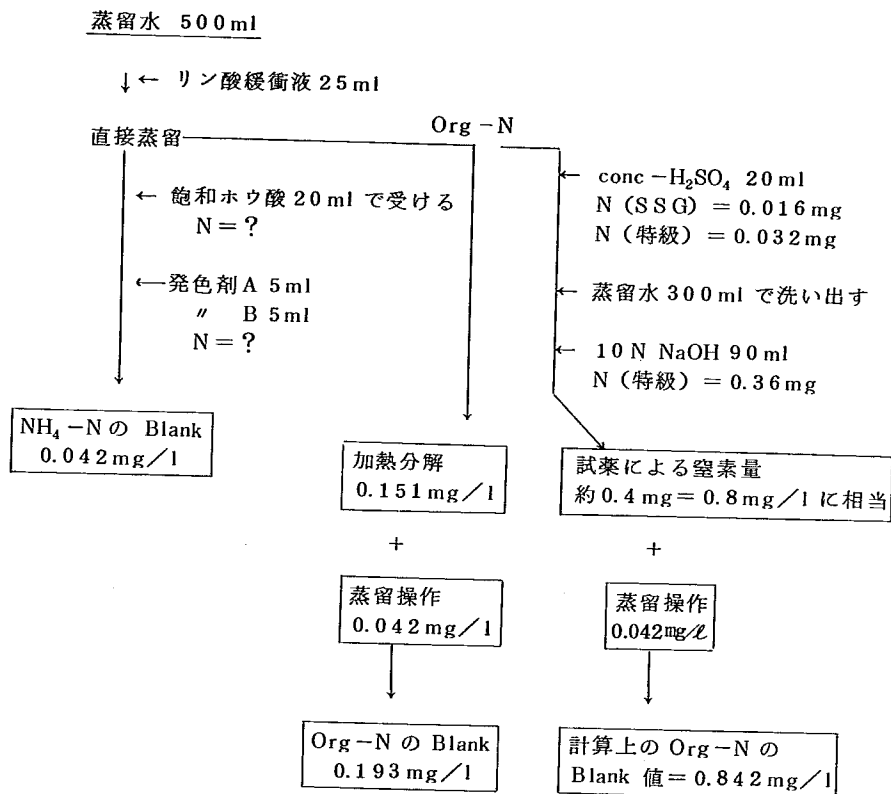


図 6-20 有機性窒素の分析精度 (追加分)

② Org-N について

図 6-20 は河川水試料についての分析精度の結果を示したものである。今回の測定においては、留出速度、洗浄液の量と回数および加熱分解時間を厳密に決めた。この結果、試料 A ($\bar{x} = 0.211 \text{ mg/l}$) の精度は 32.4 %, 試料 B ($\bar{x} = 0.749 \text{ mg/l}$) は 17.5 % と前回よりも良い結果となった。特に、濃度が 0.9 mg/l 以上であれば分析精度を 10 % 以下にすることが可能であるような結果となった。 Org-N の分析の場合、平均 Blank 値は 0.93 mg/l と $\text{NH}_4\text{-N}$ の場合の Blank 値より 4 倍近く高いので、とりわけ分析操作、試薬の選択が重要となる。

ここで、試薬からの窒素 (N) 混入量を試算すると次のようになる。



但し、各試薬中に含まれる窒素含有量は次の数値を採用した。

H₂SO₄ (SSG) : NO₃ = 0.1 ppm, NH₄ = 1 ppm, これより N = 0.8 ppm を採用する。

H₂SO₄ (特級) : NO₃ = 0.2 ppm, NH₄ = 2 ppm, これより N = 1.6 ppm を採用する。

NaOH (特級) : N < 0.001 % より最大値を仮定して、N = 10 mg/kg を採用する。

Org-N の分析における加熱分解操作中に持込まれる窒素分は (Org-N の Blank) - (NH₄-N の Blank) ÷ 0.15 mg/l である。conc-H₂SO₄ 20 ml を添加する際、SSG で約 0.02, 特級の試薬では 0.03 mg が混入する。濃度換算するとそれぞれ 0.04, 0.06 mg/l に相当し、この分を差引くと残りの窒素分は 0.11, 0.09 mg/l となる。Org-N を分解した酸性液をアルカリ性にするために用いる NaOH の窒素含有量を逆算すると、約 0.00014 % 程度ということになる。特級 NaOH の薬品標示表では窒素化合物 (asN) として 0.001 % 以下としているので、最大 0.001 % のものを使ったとすれば、Blank 値は 0.84 mg/l にもなることが予想さ

れる。そして、今回の場合は 1 桁高い純度の NaOH を使ったことになる。しかしながら、NaOH 中の窒素含有量が高く、使用量が多いことを考えると、Blank 値を低下させるためには NaOH 中の窒素含有量の少ないものを選び、かつ NaOH 溶液の保存中に $\text{NH}_4\text{-N}$ が溶け込まないように完全な密封が必要である。

③ T-P について

図 6-21 は河川水試料についての T-P の分析精度の結果を示したものである。今回の測定をみるとかなり良い精度で測定され、かつ、測定時に用いるセルを 50 mm 幅にすればいずれの試料も CV が 10 % 以下で測定することができた。この結果から試料の加熱分解を充分にすると共に、ろ過の際に使用するろ紙も他の器具類と同様、塩酸で洗浄し、検水以外から持込まれるコンタミを極力防ぐことが重要であるといえる。

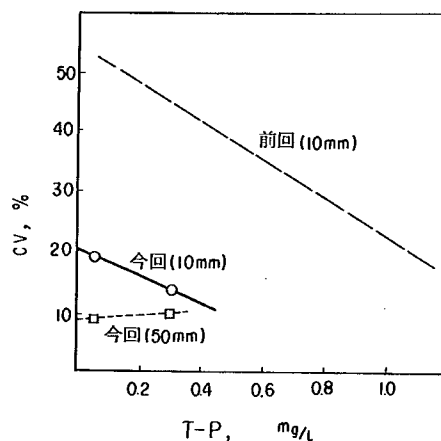


図 6-21 総リンの分析精度 (追加分)

④ SS について

図 6-22 は中部技術事務所で分配された試料の濃度を分配した順序との関係でみたものである。SS 濃度は沈降性の高いもの程最後までポリビンに残る可能性があるので一般に分取の初めより後の方が SS 濃度は高くなると考えられる。その為、同図の SS 濃度はポリビン内の全 SS 重量を全容積で割ったいわゆる期待値 μ である。この結果によると試料 1 と 2 はかなり均一に分配されたことがわかるが、試料 3 はかなりのバラツキが生じた。また、同じ分配の順序であっても、2 カ所の蛇口の流量が異なり、流量の大きい方が SS 濃度が高くなった。

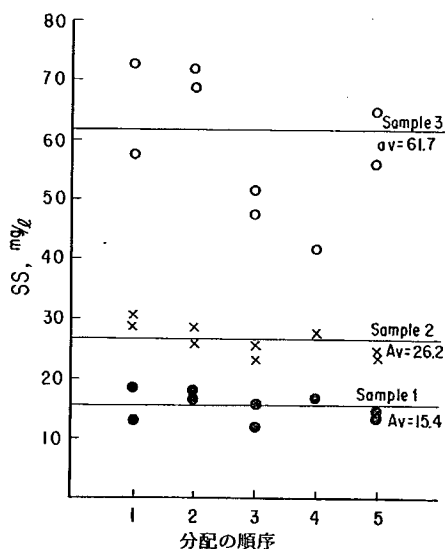
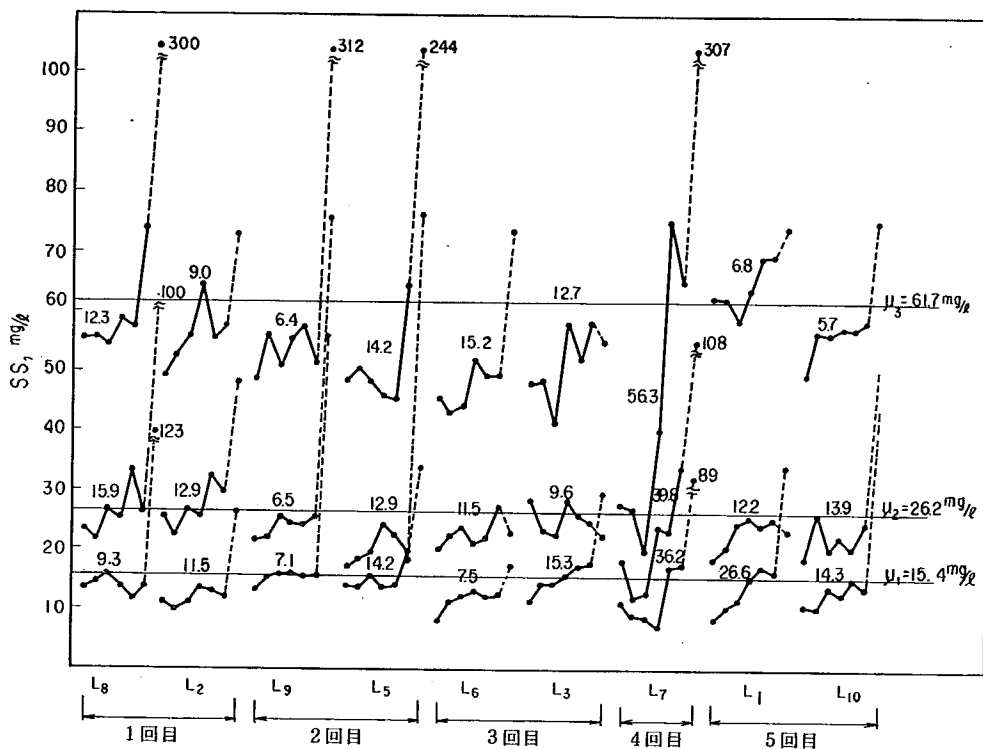


図 6-22 SS 試料の分配効果

図 6-23 は、これらの試料を各分析所で分析した結果を示したもので、点は測定濃度を、実線は検水を 500 ml 分取した時の結果である。最後の破線はポリビンに残った試料の測定結



果で液量は少ないが、高濃度である場合が多いといえる。パターンのはほとんどは分取回数が増えるに従い濃度も上昇している。今回は転倒攪拌10回と規定し、混合が充分されるように配慮したため分析所内の精度は10%前後の良い結果となった。分析所 L_7 の測定値が大きな変動を示したのは転倒攪拌を行わず上下に5回程度振ったことにより混合不充分だったためである。

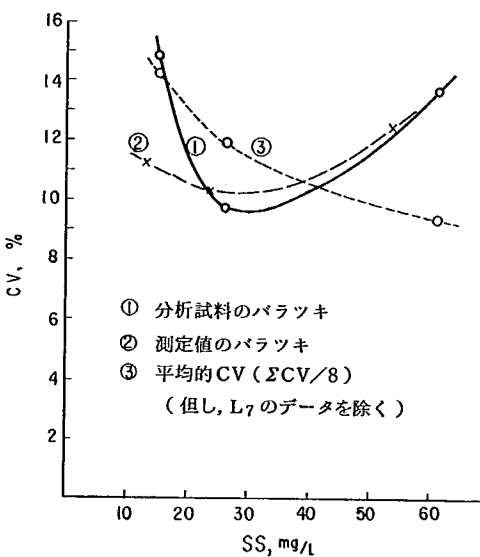


図 6-24 SS の分析精度 (追加分)

を示した。測定値のパラッキ程度をみると CV で 10～20 % の範囲であり、分配された試料の不均一さを考慮すれば、分析精度を 10 % 以下にすることは充分可能である。特に、今回の結果から、懸濁態の物質を測定する時は、充分混合するよう分取操作の規格化も必要である。

6.5 共同分析に対する意見

① $\text{NH}_4\text{-N}$ および Org-N の測定について

北 陸：当所では蒸留及び分解装置の関係から実サンプルのブランクは 1 検体とした。そこで、

$\text{NH}_4\text{-N}$ 、 Org-N のブランクについて別途試験した結果、次のようになった。

単位：Abs

	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	$\bar{x}$	R	σ_{n-1}	CV
$\text{NH}_4\text{-N(1)}^*$	0.009	0.012	0.015	0.011	0.012	0.012	0.0118	0.006	0.00194	16.4%
$\text{NH}_4\text{-N(2)}^{**}$	0.026	0.019	0.022	0.023	0.022	0.021	0.0222	0.007	0.00232	10.5%
Org-N	0.141	0.131	0.121	0.129	0.142	0.161	0.1375	0.040	0.01394	10.1%

* $\text{NH}_4\text{-N(1)}$ は、蒸留操作なし、発色操作のみの結果

** $\text{NH}_4\text{-N(2)}$ は、蒸留操作+発色操作の結果

$\text{NH}_4\text{-N(2)}$ と Org-N の結果は、検水(蒸留水) 500 ml を蒸留し、留出液 200 ml のうち 10 ml を分取し発色させたものである。使用したセル幅は 10 mm である。

このような結果から、検量線の最小濃度 0.01 mg/l ($0.2 \mu\text{g}$) は用いないこととし、 0.05 mg/l ($1 \mu\text{g}$) からの濃度範囲を用いた。定量限界も同様に 0.05 mg/l とした。

② T-P の測定について

北海道：T-P の測定においてはビベット内及び比色管の容量補正をしたため、吸光度値で 0.0001 まで表示した。各検量線のグラフは、測定吸光度で作成した検量線から濃度 0 を与える吸光度値を差引いてプロットした。

北 陸：A 試料は加熱分解操作後、懸濁物がありろ過操作を行なった。

中 部：B 試料については 2.5 倍希釈を行なった。

③ SS の測定について

北海道：ろ紙のブランクが 1 mg 以上であった。これは 2 ppm に相当し、補正が必要と思われる。何れの試料も最後に粒状物が残り、これはすべて最後のろ紙上に洗い出した。このため、最後のろ紙の残分が異常に大きい。したがって、このような粒状物質を含む試料の SS 測定は 1 本の採水ビンの全量を用いるようにすべきであろう。

北 陸：ろ紙が非常に悪く吸湿性が多い。又、サンプル調整に陶土、カオリンを添加しており、5 回振とうし分取する間に沈降してしまい、バラツキの原因となった。今後、SS の共同分析を実施する時は沈降速度の遅いものでやるようにしてほしい。

土 研：転倒 5 回での分取は、SS 試料が均一にならず、特に最後の残留分に高濃度のものが残った。通常の分析においても同様の結果となり、特に沈降性の高い物質が含まれる程その傾向は大である。試料ビンの平均 SS 濃度を求めるためには、均一となるような攪拌の工夫、または全量を使用するしか方法はないであろう。今回使用したろ紙のブランクは 0.18 mg と非常に小さく湿度の影響は小さかったといえる。

〔資料〕 窒素，リンの分析結果一覧表（追加分）

		1	2	3	4	5	Av.
NH ₄ -N 〔A〕	1	0.120	0.115	0.118	0.108	0.111	0.1144
	2	0.105	0.098	0.104	0.092	0.096	0.0990
	3	0.120	0.097	0.124	0.106	0.098	0.1090
	4	0.082	0.124	0.080	0.089	0.100	0.095
	5	0.124	0.147	0.150	0.128	0.158	0.1414
	6	0.088	0.132	0.071	0.090	0.104	0.0970
	7	0.100	0.088	0.096	0.080	0.100	0.0928
	8	0.049	0.045	0.044	0.049	0.051	0.0476
	9	0.184	0.160	0.152	0.160	0.168	0.1648
	10	0.0304	0.0232	0.0184	0.0140	0.020	0.0212
		$\sigma = 0.01411$	CV = 41.9	$\mu + \alpha = \bar{x} \pm 0.0175$			$\bar{x} = 0.0982$
NH ₄ -N 〔B〕	1	0.399	0.488	0.410	0.407	0.406	0.4220
	2	0.398	0.408	0.386	0.388	0.380	0.3920
	3	0.397	0.457	0.446	0.381	0.460	0.4282
	4	—	—	—	—	—	—
	5	0.425	0.431	0.411	0.434	0.447	0.4296
	6	0.428	0.413	0.380	0.416	0.192	0.3658
	7	0.304	0.296	0.264	0.288	0.312	0.2928
	8	0.334	0.330	0.337	0.328	0.333	0.3324
	9	0.464	0.476	0.475	0.476	0.468	0.4718
	10	0.0712	0.0688	0.1060	0.0980	0.0924	0.0873
		$\sigma = 0.11538$	CV = 32.2	$\mu + \alpha = \bar{x} \pm 0.1434$			$\bar{x} = 0.3580$
Org-N 〔A〕	1	0.285	0.289	0.353	0.320	0.294	0.3082
	2	0.228	0.266	0.226	0.244	0.220	0.2368
	3	0.146	0.139	0.080	0.095	0.235	0.1390
	4	0.328	0.325	0.280	0.318	0.314	0.3130
	5	0.123	0.129	0.136	0.110	0.122	0.1240
	6	0.080	0.136	0.100	0.061	0.200	0.1154
	7	0.264	0.232	0.176	0.240	0.200	0.2224
	8	0.173	0.167	0.155	0.174	0.163	0.1664
	9	0.224	0.228	0.228	0.232	0.248	0.2320
	10	0.2480	0.2220	0.2592	0.2680	0.2852	0.2565
		$\sigma = 0.06858$	CV = 32.4	$\mu + \alpha = \bar{x} \pm 0.0853$			$\bar{x} = 0.2114$
Org-N 〔B〕	1	0.561	0.549	0.557	0.549	0.573	0.5578
	2	1.000	0.968	0.970	0.886	0.798	0.9244
	3	0.696	0.724	0.802	0.702	0.860	0.7568
	4	0.710	0.713	0.740	0.753	0.700	0.7232
	5	0.827	0.790	0.868	0.762	0.664	0.7822
	6	0.545	0.552	0.528	0.449	0.853	0.5854
	7	0.700	0.600	0.640	0.540	0.620	0.6200
	8	0.895	0.931	0.895	0.935	0.953	0.9218
	9	0.648	1.248	0.616	0.800	0.944	0.8512
	10	0.7900	0.6800	0.7700	0.7700	0.8152	0.7650
		$\sigma = 0.13088$	CV = 17.5	$\mu + \alpha = \bar{x} \pm 0.1627$			$\bar{x} = 0.7488$

* L-4はBlank補正なし〔A〕,〔B〕は〔(補正值 $\times \frac{3}{10}$)-Blank値] $\times \frac{10}{3}$ でBlank補正を行なった。

		1	2	3	4	5	Av.
T - P	1	0.0536	0.0530	0.0552	0.0552	0.0530	0.0540
[A]	2	0.048	0.052	0.048	0.052	0.049	0.0498
Cell =	3	0.0597	0.0628	0.0612	0.0612	0.0644	0.0619
10mm	4	0.0577	0.0508	0.0526	0.0526	0.0543	0.0536
	5	0.049	0.051	0.049	0.047	0.051	0.0494
	6	0.0666	0.0666	0.0666	0.0666	0.0683	0.0669
	7	0.065	0.043	0.053	0.048	0.050	0.0518
	8	0.0542	0.0509	0.0504	0.0544	0.0513	0.0522
	9	0.063	0.056	0.063	0.056	0.056	0.0588
	10	0.074	0.095	0.084	0.095	0.081	0.0858
		$\sigma = 0.01113$	CV = 19.1	$\mu + \alpha = \bar{x} \pm 0.0138$			$\bar{x} = 0.0584$
T - P	1	0.0530	0.0516	0.0518	0.0540	0.0536	0.0528
[A]	2	0.052	0.050	0.048	0.049	0.049	0.0496
Cell =	3	0.0540	0.0549	0.0540	0.0546	0.0552	0.0545
50mm	4	0.0495	0.0528	0.0525	0.0539	0.0517	0.0521
	5	0.049	0.049	0.048	0.048	0.048	0.0484
	6	0.0637	0.0612	0.0612	0.0615	0.0633	0.0622
	7	0.080	0.048	0.053	0.056	0.057	0.0588
	8	0.0505	0.0491	0.0483	0.0537	0.0502	0.0504
	9	0.048	0.047	0.049	0.048	0.048	0.0480
	10	0.058	0.053	0.048	0.061	0.046	0.0532
		$\sigma = 0.00454$	CV = 8.6	$\mu + \alpha = \bar{x} \pm 0.0056$			$\bar{x} = 0.0529$
T - P	1	0.3161	0.3196	0.3195	0.3195	0.3195	0.3188
[B]	2	0.230	0.240	0.300	0.310	0.290	0.274
Cell =	3	0.308	0.320	0.314	0.297	0.331	0.314
10mm	4	0.286	0.303	0.320	0.269	0.320	0.2996
	5	0.291	0.295	0.300	0.295	0.300	0.2964
	6	0.3332	0.3290	0.3467	0.3332	0.3332	0.3357
	7	0.186	0.190	0.206	0.230	0.260	0.2144
	8	0.319	0.330	0.319	0.323	0.322	0.3226
	9	0.252	0.293	0.252	0.252	0.293	0.2684
	10	0.316	0.367	0.316	0.363	0.442	0.3608
		$\sigma = 0.04088$	CV = 13.6	$\mu + \alpha = \bar{x} \pm 0.0508$			$\bar{x} = 0.3005$
T - P	1	0.3313	0.3389	0.3389	0.3389	0.3372	0.3370
[B]	2	0.230	0.225	0.288	0.298	0.280	0.2642
Cell =	3	—	—	—	—	—	—
50mm	4	0.308	0.249	0.271	0.308	0.308	0.2888
	5	0.288	0.290	0.299	0.293	0.299	0.2938
	6	0.3150	0.3205	0.3437	0.3437	0.3222	0.3290
	7	0.214	0.206	0.226	0.246	0.286	0.2356
	8	0.309	0.313	0.311	0.311	0.310	0.3108
	9	0.279	0.296	0.288	0.296	0.288	0.2894
	10	0.261	0.305	0.263	0.306	0.376	0.2932
		$\sigma = 0.02925$	CV = 10.0	$\mu + \alpha = \bar{x} \pm 0.0364$			$\bar{x} = 0.2935$

7. 有害物質の分析精度

7.1 測定方法と保存処理についての検討

水質部会では53年度の分析項目として、環境基準値が定められている砒素（As）、シアン（CN）、六価クロム（Cr⁶⁺）の有害物質について実施することを決めた。測定方法は表7-1のように公害対策基本法第9条の“公共用水域の水質測定方法”に準拠することにした。しかし、シアンの測定法については公定法のチオシアン第二水銀法の感度が低すぎるため、JIS K0102のピリジン・ピラゾロンを採用することにした。さらに各測定方法の細部と保存処理の効果について担当地建である近畿技術事務所と土木研究所とが検討した。以下、検討結果について述べる。

1) 砒素の測定について

砒素の測定には JIS K0102, 48.2 に記載されている ジエチルジチオカルバミン酸銀法を採用した。原理は砒素を水酸化第二鉄と共沈させた後、塩酸で砒酸（H₃AsO₄）として溶解させ、KI と SnCl₂ で還元して亜砒酸（H₃AsO₃）とし、砂粒状亜鉛でさらに砒化水素（AsH₃）まで還元する。発生した砒化水素をピリジン溶液中でジエチルジチオカルバミン酸銀と反応させ、可溶性の赤紫色錯化合物を生成させて吸光度（波長 530 nm）を測定する方法である。この方法で注意する点は次の通りである。

- ① As を完全に As^V まで酸化すること。(As^V は As^{III} より Fe と共沈し易い)。
- ② Fe との共沈反応は pH 9～10 近くでゆっくりと行ない回収率を上げること。

表 7-1 有害物質の基準値と測定方法

項 目	基 準 値*	右欄の測定法による検出限界値	“公共用水域の水質測定方法”	
砒 素 (As)	0.05 ppm以下	0.002 (0.02)	JIS K0102 48.2	ジエチルジチオカルバミン酸銀法 原子吸光光度法（還元気化）
シ ア ン (CN)	検出されないこと	0.1 (0.01)	JIS K0102 ^{29.1.2} / _{29.3} JIS K0102 ^{29.1.2} / _{29.2}	チオシアン第二水銀法 ピリジン・ピラゾロン法
六 価 ク ロ ム (Cr ⁶⁺)	0.05 ppm以下	0.05 (0.03)	JIS K0102 51.2	ジフェニルカルバジド法 原子吸光光度法（還元フレーム）

*ここでの基準値とは「人の健康の保護に関する環境基準」のことである。

③ AsH_3 の発生を完全にするため砂状亜鉛を硫酸銅溶液に浸して活性化させる。

④ 実験条件および試薬により吸光度が変わりやすいので、検量線は測定ごとに作成する。

また、試料水の保存処理を検討するため、試水 1 ℓ 当り conc-HCl 10 ml 添加したものを連続的に測定した結果、5 日間までは回収率に差は生じなかった。

2) シアンの測定について

CN および CN を含む化合物は自然水中にはほとんど含まれていないが、鉱業排水、工場排水などの混入によって含まれることがある。CN 化合物には HCN, NaCN などの遊離型 CN と、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ などの安定な錯塩型 CN とがある。共同分析では pH 2 以下で発生する全シアンとした。測定方法で注意する点は次のとおりである。

① Cu, Fe, Hg 等の錯塩型 CN を解離させ HCN

として遊離させるためには pH を 2 以下とすること。
また、流出速度は図 7-1 のごとく回収率に大きく影響するので、毎分 2~3 ml となるように設定すること。

② 発色は pH 5~8 の間ではほとんど一定であるのでリン酸緩衝液を加えれば pH 6~7 となり安全である。

③ ピリジン・ピラズロンを加えてただちに混合するとバラツキの小さな結果が得られる。

④ 発色時の温度は高いほど最高発色に達する時間は短かくてすむが、操作し易い温度として 25℃ に設定すれば反応時間は 30 分 (JIS) 必要である。

次に、CN の保存性を検討してみる。図 7-2 は

HCN と CN の割合を pH との関係で表わしたものである。すなわち、pH を 12 以上とすれば HCN の存在比は 0.14% 以下となり、放散による減少をほとんど妨ぐことができる。pH を 12 にするために必要な NaOH の理論量を河川水に加えても、河川水中に存在している無機物質などの緩衝能力により所定の pH 値が得られない場合が多い。この為、pH メータや pH 試験紙を用いて確認する必要がある。

図 7-3 は淀川の河川水に KCN を 0.2 および 0.5 mg/l となるように添加して、その保

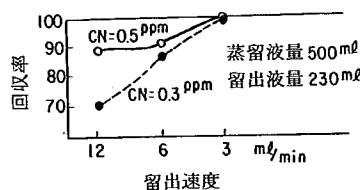


図 7-1 CN の回収率に及ぼす留出速度の影響

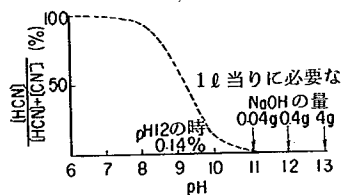


図 7-2 シアンの解離と pH の関係

存性を調べたものである。0.2 mg/l に調整したものは当日中の測定ですでに 90 % の回収率となり、2 日目以降は約 75 % の回収率と低下した。0.5 mg/l に調整したものは当日の測定では 99.8 % であったが、2 日目以降では 75 ~ 80 % の回収率に低下している。このため、共同分析に用いる CN 用の試薬は、KCN など遊離型 CN では不安定なので錯塩型のフェロシアン化カリウム [$K_4Fe(CN)_6$] を用いることに決めた。

3) 六価クロムの測定について

淀川の河川水に Cr^{6+} として 0.1 mg/l となるように重クロム酸カリウム [$K_2Cr_2O_7$] を溶かし、硫酸 (1 + 1) を添加してからジフェニルカルバジド溶液を添加するまでの時間とその時の測定値を調べると図 7-4 のような興味ある結果となった。これは重クロム酸を使用する COD の測定原理と同じで、 Cr^{6+} が有機物を酸化することにより、 Cr^{6+} 自身は検出されない還元型となるためである。この還元される量は、河川水

中の有機物量と発色剤の添加するまでの時間とによって決まる。酸性にしてから発色剤添加までの時間が 10 分以上であれば、ほぼ一定の測定値が得られるが、有機物量により真値からかなりズレル可能性があるため、発色剤添加までの時間を短くすべきで、一応現実的に操作可能な 2 分間と決めた。また、 Cr^{6+} と有機物の反応を遅らせることも考慮し、これら一連の分析操作は 15℃ の水浴中で行なうことにした。

試料の保存処理を検討したところ、試料のろ過を行えば、保存方法に関係なく 4 日間は安定 ($\bar{x} = 0.0996 \text{ mg/l}$, $CV = 0.9 \%$) で、冷暗所に保存すればさらに良い結果となった。ろ過しない場合はバラツキが大きく ($\bar{x} = 0.0999 \text{ mg/l}$, $CV = 6.3 \%$)、上澄水を使用すればバラツキは若干小さくなる程度であった。

以上の検討結果を考慮して図 7-5 のような分析操作を行なうよう統一し、CN 以外の項目については比較のため、原子吸光度法も実施することにした。

なお、実施時期は合成試料が昭和 53 年 6 月 20 日より 23 日まで、河川水試料が 10 月 13 日

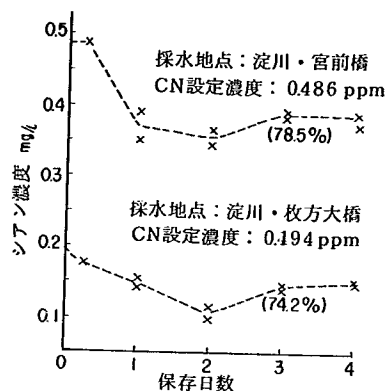


図 7-3 河川水に KCN を添加した時の CN の経日変化

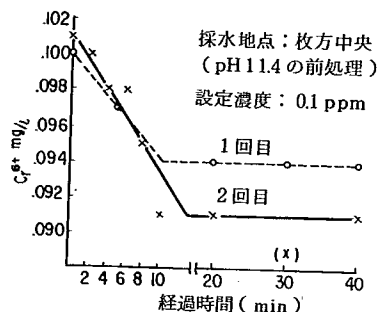


図 7-4 酸性にしてから発色試薬添加までの時間の影響

より16日までとした。

7.2 有害物質の分析精度

有害物質の測定結果を図7-6, 7-7, 7-8に示す。表7-2はこれらの測定結果の分析精度を示したものである。以下, 各項目ごとの分析精度を述べることにする。

7.2.1 砒素の分析精度について

砒素の分析操作は比較的複雑でかなりの熟練度を必要とする。合成および河川水試料の分析精度を試料測定値との関係で調べると図7-9のようになり, 砒素濃度が 0.04 mg/l 以下の低濃度では分析法および試料の違いにかかわらずCVで10%以上となった。分析方法の比較では, 比色法の方が原子吸光度法より精度は良いといえるが, 回収率の点では低くなった。両方法とも充分な注意をして測定操作を行えば, 砒素の濃度が 0.05 mg/l 程度でも精度をCVで10%以下にして測定することができる。

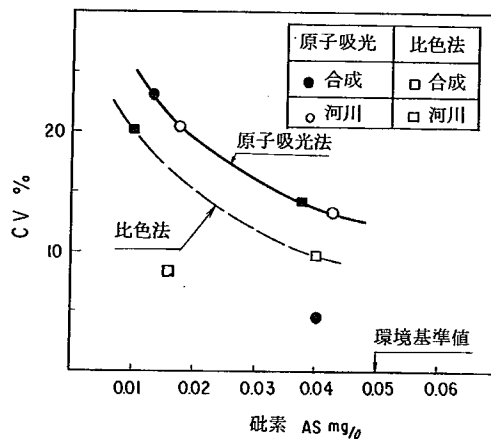


図7-9 砒素の分析精度表

7.2.2 シアンの分析精度について

シアンの分析精度を合成試料でみると, CN-1 ($\mu = 0.032\text{ mg/l}$) と CN-2 ($\mu = 0.06\text{ mg/l}$) とともに約 CV = 17%程度であり, 比較的精度の悪い結果となった。河川水試料においては, 低濃度側 ($\bar{x} = 0.0191\text{ mg/l}$) の分析精度が CV = 15%と高濃度側 ($\bar{x} = 0.0537\text{ mg/l}$) の CV = 31.7%より良い結果となった。分析精度の結果に影響する蒸留操作をその回収率でみると, 合成試料の結果では90~95%の範囲にあり, 回収実験を実施した結果では平均 88.7%と低くなっている。回収率のバラツキ程度を分析所 $n = 8$ のデータで算出すると, $\sigma_{n-1} = 9.0944$ より, CVは10.3%にもなり, 分析精度に大きく影響しているといえる。

7.2.3 六価クロムの分析精度について

六価クロムの比色法と原子吸光度法による測定結果から分析精度を算出すると図7-10の

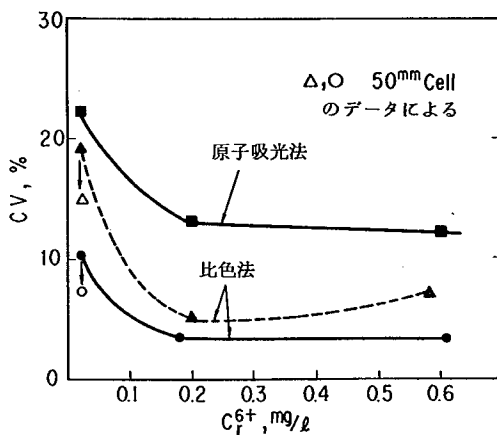


図7-10 六価クロムの分析精度

ようになる。比色法は原子吸光光度法よりも精度よく分析することができる。比色法の場合には定量下限値を検討するため、通常使用している10mmのセル幅以外に50mm幅のセルを使用した。同図からも50mmセルを使用すると六価クロムの濃度が0.02mg/l程度でも3~4%程度良くなった。回収率についても、10mmセルの96.5%に対し50mmでは101%と改善しており、河川水試料でも50mmの方が10mmセルに対して5%程度高めに検出されている。

7.3 有害物質（合成試料）共同分析での意見

1. 砒素（As）の測定について

東 北：ヒ化水素発生の際、酢酸鉛溶液に湿すグラスウールがないため、脱脂綿を用いた。通常、脱脂綿を使用しているが特に悪い結果はでていない。反応温度25℃の管理は通常行っていないので今回は手間取った。

北 陸：定常業務での吸収液は、ブルシクロロホルム溶液を使用している。ピリジン溶液が不安定であるのかブランクの発色もバラツいている（Abs = 0.01, 0.007）。

2. 六価クロム（Cr⁶⁺）の測定について

北海道：①対照用のアルコールによる還元は、アルコール3ml、煮沸は10~20mlになるまでとしたが、還元が不十分なためか濃度の高いものは発色した。また、発色の程度にバラツキが大きいため発色試料から差引いた時の変動が大きくなった。

②原子吸光光度の場合、使用するバーナーはワンスリットバーナーよりスリースロットバーナーの方が感度が高いようである。

③トリオクチルアミンは25g 500円程度のものを使用した。空試験値が高かった。

東 北：多燃フレームで黄色に近い色となるが、ブランク値が大きくなり測定が難しいので、 $C_2H_2/Air = 2/10$ の青色炎で測定した。

北 陸：六価クロム（比色）の還元に必要なアルコールの量は、当所では従来から1mlを使用して来た。このため、予備試験でCr⁶⁺の濃度が0.6mg/lのものにエタノールを0

～2 ml まで加えて、添加量の違いを調べた結果、次のように実施要領の 0.5 ml では足りないことが明らかとなった。

Cr ⁶⁺ = 0.6 mg/l				
エタノール添加量 ml	0	0.5	1.0	2.0
発 色, Abs	0.377	0.028	0.000	0.000

このため、共同分析ではエタノール 1 ml を添加することにしたが、尚ブランクが 0 とならないため、2 ml 添加による測定結果を採用した。エタノールを 1 ml と 2 ml 加えた時の対照値を報告する。

試 料	Abs.									
	エタノール添加 1 ml					エタノール添加 2 ml				
	n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅
Cr-1	0.010	0.005	0.005	0.013	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr-2	0.087	0.000	0.032	0.036	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr-3	0.009	0.028	0.038	0.045	0.033	0.003	0.000	0.000	0.000	0.002

2. シアン (CN) の測定について

東 北：蒸留器は窒素用のものを使用し、一部分連結部に密着不良があったため、シリコンホースで連結した。

中 部：6 / 29 に発色測定した結果バラツキが大きくなった。原因を検討した結果、蒸留速度が個々に異なり、2～3 ml/min の留出速度が守られていなかった。このため 2～3 ml/min を厳守して再試験を行ない、6 / 30 の A.M. 3 : 00 に終了した。

近 畿：バラツキがあり、調整値より幾分低い値を示した。この原因として考えられるのは、
 ①留出速度 2～3 ml/min が充分に守られなかった事。 ②ビリジン・ピラズロン混合液が着色しており、Blank が高くなった事。③検量線が直線でなかった事。等が掲げられる。①と③は経験をつめば解決すると思う。②は、ビスをビリジンに溶かした際、空気雰囲気では着色したので、ドラフト中に行ない、発色前の段階で調製すれば良いのではないかと思う。

有害物質（実際河川水）共同分析での意見

北 陸：○ポリビン内で凍結していた試料があった。

- As の分析は、当所ではブルシンクロホルム法を使用している。
- CN については、分析値が調整値より低く、又各試料とも異常値が1つずつ出た。この原因について検討したが不明である。

近 畿：CN 分析について

- 当事務所の保存用氷が不足したため、冷蔵庫中に保存した。（試料は凍った。）
- 試料の温度は冷蔵庫から出した時の値で、pH は 25℃にもどした時の値である。
- 蒸留 — ブランクの吸光度は 0.017、検量線（発色段階から）のブランクは 0.003 であることから蒸留時での汚染がかなりあると考えられる。汚染の原因として、検水量（蒸留水 500 ml）が多いこと、蒸留フラスコ、冷却器等の容器がたえず空気雰囲気と接触していること、蒸留受器中に 2 % NaOH 溶液が入っており、ガス等を吸収しやすいことなどがあげられる。
- 回収率試験では、平均 90 % 程度で、バラツキの大きい結果となった。原因として、蒸留時のバーナーの火が若干強すぎたことと、全てのバーナーが同一条件とならなかったことが考えられる。

表 7-2 有害物質の分析精度

測定項目	分析試料	調整値 $\mu, \text{mg/l}$	分析法	推定値	変動係数 %	回収率 %		
ヒ素	合成試料	As-1	0.0424	原子吸光	0.0408 ± 0.024	4.7	96.2	
	As	"	As-1	"	比色法	0.0377 ± 0.066	14.1	88.9
	"	"	As-2	0.0108	原子吸光	0.0131 ± 0.0039	23.1	124.1
	"	"	As-2	"	比色法	0.0099 ± 0.0025	20.2	91.7
	河川水試料	A-1		原子吸光	0.0172 ± 0.0043	20.2		
	"	"		比色法	0.0159 ± 0.0017	8.4		
	"	A-2		原子吸光	0.0428 ± 0.0071	13.3		
	"	"		比色法	0.0404 ± 0.0049	9.7		
六価クロム Cr ⁶	合成試料	Cr-1	0.0200	比色 - 10 mm	0.0193 ± 0.0046	19.2	96.5	
	"	"	"	比色 - 50 mm	0.0202 ± 0.0037	14.9	101.0	
	"	"	"	原子吸光	0.0196 ± 0.0052	21.4	98.0	
	"	Cr-2	0.200	比色 - 10 mm	0.196 ± 0.012	5.4	98.0	
	"	"	"	原子吸光	0.226 ± 0.062	22.2	87.0	
	"	Cr-3	0.600	比色 - 10 mm	0.581 ± 0.051	7.0	96.8	
	"	"	"	原子吸光	0.591 ± 0.081	13.6	99.2	
	河川水試料	CR-1		比色 - 10 mm	0.0220 ± 0.0028	10.2		
	"	"		比色 - 50 mm	0.0231 ± 0.0021	7.4		
	"	CR-2		比色 - 10 mm	0.180 ± 0.008	3.4		
	"	CR-3		比色 - 10 mm	0.612 ± 0.025	3.3		
シアニド CN	合成試料	CN-1	0.0320	比色法	0.0289 ± 0.0061	17.0	90.3	
	"	CN-2	0.0600	"	0.0571 ± 0.012	17.2	95.2	
	河川水試料	C-1	"	"	0.0191 ± 0.0036	15.0		
	"	C-2			0.0537 ± 0.0210	31.7		

ヒ素 JIS K 0102, 48.2
ジエチルジチオカルバミン酸銀法

六価クロム JIS K 0102, 51.2
ジフェニルカルバジド法

六価クロム
公害関係の分析法（神奈川県）
原子吸光度法

シアン JIS K 0102, 29.3.1
（pH 2.0 以下で発生するシアン化水素）

試料適量〔As として 2~10 μg〕

← HNO₃, 3 ml/ℓ
← 0.3% KMnO₄ 着色するまで
煮沸（脱水した時 KMnO₄ 追加）
← (1+30) H₂O₂, 脱色するまで、できるだけ少量）
← 5% FeCl₃・6H₂O, 1 ml

約 80℃

← 0.05% メタクレゾールペーパー 数滴
← (1+2) アンモニア水 かきまぜながら

中和（紫色）

ろ過

沈澱物

← 少量の水で
ヒ化水素発生ビンに移す ← 検量線は
← hot-(1+5) H₂SO₄, 18 ml ことより
← (1+1) HCl, 2 ml 開始する

沈澱物溶解

約 40 ml

← 20% KI, 15 ml
← 4% SnCl₂・2H₂O, 5 ml

静置

← 砂状 Zn, 5 g

手早く発生ビン、導管、吸収管を連結

放置（25℃, 1時間）

測定（530 nm, 対照液は DDTC-Ag-ビリジン）

分析試料*

← * 合成試料水の場合は 50 倍希釈する。
河川水試料は SS 分析用の GFP で吸引過を行なう

試料 50 ml

15℃ に冷却

15℃ 一定

← ジフェニルカルバジド溶液, 0.5 ml

すばやく混合（アセトンによる還元をさける）

5 分間放置

測定（540 nm, 10 と 50 mm 幅セル使用）

試料 50 ml
〔空試験用〕

← (1+1) H₂SO₄ 0.5 ml
← エタノール 0.5 ml
加熱還元, 約 30 ml まで
15℃ 冷却
← 水
全量, 50 ml

検水（Cr⁶⁺ < 0.1 mg）

← 2N H₂SO₄

中和

← 40W/V% (NH₄)₂SO₄ 20 ml
← 2NH₂SO₄, 20 ml
← 3V/V% トリ-n-オクチルアミンの MIBK 20 ml

振とう, 5 分間

分離

MIBK 層 無水
← Na₂SO₄, 約 4 g

脱水

測定

測定条件：波長 357.9 nm
フレイムは還元焰とする

検水適量（CN として 5~50 μg）

← 0.5W/V% フェノールフタレイン 2~3 滴
← (1+49) H₂SO₄

中和

← EDTA sol. 10 ml
← H₃PO₄ sol. 10 ml

蒸留

（2~3 ml/分の留出速度）
* 100 ml 共栓付メスリンダーの容器に 2W/V% NaOH を 20 ml 入れておく

約 90 ml *

← 蒸留水少量

洗浄

← (1+1) CH₃COOH

中和

← 蒸留水

100 ml にする〔試水とする〕

JIS K 0102, 29.4.1
ビリジン・ピラゾロン法

試水 20 ml 分取

← リン酸緩衝液（pH=6.8）, 10 ml
← 1W/V% クロラミン T 0.25 ml

混合・放置（3~5 分）

← ビリジン・ピラゾロン混液, 15 ml

混合

25℃ 水浴中, 30 分間

測定（620 nm）

図 7-5 有害物質の分析操作フローシート
（指定法）

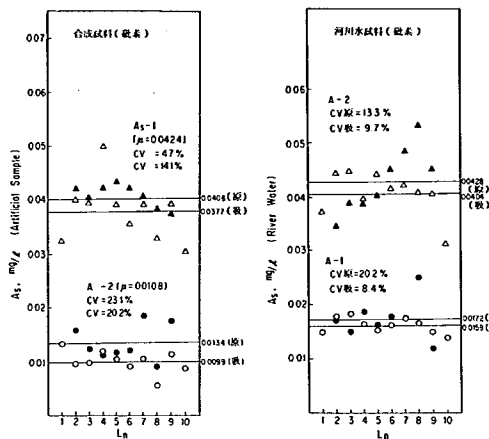


図7-6 砒素の分析結果

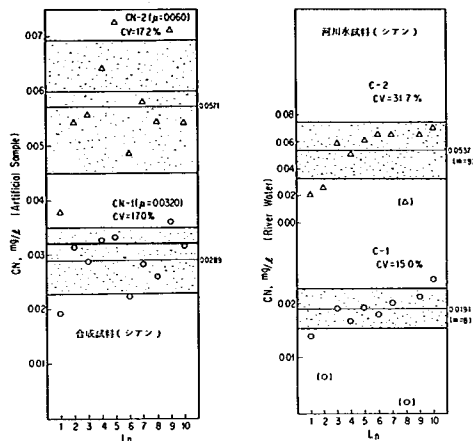


図7-7 シアンの分析結果

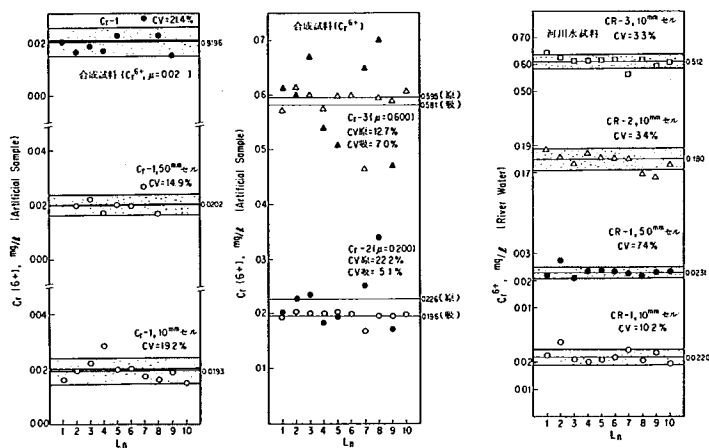


図7-8 六価クロムの分析結果

8. ま と め

昭和50年度に予備調査を行なった重金属のカドミウム、総水銀の結果をもとに、実施要領の作成を行ない、昭和51年度には重金属類(Cd, Cu, Pb, T-Hg)を、昭和51~52年度にかけてBOD, CODを、昭和52年度に栄養塩類(N, P, SS)を、昭和53年度には有害物質(As, Cr^{6+} , CN)についてそれぞれ、共同分析を実施した。実施要領で決めた項目のうち、いくつかについては充分満足のいくものではなかったことを反省しなければならない。

その一つとして、指定した分析方法についてである。この指定法はJIS法あるいは環境庁で指定されている公定法等をもとにしながらも、予備集験の検討結果、使用する試薬類に毒物が使用されているかどうか、一般的に普及しているかどうか等を加味して各種分析法の選択ないしは修正を行なった。このため、各分析所で日常使用しているルーチン法とは必ずしも一致しない場合が多々あったことが、本来期待されるべき精度が得られなかった大きな理由でもある。もう一つは、分析精度を評価するためには繰返し回数が5回で充分であったかどうかという問題である。統計学的処理の面からは少なくとも7回位は必要であろうが、日常業務とのかかわりの中ではやむを得ないことと思われた。

これらの実施項目および共同分析結果から多くの貴重な成果が得られた。成果のいくつかを要約すると次の様になろう。

1) 試料の保存について

実際河川水を試料とした場合、生物化学的な作用を受け分析項目によっては変質しやすいものもある。例えばBOD, COD, Ort-P, 窒素関係、六価クロム、シアンなどがある。このような非保存性物質は分析までの時間を短くすることが必要である。又、Ort-Pと六価クロムは現場でのろ過操作を行なえば、変質がかなり防げることも明らかとなった。

2) 分析方法について

重金属類の分析は試料の安定性もあり、原子吸光光度法により他の項目に比べ比較的良好な精度で測定された。比色法の場合には、妨害物質に対する配慮が特に必要である。妨害物質に対する対処の仕方には蒸留操作によって目的物質を分別する方法、妨害物質の働きを抑制するマスキング剤添加法、妨害物質の働きを同一に作用させる標準添加法などがあり、前処理段階での十分な検討が必要である。測定段階におけるセルの種類は、リンの分析結果によれば、10 mmより50 mmのセル幅を用いると、低濃度試料の場合精度をかなり向上させることができる。

六価クロムの測定においては、硫酸酸性後発色剤の添加が遅れる程、六価クロムは試料中の有機物により還元されてしまうので、試薬添加の時間を短かくすることが必要である。同時に、試料中の SS 成分をろ過し、セル幅 50 mm を使用すれば、検出限界 0.02 mg/l まで CV を 10 % 以内で測定することが可能であることも明らかとなった。

3) 検水の分取方法について

採水した試料を均一分取して検水とすることが必要であるが、沈降性の物質を含む場合には、分析方法以外にサンプリングの精度が問題として生じる。このような問題を含む項目としては SS をはじめ総窒素、総リン、BOD、COD、CN などがある。SS の項でも述べたが、このような懸濁物質を含む試料については全量を用いるか、(振とう+攪拌)を充分に行なって分取することが必要である。

4) ブランクについて

測定値は通常測定対象物質によらない値を空試験により求めて補正しているが、この補正值(ブランク値)は値が小さく、かつ変動の小さいことが要求される。ブランク値を小さくするためにはコンタミの少ない試薬の使用、使用器具の十分な洗浄、空気汚染がないよう室内の換気などが必要である。

たとえば、リンのブランク値をみると、使用するガラス器具を dil-HCl で浸漬、洗浄した場合 0.04~0.10 Abs 程度であっても、使用直前にさらに hot-HCl で洗浄した時は 0.003~0.008 Abs 位まで下げることができる。

化学分析は昔から“迅速かつ正確に”をモットーとして行なわれてきたし、今後もそうであるとは言え、建設省が対象とする公共用水域の水質は多種多様であるため、測定項目と分析方法とが決められても試料に合った前処理、妨害物対策等が適切に行なわなければならないので、操作は複雑にならざるを得ないものもある。簡単でしかも精度の良い分析法の統一化についても今後の検討課題である。

昭和 53 年度まで実施してきた測定項目については、これらの点について貴重な成果を上げることができたといえる。

参考文献

<統計解析関係>

- 1) JIS Z 8402(1970)分析・試験の許容差通則
- 2) JIS Z 9021(1954)管理図法
- 3) 岸根 卓郎「理論応用統計学」養賢堂
- 4) 久米 均「繰り返し精度・再現精度を求めるための実験法Ⅰ」ぶんせき 1975,1
- 5) 久米 均「繰り返し精度・再現精度を求めるための実験法Ⅱ」ぶんせき 1975,2
- 6) 鈴木 登「水質技術への統計学的取組み方(Ⅰ)」水処理技術 Vol. 13, No.6, 1972
- 7) 鈴木 登「水質技術への統計学的取組み方(Ⅱ)」水処理技術 Vol. 14, No.7, 1973
- 8) 鈴木 登「水質技術への統計学的取組み方(Ⅲ)」水処理技術 Vol. 14, No.11, 1973
- 9) 鈴木 登「水質技術への統計学的取組み方(Ⅳ)」水処理技術 Vol. 15, No.1, 1974
- 10) 鈴木 登「水質技術への統計学的取組み方(Ⅴ)」水処理技術 Vol. 15, No.3, 1974
- 11) 矢野, 三木「水質測定誤差とデータ処理」公害研究対策センター, 昭和49年10月
- 12) 長谷川 清「水質分析精度の現状と問題点」日本河川水質年鑑—研究編— 1977
- 13) 長谷川 清「水質分析精度の現状と問題点—窒素, リン及びSSについて」日本河川水質年鑑 1978
- 14) “環境分析における標準物質と分析値の精度に関する研究”分析化学 Vol. 26, 1977
- 15) “環境生物試料の放射化分析の精度”分析化学 Vol. 26, 1977
- 16) 「BODに関する共同実験について」環境分析技術協議会 水処理技術 Vol. 16, No.5, 1975
- 17) 「CODに関する共同実験について」環境分析技術協議会 水処理技術 Vol. 18, No.2, 1977
- 18) 吉田 龍夫「底質の分析の誤差」公害と対策 Vol. 13, No.6, 1977

<分析技術関係>

- 19) JIS K 0101-1966 工業用水試験方法
- 20) JIS K 0102-1974 工場排水試験方法
- 21) 上水試験方法—1978 (社)日本水道協会
- 22) 下水試験方法—1974年版— (社)日本下水道協会
- 23) 衛生試験法注解—1973 日本薬学会編 金原出版株式会社
- 24) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th ed. (1975)
APHA・AWWA・WPCF
- 25) JIS K 0050-1964 化学分析通則
- 26) JIS K 0114-1963 ガスクロマトグラフ分析法通則
- 27) JIS K 0115-1964 吸光光度分析法通則
- 28) JIS K 0121-1970 原子吸光分析方法通則

- 29) 長谷川敬彦ら「原子吸光分析法：その原理と技術」水処理技術 Vol. 9, No. 8, 1968
- 30) 「金属塩の希薄標準溶液の安定性」化学, 第 29 巻, 第 11 号 p. 888~890
- 31) 「無炎原子吸光法による魚肉中の水銀分析」分析化学 Vol. 26, No. 7, 1977
- 32) 笹野 英雄「BOD 試験を妨害する物質およびその除去法について」水処理技術 Vol. 12, No. 6, 1971
- 33) 「全リン用分析方法の比較」 Water Research, Vol. 3, No. 9, 1969
- 34) 「海水中のリン分析の改良法」 Water Research, Vol. 3, No. 9
- 35) M.E.Gales, Jr. and R.L.Booth 「硝酸分析用の Cu-Cd カラム還元法」 EPA, Feb. 28. 1975
- 36) M.S.Frant et al 「低濃度シアンの電極分析法」 Orion Research Incorporated
- 37) 「メンブレンおよびガラス繊維ろ紙からの汚染」, Water Research, Vol. 8, pp. 407~412, 1974
- 38) 田中辰雄, 松本昌志; 解説「ガラス繊維ろ紙」ぶんせき, 1976, 8
- 39) 清水分吉ら「工場排水分析共同研究結果について」公害 1976, 11
- 40) 清水分吉ら「第 2 回工場排水分析共同研究結果について」公害 1977, 5

1975. 10. 15

一 資 料 編 一

資料 I Assay report on Heavy metals analyses

(5 0 年 度)

Cd, C-a

表5 カドミウムC-a試料の分析結果

 $\mu = 6.25$

	1	2	3	4	5	6	7	n	$\bar{x}$	σ	CV, %	P.E %
L1	-	-	-	-	-	-	-					
L2	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	7	8.00	0.00	0.0	28.0
L3	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	7	4.14	0.378	9.1	-33.8
L4	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	6.0	6.0	7	5.14	0.690	16.7	-17.8
L5	5.9	6.0	4.9	5.9	6.1	4.9	4.8	7	5.50	0.597	10.9	-12.0
L6	6.0	6.5	6.5	6.5	6.8	7.0	6.8	7	6.59	0.324	4.9	5.4
L7	6.6	7.1	6.9	7.2	7.3	7.4	7.4	7	7.14	0.291	4.1	14.2
L8	6.0	6.0	6.0	6.0	5.3	6.0	6.0	7	5.90	0.253	4.3	-5.6
L9	6.0	6.0	6.0	6.0				4	6.00	0.00	0.0	-4.0
L10	8.0	8.5	7.5	8.2	8.0	10.2*	9.1	7	8.50	0.898	10.6	36.0
									6.34	1.424	22.5	1.4

 $m = 9 \quad \bar{x} = 6.32 \quad \sigma = 1.39 \quad \mu + \alpha = 6.32 \pm 1.21 \quad CV = 20.7\% \quad PE = 1.12\%$

Cd, C-b

表6 カドミウムC-b試料の分析結果

 $\mu = 62.5$

	1	2	3	4	5	6	7	n	$\bar{x}$	σ	CV, %	P.E %
L1	54	61	61	61	61	62	62	7	60.3	2.81	4.7	-3.5
L2	70	70	70	70	70	70	70	7	70.0	0.00	0.0	12.0
L3	57	58	63	60	61	61	*52	7	58.9	3.63	6.2	-5.8
L4	54	56	53	56	55	52	52	7	54.0	1.73	3.2	-13.6
L5	55	60	60	57	60	59	55	7	58.0	2.31	4.0	-7.2
L6	62	62	63	63	63	61	62	7	62.3	0.756	1.2	-0.3
L7	62	63	63	63	62	62	64	7	62.8	0.692	1.1	0.5
L8	61	61	61	61	61	61	61	7	60.7	0.00	0.0	-2.9
L9	62	62	63	64	64	63	64	7	63.1	0.900	1.4	1.0
L10	63	62	62	64	62	63	64	7	62.9	0.900	1.4	0.6
									61.3	4.32	7.0	-1.9

 $m = 10 \quad \bar{x} = 61.3 \quad \sigma = 3.95 \quad \mu + \alpha = 61.3 \pm 3.66 \quad CV = 6.44\% \quad PE = -1.92\%$

Cd, C-c

表7 カドミウムC-c試料の分析結果

 $\mu = 125$

	1	2	3	4	5	6	7	n	$\bar{x}$	σ	CV, %	P.E %
L1	120	122	122	122	124	126	126	7	123.1	2.27	1.8	-1.5
L2	140	140	140	140	140	140	140	7	140.0	0.00	0.0	12.0
L3	140	117	123	131	133	138	*145	7	132.4	9.80	7.4	5.9
L4	103	103	102	103	100	101	101	7	101.9	1.21	1.2	-18.5
L5	116	120	116	113	118	113	110	7	115.1	3.39	2.9	-7.9
L6	122	122	126	126	125	126	122	7	124.1	2.04	1.6	-0.7
L7	129	128	129	128	124	123	124	7	126.4	2.64	2.1	1.1
L8	119	119	119	120	121	119	120	7	119.6	0.787	0.7	-4.3
L9	124	123	122	124	125	125	124	7	123.9	1.07	0.9	-0.9
L10	110	119	* 98	124	121	126	116	7	116.3	9.64	8.3	-7.0
									122.3	10.8	8.8	-2.2

 $m = 10 \quad \bar{x} = 122.3 \quad \sigma = 9.75 \quad \mu + \alpha = 122.3 \pm 9.0 \quad CV = 7.97\% \quad PE = -2.16\%$

T - Hg, M - a

表2 総水銀M-a試料の分析結果

 $\mu = 0.94$

	1	2	3	4	5	6	7	n	$\bar{x}$	σ	CV,%	P.E %
L1	0.94	0.95	0.94	0.87	0.89	0.90	0.94	7	0.919	0.0313	3.41	-2.23
L2	0.75	0.80	0.75	0.75	0.85	0.80	0.85	7	0.793	0.0450	5.67	-15.6
L3	0.25	0.31	0.40	0.25	0.75	0.74	*0.90	7	0.514	0.274	55.3	-45.3
L4	0.50	0.40	0.49	0.49	0.40	*0.38		6	0.460	0.0548	11.9	-51.1
L5	1.00	0.92	0.94	0.98	0.92	1.00	0.98	7	0.963	0.0355	3.69	2.44
L6	0.80	0.82	0.84	0.84	0.88	0.85	0.90	7	0.846	0.0331	3.91	-10.0
L7	1.04	1.06	1.04	1.05	1.06	1.07	1.07	7	1.056	0.0127	1.20	12.3
L8	0.63	0.55	0.61	0.61	0.65	0.61	0.63	7	0.611	0.0306	5.01	-35.0
L9	0.74	0.76	0.73	0.78	0.76	0.74	0.80	7	0.759	0.0248	3.27	-19.3
L10	1.09	*2.79	1.63	1.47	1.24	1.60	1.24	6	1.378	0.2202	16.0	46.6
									0.826	0.2748	33.3	12.1

m=10 $\bar{x}=0.830$ $\sigma=0.259$ $\mu+\alpha=0.830\pm0.240$ CV=31.2% PE=-10.3%

T - Hg, M - b

表3 総水銀M-b試料の分析結果

 $\mu = 3.12$

	1	2	3	4	5	6	7	n	$\bar{x}$	σ	CV,%	P.E %
L1	3.40	3.50	3.60	3.40	3.60	3.80	3.60	7	3.557	0.1400	3.94	14.0
L2	2.43	2.63	2.38	2.43	2.43	2.35	2.45	7	2.443	0.0896	3.67	-21.7
L3	2.10	2.25	2.25	2.20	2.25	2.70	2.30	7	2.293	0.190	8.29	-26.5
L4	2.85	2.70	2.06	2.06	1.95	1.50	6.78**	6	2.187	0.503	23.0	-29.9
L5	3.15	3.00	3.10	3.10	3.10	3.15	3.16	7	3.109	0.0549	1.77	-0.4
L6	2.85	2.83	2.85	2.71	2.82	2.83	2.57	7	2.780	0.104	3.74	-10.9
L7	3.29	3.36	3.36	3.38	3.35	3.36	3.35	7	3.350	0.0283	0.84	7.4
L8	1.67	1.72	1.65	1.72	1.66	1.65	1.78	7	1.693	0.0489	2.89	-45.7
L9	2.90	2.90	2.94	2.96	3.04	2.90	2.99	7	2.947	0.0538	1.83	-5.5
L10	3.13	3.13	3.13	3.13	3.25	3.00	2.38	7	3.021	0.292	9.67	-3.2
									2.746	0.5803	21.1	-12.0

m=10 $\bar{x}=2.738$ $\sigma=0.547$ $\mu+\alpha=2.738\pm0.506$ CV=20.0% PE=-12.2%

T - Hg, M - c

表4 総水銀M-c試料の分析結果

 $\mu = 6.25$

	1	2	3	4	5	6	7	n	$\bar{x}$	σ	CV,%	P.E %
L1	6.80	6.80	6.70	6.90	6.80	6.80	6.90	7	6.814	0.0690	1.01	9.0
L2	6.05	6.20	5.95	5.95	6.10	6.10	6.00	7	6.050	0.0913	1.51	-3.2
L3	5.10	4.10	5.10	3.50	5.75	5.00	4.10	7	4.664	0.781	16.7	-25.4
L4	7.90	6.90	7.49	7.75	7.15			5	7.438	0.414	5.57	19.0
L5	6.10	6.24	6.02	6.16	6.12	6.16	6.02	7	6.117	0.0795	1.30	-2.1
L6	5.72	5.64	5.79	5.69	5.74	5.90	5.74	7	5.746	0.0824	1.43	-8.1
L7	6.53	6.78	6.67	6.55	6.65	6.75	6.69	7	6.660	0.0936	1.41	6.6
L8	4.45	4.29	4.35	4.31	4.31	4.31	4.31	7	4.333	0.0547	1.26	-30.7
L9	6.30	6.28	6.26	6.20	6.24	6.30	6.16	7	6.249	0.0528	0.84	-0.02
L10	7.30	7.25	6.88	7.25	6.88	7.38	7.38	7	7.189	0.217	3.02	15.0
									6.09	0.987	16.2	-2.6

m=10 $\bar{x}=6.126$ $\sigma=0.955$ $\mu+\alpha=6.126\pm0.884$ CV=15.6% PE=-1.98%

1976. 10. 15

資料Ⅱ Assay report on Heavy metals analyses

1976. 9.20 ~

(5 1 年度)

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1	.0085	.0085	.0080	.0085	.0085	.00840
	2	.0098	.0096	.0096	.0096	.0096	.00964
	3	.0080	.0080	.0080	.0080	.0080	.00800
Cd	4	.0080	.0081	.0079	.0078	.0080	.00796
(S-1)	5	.0080	.0080	.0080	.0080	.0080	.00800
	6	.0090	.0090	.0090	.0090	.0090	.00900
	7	.0078	.0074	.0084	.0065	.0081	.00764
	8	.0070	.0060	.0070	.0060	.0060	.00640
	9	.0083	.0089	.0083	.0085	.0089	.00858
	10	.0081	.0092	.0070	.0068	.0072	.00766

m=10 $\bar{x}=0.0081$ $\sigma=0.00083$ $\mu+\alpha=0.0081\pm0.00103$ CV=10.3%

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1	.029	.028	.027	.028	.028	.0280
	2	.031	.030	.029	.030	.029	.0298
	3	.028	.028	.028	.028	.028	.0280
Cd	4	.028	.028	.029	.028	.027	.0280
(S-2)	5	.029	.030	.029	.030	.030	.0296
	6	.028	.028	.028	.027	.027	.0276
	7	.028	.030	.031	.030	.029	.0296
	8	.028	.028	.028	.028	.027	.0278
	9	.030	.031	.032	.031	.031	.0310
	10	.030	.029	.025	.027	.027	.0276

m=10 $\bar{x}=0.0287$ $\sigma=0.00113$ $\mu+\alpha=0.0287\pm0.0014$ CV=3.94%

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1	.067	.065	.066	.066	.065	.0658
	2	.071	.074	.074	.075	.074	.0736
	3	.065	.064	.065	.066	.067	.0654
Cd	4	.074	.073	.074	.072	.076	.0738
(S-3)	5	.072	.073	.072	.072	.072	.0722
	6	.068	.066	.066	.066	.065	.0662
	7	.078	.079	.079	.072	.085	.0786
	8	.071	.071	.072	.073	.071	.0716
	9	.092	.090	.090	.092	.092	.0912
	10	.072	.071	.063	.071	.076	.0700

m=10 $\bar{x}=0.0728$ $\sigma=0.00729$ $\mu+\alpha=0.0728\pm0.0091$ CV=10.0%

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.900
	2	1.01	1.00	1.02	1.02	1.01	1.012
	3	1.91	1.90	1.90	1.88	1.86	1.890
Pb	4	1.98	1.93	1.98	1.98	1.96	1.966
(S-1)	5	1.82	1.82	1.74	1.84	1.80	1.804
	6	2.20	2.00	2.00	2.00	2.20	2.080
	7	1.57	1.55	1.73	1.60	1.63	1.616
	8	1.80	1.70	1.70	1.60	1.80	1.720
	9	1.67	1.57	1.70	1.83	1.61	1.676
	10	1.97	2.01	2.11	2.25	1.93	2.054

m=10 $\bar{x}=1.772$ $\sigma=0.2928$ $\mu+\alpha=1.772\pm0.364$ CV=16.5%

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Pb (S-2)	1	8.80	8.30	8.40	8.70	8.90	8.620
	2	7.96	7.96	7.97	7.96	7.96	7.962
	3	7.64	7.58	7.64	7.70	7.70	7.652
	4	7.42	7.49	7.56	7.50	7.36	7.466
	5	6.72	6.72	6.88	6.92	7.00	6.848
	6	8.35	8.35	8.35	8.35	8.35	8.350
	7	7.20	7.52	8.08	6.60	6.64	7.208
	8	7.00	7.50	6.50	7.50	7.00	7.100
	9	9.11	8.13	8.00	8.40	8.95	8.518
	10	8.26	8.03	8.36	8.09	7.94	8.136
m=10		$\bar{x}=7.786$	$\sigma=0.5922$	$\mu+\alpha=7.786\pm0.736$		CV=7.61%	

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Pb (S-3)	1	23.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.20
	2	23.8	23.9	23.9	23.7	23.9	23.84
	3						
	4	20.1	20.3	20.2	20.8	21.0	20.48
	5	15.8	15.9	15.4	15.9	15.7	15.74
	6	23.0	23.8	23.0	24.0	23.8	23.52
	7	20.8	21.6	19.0	19.0	17.2	19.52
	8	23.0	25.0	21.0	21.0	22.0	22.40
	9	19.7	18.4	18.9	19.0	19.7	19.14
	10	16.4	21.6	18.2	17.6	16.5	18.06
m=9		$\bar{x}=20.54$	$\sigma=2.543$	$\mu+\alpha=20.54\pm3.16$		CV=12.4%	

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Cu (S-1)	1	.042	.045	.042	.045	.042	.0432
	2	.040	.040	.040	.040	.040	.0400
	3	.023	.023	.021	.021	.023	.0222
	4	.027	.026	.027	.027	.027	.0268
	5	.020	.030	.030	.030	.030	.0280
	6	.027	.027	.023	.026	.026	.0258
	7	.024	.022	.026	.024	.025	.0242
	8	.020	.020	.020	.020	.020	.0200
	9	.075	.047	.093	.097	.071	.0766
	10	.026	.025	.025	.024	.024	.0248
m=10		$\bar{x}=0.0332$	$\sigma=0.0161$	$\mu+\alpha=0.0322\pm0.0200$		CV=48.5%	

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Cu (S-2)	1	.085	.081	.079	.082	.084	.0822
	2	.080	.090	.090	.090	.090	.0880
	3	.080	.081	.078	.081	.081	.0802
	4	.070	.071	.069	.070	.069	.0698
	5	.090	.090	.090	.090	.090	.0900
	6	.077	.078	.077	.077	.078	.0774
	7	.084	.090	.093	.093	.086	.0892
	8	.080	.080	.080	.080	.080	.0800
	9	.111	.095	.095	.098	.113	.1024
	10	.084	.083	.087	.075	.075	.0808
m=10		$\bar{x}=0.0840$	$\sigma=0.00841$	$\mu+\alpha=0.0840\pm0.0105$		CV=10.0%	

Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
1	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.1300
2	0.170	0.170	0.170	0.160	0.160	0.1660
3	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.1540
4	0.157	0.156	0.151	0.149	0.154	0.1534
5	0.170	0.170	0.170	0.170	0.170	0.1700
6	0.139	0.138	0.138	0.138	0.146	0.1398
7	0.173	0.171	0.173	0.161	0.180	0.1716
8	0.140	0.140	0.150	0.140	0.150	0.1440
9	0.165	0.156	0.163	0.177	0.182	0.1686
10	0.152	0.147	0.153	0.137	0.151	0.1480
m=10	$\bar{x}=0.1545$	$\sigma=0.01354$	$\mu+\alpha=0.1545\pm0.0170$		CV=8.76%	

Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
1	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.400
2	0.44	0.38	0.63	0.25	0.38	0.416
3	0.55	0.56	0.56	0.56	0.55	0.556
4	0.46	0.48	0.47	0.48	0.48	0.474
5	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.400
6	0.51	0.51	0.55	0.51	0.51	0.518
7	0.98	0.88	0.90	1.10	0.83	0.938
8	0.45	0.45	0.47	0.47	0.45	0.458
9	0.56	0.55	0.53	0.58	0.64	0.572
10	0.47	0.48	0.51	0.52	0.51	0.498
m=10	$\bar{x}=0.523$	$\sigma=0.150$	$\mu+\alpha=0.523\pm0.186$		CV=28.7%	

Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
1	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.400
2	1.70	1.60	1.50	1.50	1.50	1.560
3	1.42	1.42	1.42	1.45	1.45	1.432
4	1.48	1.48	1.52	1.50	1.44	1.484
5	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.400
6	1.35	1.40	1.30	1.30	1.30	1.330
7	1.49	1.48	1.48	1.59	1.71	1.550
8	1.48	1.55	1.37	1.48	1.58	1.492
9	1.25	1.55	1.55	2.27	1.82	1.688
10	1.43	1.36	1.46	1.44	1.43	1.424
m=10	$\bar{x}=1.476$	$\sigma=0.0976$	$\mu+\alpha=1.476\pm0.121$		CV=6.61%	

Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
1	7.60	7.00	7.60	7.60	7.70	7.500
2	9.00	8.80	9.00	8.80	8.80	8.880
3	7.51	7.44	7.44	7.48	7.45	7.464
4	7.94	7.98	7.92	7.84	7.86	7.908
5	7.40	7.30	7.40	7.20	7.20	7.300
6	7.40	7.20	7.20	7.20	6.90	7.180
7	7.60	7.36	7.25	7.33	7.00	7.308
8	7.53	7.25	7.60	7.22	7.27	7.374
9	8.10	8.26	8.23	7.03	8.50	8.024
10	7.01	6.91	6.94	7.29	7.34	7.098
m=10	$\bar{x}=7.604$	$\sigma=0.5095$	$\mu+\alpha=7.604\pm0.633$		CV=6.79%	

1977. 2. 22

Assay report on Heavy metals analyses

1976. 11. 24 ~

Cd (C-c-a)	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1	.057	.058	.063	.060	.056	.0588
	2	.065	.066	.065	.065	.064	.0650
	3	.057	.057	.057	.057	.057	.0570
	4	.055	.055	.055	.054	.055	.0548
	5	.058	.058	.058	.058	.058	.0580
	6	.058	.057	.056	.058	.058	.0574
	7	.071	.069	.069	.068	.067	.0688
	8	.056	.056	.056	.055	.056	.0558
	9	.057	.056	.058	.056	.058	.0570
	10	.056	.053	.047	.054	.056	.0532
m=10		$\bar{x}=0.0586$	$\sigma=0.00453$	$\mu+\alpha=0.0586\pm0.0056$		CV=7.73%	
Cd (C-c-b)	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1	.031	.033	.031	.031	.032	.0316
	2	.034	.034	.035	.034	.034	.0342
	3	.030	.030	.030	.030	.030	.0300
	4	.029	.028	.028	.028	.028	.0282
	5	.031	.030	.030	.030	.030	.0302
	6	.031	.032	.032	.033	.034	.0326
	7	.051	.051	.052	.051	.051	.0512
	8	.026	.028	.027	.028	.027	.0272
	9	.043	.042	.041	.042	.042	.0420
	10	.027	.027	.025	.028	.030	.0274
m=10		$\bar{x}=0.0335$	$\sigma=0.00720$	$\mu+\alpha=0.0335\pm0.0090$		CV=21.5%	
Pb (S-c-a)	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1	2.10	2.30	2.20	2.20	2.00	2.160
	22	2.40	2.36	2.34	2.36	2.34	2.360
	3	1.93	1.96	1.99	1.97	1.99	1.968
	4	2.00	2.08	2.03	2.01	1.98	2.020
	5	2.11	2.11	2.11	2.13	2.11	2.114
	6	1.99	1.97	1.99	2.00	1.99	1.988
	7	1.90	1.87	1.90	1.92	1.75	1.868
	8	1.90	2.00	1.85	1.90	1.90	1.910
	9	1.99	1.99	2.01	2.05	2.03	2.014
	10	1.79	1.93	1.86	1.91	1.93	1.884
m=10		$\bar{x}=2.029$	$\sigma=0.1417$	$\mu+\alpha=2.029\pm0.176$		CV=6.98%	
Pb (S-c-b)	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1	0.75	0.80	0.78	0.76	0.78	0.774
	2	0.85	0.83	0.83	0.82	0.83	0.832
	3	0.71	0.72	0.72	0.72	0.72	0.718
	4	0.72	0.74	0.73	0.72	0.76	0.734
	5	0.76	0.75	0.76	0.74	0.74	0.750
	6	0.74	0.74	0.74	0.76	0.76	0.748
	7	0.66	0.66	0.68	0.66	0.66	0.664
	8	0.66	0.64	0.62	0.62	0.62	0.632
	9	0.71	0.71	0.74	0.73	0.73	0.724
	10	0.65	0.67	0.77	0.65	0.73	0.694
m=10		$\bar{x}=0.727$	$\sigma=0.0533$	$\mu+\alpha=0.727\pm0.066$		CV=7.33%	

Cu (S-c-a)	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1	1.05	1.15	1.17	1.11	1.06	1.108
	2	1.24	1.20	1.16	1.20	1.20	1.200
	3	1.06	1.04	1.06	1.05	1.05	1.052
	4	1.08	1.10	1.09	1.07	1.05	1.078
	5	1.10	1.10	1.10	1.00	1.10	1.080
	6	1.02	1.02	1.02	1.01	1.02	1.018
	7	0.990	0.988	0.986	0.994	1.01	0.994
	8	1.06	1.06	1.04	1.06	1.06	1.056
	9	1.06	1.14	1.14	1.14	1.14	1.124
	10	1.02	0.995	0.969	1.04	1.02	1.009
m=10		$\bar{x}=1.071$	$\sigma=0.0584$	$\mu+\alpha=1.071\pm0.073$		CV=5.45%	
Cu (S-c-b)	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1	0.96	1.01	0.98	1.01	1.01	0.994
	2	1.04	1.00	1.04	1.04	1.00	1.024
	3	0.88	0.88	0.90	0.89	0.88	0.886
	4	1.00	0.98	0.96	0.98	0.96	0.976
	5	0.84	0.80	0.84	0.84	0.84	0.832
	6	0.91	0.90	0.90	0.90	0.89	0.900
	7	0.88	0.88	0.91	0.87	0.90	0.888
	8	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.900
	9	1.02	1.01	1.04	0.94	0.94	0.990
	10	0.78	0.75	0.82	0.79	0.90	0.808
m=10		$\bar{x}=0.920$	$\sigma=0.0690$	$\mu+\alpha=0.920\pm0.086$		CV=7.50%	
Hg (S-M-a)	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$,ppb
	1	2.9	3.2	3.1	3.0	2.8	3.00
	2	3.0	3.0	3.0	3.0	2.8	2.96
	3	3.3	3.2	3.2	3.2	3.2	3.22
	4	3.2	2.9	3.0	3.1	3.0	3.04
	5	3.1	3.1	3.2	3.1	3.1	3.12
	6	2.9	2.9	2.9	3.1	3.0	2.96
	7	3.3	3.2	3.2	3.2	3.0	3.18
	8	3.0	3.0	2.9	3.0	2.9	2.96
	9	3.7	3.7	3.6	3.7	3.7	3.68
	10	2.9	2.9	2.9	3.0	2.9	2.92
m=10		$\bar{x}=3.11$	$\sigma=0.213$	$\mu+\alpha=3.11\pm0.26$		CV=6.85%	
Hg (S-M-b)	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$,ppb
	1	4.0	3.8	3.9	3.9	3.7	3.86
	2	2.8	2.9	2.7	2.8	2.8	2.80
	3	3.2	3.2	3.2	3.0	3.0	3.12
	4	3.0	2.9	3.0	3.1	3.1	3.02
	5	2.9	—	—	2.7	2.8	2.80
	6	3.0	2.9	2.9	2.9	3.1	2.96
	7	3.4	3.3	3.3	3.2	3.2	3.28
	8	3.1	3.1	2.8	3.1	2.9	3.00
	9	3.3	3.1	3.2	3.0	3.2	3.16
	10	2.9	2.8	2.9	2.8	2.8	2.84
m=10		$\bar{x}=3.08$	$\sigma=0.299$	$\mu+\alpha=3.08\pm0.37$		CV=9.70%	

Routin Method

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Cd (S-c-a)	1						
	2	.057	.060	.059	.059	.060	.0590
	3	.055	.056	.057	.058	.058	.0568
	4						
	5	.051	.052	.056	.054	.056	.0538
	6	.058	.057	.057	.058	.058	.0576
	7	.055	.055	.054	.054	.055	.0546
	8	.052	.053	.053	.052	.053	.0526
	9	.050	.048	.049	.049	.049	.0490
	10	.052	.058	.052	.051	.044	.0514
m=8		$\bar{x}=0.0544$	$\sigma=0.00314$	$\mu+\alpha=0.0544\pm0.0039$		CV=5.78%	

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Cd (S-c-b)	1						
	2	.032	.033	.033	.031	.031	.0320
	3	.031	.030	.030	.030	.030	.0302
	4						
	5	.028	.028	.028	.028	.028	.0280
	6	.031	.031	.030	.030	.030	.0306
	7	.027	.027	.028	.028	.028	.0276
	8	.026	.026	.026	.025	.026	.0258
	9	.028	.027	.027	.028	.028	.0276
	10	.029	.031	.027	.026	.025	.0276
m=8		$\bar{x}=0.0287$	$\sigma=0.00191$	$\alpha+\alpha=0.0287\pm0.0024$		CV=6.66%	

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Pb (S-c-a)	1						
	2						
	3	2.02	2.00	1.98	2.01	2.05	2.012
	4						
	5	1.90	1.90	2.00	2.00	2.00	1.960
	6	1.86	1.59	1.86	1.88	2.19	1.876
	7	1.86	1.88	1.87	1.86	1.83	1.860
	8	1.93	1.89	1.82	1.88	1.85	1.874
	9	1.79	1.76	1.80	1.75	1.74	1.768
	10	1.82	2.05	1.91	1.92	1.63	1.866
m=7		$\bar{x}=1.888$	$\sigma=0.0723$	$\mu+\alpha=1.888\pm0.090$		CV=3.83%	

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Pb (S-c-b)	1						
	2						
	3	0.74	0.70	0.70	0.72	0.70	0.712
	4						
	5	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.740
	6	0.70	0.72	0.70	0.70	0.69	0.702
	7	0.63	0.62	0.64	0.63	0.63	0.630
	8	0.63	0.64	0.61	0.62	0.62	0.624
	9	0.62	0.63	0.62	0.64	0.64	0.630
	10	0.64	0.74	0.69	0.57	0.67	0.662
m=7		$\bar{x}=0.671$	$\sigma=0.0432$	$\mu+\alpha=0.671\pm0.054$		CV=6.43%	

Routine Method

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1						
	2						
	3	1.03	1.03	1.06	1.04	1.05	1.042
	4						
Cu	5	0.98	0.98	0.94	0.94	0.94	0.956
(S-c-a)	6	1.08	1.06	1.04	1.06	1.21	1.090
	7	0.97	0.96	0.95	0.96	0.94	0.956
	8	1.04	1.02	1.00	1.00	0.98	1.008
	9	1.04	1.00	1.07	1.05	1.03	1.038
	10	0.92	0.63	0.80	1.03	0.63	0.802
m=7	$\bar{x}=0.985$	$\sigma=0.0868$	$\mu+\alpha=0.985\pm0.108$		CV=8.82%		

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1						
	2						
	3	0.93	0.93	0.93	0.92	0.92	0.926
	4						
Cu	5	0.76	0.76	0.78	0.78	0.78	0.772
(S-c-b)	6	0.93	0.93	0.92	0.93	0.93	0.928
	7	0.83	0.83	0.84	0.82	0.82	0.828
	8	0.84	0.84	0.82	0.82	0.84	0.832
	9	0.91	0.92	0.88	0.90	0.90	0.902
	10	0.98	0.88	0.73	0.70	0.68	0.794
m=7	$\bar{x}=0.855$	$\sigma=0.0591$	$\mu+\alpha=0.855\pm0.073$		CV=6.92%		

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1						
	2	2.9	3.0	3.0	3.0	2.9	2.96
	3						
	4						
Hg	5						
(S-M-a)	6	3.8	3.7	3.4	3.6	3.2	3.54
	7						
	8	3.7	3.7	3.9	3.7	3.8	3.76
	9						
	10						
m=3	$\bar{x}=3.42$	$\sigma=0.337$	$\mu+\alpha=3.42\pm0.42$		CV=9.85%		

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1						
	2	2.9	2.7	2.7	2.8	2.8	2.78
	3						
	4						
Hg	5						
(S-M-b)	6	3.1	3.6	3.4	3.0	3.4	3.30
	7						
	8	3.5	3.7	3.6	3.7	3.7	3.64
	9						
	10						
m=3	$\bar{x}=3.24$	$\sigma=0.354$	$\mu+\alpha=3.24\pm0.44$		CV=10.9%		

資料Ⅲ Assay report on BOD and COD

1976. 7. 28/8.3

(5 1 年度)

Ln	B O D				Artificial sample	
	1	2	3	4	5	Ratio of dilution: 2 Av.
1	11.4 (82.6)	11.2 (81.1)	11.4 (83.0)	12.2 (86.4)	11.5 (83.4)	11.5 (83.4)
2	7.64 (52.5)	5.06 (35.5)	6.64 (45.8)	6.48 (45.6)	5.28 (37.4)	6.22 (43.4)
3	14.7 (82.2)	13.4 (78.5)	13.2 (76.8)	13.2 (76.8)	13.4 (78.3)	13.6 (78.5)
4	12.3 (78.6)	12.3 (78.7)	12.2 (78.3)	12.1 (77.6)	12.4 (78.2)	12.3 (78.3)
5	10.5 (20.1)	10.5 (20.7)	10.5 (20.2)	10.6 (20.0)	10.5 (19.6)	10.5 (20.1)
6	11.8 (75.0)	12.4 (75.9)	12.4 (76.4)	12.6 (76.6)	12.3 (75.9)	12.3 (76.0)
7	10.8 (70.5)	11.0 (69.8)	11.3 (71.5)	11.0 (69.9)	10.5 (67.0)	10.9 (69.7)
8	12.3 (78.2)	12.2 (77.1)	12.0 (76.2)	12.2 (77.6)	12.3 (78.1)	12.2 (77.4)
9	8.96 (60.1)	8.98 (60.4)	8.40 (58.7)	8.94 (60.0)	10.4 (69.4)	8.48 (61.7)
10	10.5 (74.0)	10.8 (76.1)	10.5 (73.4)	10.8 (75.2)	11.0 (75.7)	10.7 (74.9)

$m = 10$ $\bar{x} = 10.9$ $\sigma = 2.03$ $\mu + \alpha = 10.9 \pm 2.5$ $CV = 18.7\%$

() 内の数値は DO 消費率を示す。

B O D

Artificial sample

Ratio of dilution: 2.5

Ln	1	2	3	4	5	Av.
1	11.7 (73.7)	11.7 (72.1)	11.8 (73.8)	12.1 (75.4)	12.6 (77.9)	12.0 (74.4)
2	6.89 (38.5)	7.84 (43.4)	6.99 (39.0)	6.09 (34.5)	5.74 (32.7)	6.71 (37.7)
3	13.7 (64.4)	13.2 (61.7)	13.3 (62.6)	13.4 (63.3)	12.8 (60.7)	13.3 (62.5)
4	13.0 (66.5)	13.0 (66.7)	12.9 (66.4)	13.0 (66.6)	13.0 (66.5)	13.0 (66.5)
5	10.5 (18.6)	10.5 (17.7)	10.6 (19.5)	10.6 (18.0)	10.7 (18.6)	10.6 (18.5)
6	13.9 (67.2)	13.6 (66.7)	13.7 (67.3)	13.6 (66.9)	14.3 (69.4)	13.8 (67.6)
7	10.8 (56.6)	10.3 (53.5)	10.7 (56.0)	10.9 (56.6)	11.0 (56.5)	10.7 (55.8)
8	12.2 (62.1)	12.4 (63.7)	12.4 (63.4)	12.4 (63.4)	12.6 (64.0)	12.4 (63.3)
9	10.2 (55.2)	10.1 (53.5)	10.1 (54.5)	9.95 (54.0)	9.90 (53.9)	10.0 (54.3)
10	11.3 (61.8)	10.7 (60.4)	9.6 (54.5)	12.7 (70.4)	11.5 (63.5)	11.2 (62.1)

$m = 10$ $\bar{x} = 11.4$ $\sigma = 1.96$ $\mu + \alpha = 11.4 \pm 2.4$ $CV = 17.2\%$

B O D

Artificial sample

Ratio of dilution: 4.0

Ln	1	2	3	4	5	Av.
1	12.1 (59.2)	12.4 (58.6)	11.9 (58.6)	12.4 (59.3)	11.4 (56.8)	12.1 (58.6)
2	7.57 (27.2)	5.77 (21.2)	7.33 (26.4)	5.01 (18.7)	6.69 (23.8)	6.47 (23.4)
3	15.0 (44.3)	14.5 (43.0)	14.8 (43.8)	14.6 (43.3)	15.2 (44.9)	14.8 (43.9)
4	14.2 (47.6)	14.0 (47.2)	13.8 (47.0)	13.9 (46.9)	13.4 (45.8)	13.9 (46.4)
5	11.0 (12.7)	10.8 (10.9)	11.0 (10.6)	11.0 (11.5)	10.9 (9.8)	10.9 (11.1)
6	14.6 (44.1)	14.8 (45.0)	14.6 (44.2)	14.0 (42.8)	14.4 (44.0)	14.4 (44.0)
7	10.5 (36.8)	9.7 (35.3)	9.7 (35.6)	9.8 (34.8)	9.4 (34.5)	9.82 (35.4)
8	13.7 (43.3)	13.5 (42.9)	13.4 (42.6)	13.5 (42.9)	13.8 (43.7)	13.6 (43.1)
9	10.2 (36.6)	10.0 (35.6)	10.1 (35.7)	9.4 (33.7)	7.3 (35.0)	9.4 (35.3)
10	12.2 (43.1)	6.9* (25.1)	10.5 (36.4)	12.3 (42.5)	12.4 (43.4)	11.9 (41.4)

$m = 10$ $\bar{x} = 11.7$ $\sigma = 2.50$ $\mu + \alpha = 11.7 \pm 3.1$ $CV = 21.3\%$

B O D

Sample: River water

Ratio of dilution: 2.0

Ln	1	2	3	4	5	Av.
1	3.50 (33.4)	5.20 (43.7)	4.06 (36.6)	3.34 (32.5)	3.66 (34.4)	3.96 (36.2)
2	2.46 (16.5)	2.62 (17.4)	2.30 (15.4)	2.02 (13.4)	2.20 (14.6)	2.32 (15.5)
3	5.38 (31.9)	4.78 (28.5)	3.64 (21.4)	3.84 (22.7)	3.66 (21.7)	4.26 (25.2)
4	2.10 (26.3)	2.10 (26.3)	2.00 (25.0)	2.10 (26.3)	2.00 (25.0)	2.06 (25.8)
5	3.18 (67.5)	3.22 (68.3)	3.16 (68.5)	3.14 (68.7)	3.08 (68.0)	3.15 (68.2)
6	5.86 (34.6)	5.72 (34.5)	5.72 (34.0)	5.46 (32.4)	6.00 (36.0)	5.15 (34.3)
7	3.06 (20.9)	3.34 (22.7)	3.58 (24.2)	--	3.12 (21.6)	3.28 (22.3)
8	3.30 (20.0)	3.28 (19.7)	3.50 (21.0)	3.26 (19.7)	3.56 (21.4)	3.38 (20.4)
9						
10	3.14 (22.1)	2.64 (18.9)	3.52 (23.8)	2.64 (19.0)	2.94 (20.7)	2.98 (20.9)

m = 9 $\bar{x} = 3.39$ $\sigma = 0.903$ $\mu + \alpha = 3.39 \pm 1.12$ CV = 26.6%

B O D

Sample: River water
Ratio of dilution: 2.5

Ln	1	2	3	4	5	Av.
1	3.83 (33.3)	3.70 (33.0)	3.13 (30.3)	3.18 (30.6)	2.88 (29.4)	3.35 (31.4)
2	1.75 (9.35)	1.50 (8.04)	1.58 (8.43)	2.00 (10.7)	2.03 (10.7)	1.77 (9.47)
3	3.60 (17.2)	3.50 (16.5)	3.45 (16.2)	3.10 (14.7)	2.90 (13.8)	3.31 (15.7)
4	1.90 (23.8)	1.80 (22.5)	1.80 (22.5)	2.00 (24.7)	2.00 (24.7)	1.90 (23.8)
5	3.65 (54.3)	3.45 (53.8)	3.80 (54.9)	3.52 (54.9)	3.62 (55.1)	3.60 (54.6)
6	6.65 (31.6)	6.55 (31.3)	6.65 (31.7)	7.08 (33.7)	6.60 (31.5)	6.72 (32.0)
7	3.18 (17.3)	3.13 (16.6)	2.88 (15.7)	2.88 (15.7)	3.30 (17.5)	3.07 (16.5)
8	3.32 (16.1)	3.45 (16.7)	3.52 (16.9)	3.58 (17.3)	3.42 (16.5)	3.46 (16.7)
9						
10	2.53 (13.9)	2.48 (13.8)	2.30 (12.8)	2.68 (14.7)	2.38 (13.2)	2.47 (13.7)

$m = 9$ $\bar{x} = 3.29$ $\sigma = 1.37$ $\mu + \alpha = 3.29 \pm 1.70$ $CV = 41.6\%$

B O D

Sample: River water
Ratio of dilution: 4.0

Ln	1	2	3	4	5	Av.
1	5.44 (35.1)	4.36 (32.3)	4.28 (32.1)	4.52 (32.7)	4.56 (33.0)	4.64 (33.1)
2	2.76 (9.43)	1.76 (5.98)	3.40 (11.6)	3.40 (11.5)	1.72 (5.91)	2.61 (8.84)
3	4.20 (12.4)	4.52 (13.3)	4.20 (12.4)	4.08 (12.1)	3.72 (10.9)	4.14 (12.2)
4	1.80 (22.2)	1.80 (22.2)	1.80 (22.2)	1.80 (22.2)	1.80 (22.2)	1.80 (22.2)
5	4.00 (35.5)	3.40 (35.0)	3.32 (35.4)	3.56 (35.3)	3.04 (35.1)	3.46 (35.3)
6	9.08 (27.1)	9.76 (20.6)	10.0 (39.3)	10.1 (29.5)	9.84 (28.8)	9.76 (28.6)
7	3.48 (11.5)	2.96 (9.7)	3.24 (10.5)	2.69 (8.9)	2.76 (9.2)	3.02 (10.0)
8	4.08 (12.5)	4.24 (12.9)	4.20 (12.8)	4.20 (12.9)	4.32 (13.2)	4.21 (12.9)
9						
10	4.08 (13.3)	2.80 (9.3)	3.36 (10.9)	3.12 (10.2)	3.84 (12.5)	3.44 (11.2)

$$m = 9 \quad \bar{x} = 4.12 \quad \sigma = 2.16 \quad \mu + \alpha = 4.12 \pm 2.68 \quad CV = 52.5\%$$

Blank-Value of B O D					mg/l
L-1	No. 1	2.56	2.05	2.16	Av. = 2.26
L-2	No. 1	0.23	0.25	0.07	Av. = 0.18
	No. 2	0.20	0.05	0.08	Av. = 0.11
	No. 3	0.08	0.17	0.14	Av. = 0.13
L-3	No. 1	0.40	0.31	0.41	Av. = 0.37
	No. 2	0.34	0.35	0.36	Av. = 0.35
	No. 3	0.30	0.35	0.40	Av. = 0.35
L-4	No. 1	1.10	1.10	1.10	Av. = 1.10
	No. 2	1.10	1.10	1.10	Av. = 1.10
	No. 3	1.00	0.90		Av. = 0.95
L-5	No. 1	0.29	0.32	0.29	Av. = 0.30
L-6	No. 1	0.25	0.23	0.27	Av. = 0.25
	No. 2	0.31	0.27	0.27	Av. = 0.28
	No. 3	0.28	0.29	0.32	Av. = 0.29
L-7	No. 1	0.11	-0.07	0.07	Av. = 0.04
L-8	No. 1	0.31	0.27	0.57	Av. = 0.38
L-9					
L-10	No. 1	0.03	0.22	0.35	Av. = 0.20
	No. 2	0.54	0.14		Av. = 0.34

C O D

Sample: River water
Ratio of Dilution: 2.0

Ln	1	2	3	4	5	Av.
1	7.94	7.54	7.58	7.19	7.19	7.49
2	7.33	7.41	7.56	7.52	7.29	7.42
3	7.75	7.75	7.34	7.75	7.96	7.71
4	7.80	7.70	7.90	7.90	7.90	7.84
5	7.78	7.58	7.66	7.70	7.74	7.69
6	6.36	6.61	6.49	6.99	6.20	6.53
7	6.84	7.66	6.95	7.62	7.62	7.34
8	7.60	7.05	6.65	6.97	6.97	7.05
9	6.23	6.36	6.44	6.28	6.23	6.31
10	7.52	6.97	7.55	7.75	7.83	7.52

m=10 $\bar{x}=7.29$ $\sigma=0.484$ $\mu+\alpha=7.29\pm0.60$ CV=6.64%

Ratio of Dilution: 4.0

Ln	1	2	3	4	5	Av.
1	8.78	8.14	8.06	7.82	8.38	8.24
2	6.34	6.34	6.42	6.34	6.34	6.36
3	7.59	7.59	8.00	7.18	7.59	7.59
4	8.70	8.90	8.70	8.70	8.50	8.70
5	8.69	8.53	8.61	8.85	8.61	8.66
6	6.41	7.32	7.40	7.16	6.32	6.92
7	7.77	7.37	7.53	7.53	7.61	7.56
8	7.79	7.01	6.61	5.98	7.64	7.01
9	4.49	4.58	6.19	5.17	5.00	5.09
10	8.45	8.45	9.07	8.21	8.06	8.45

m=10 $\bar{x}=7.46$ $\sigma=1.09$ $\mu+\alpha=7.46\pm1.36$ CV=14.6%

Ratio of Dilution: 5.0

Ln	1	2	3	4	5	Av.
1	8.38	8.08	8.28	7.98	9.08	8.36
2	7.13	7.23	6.24	6.24	6.34	6.64
3	6.53	7.14	8.16	7.14	7.14	7.24
4	9.80	9.60	9.60	9.80	9.80	9.70
5	8.97	9.17	8.97	7.98	8.27	8.67
6	6.55	6.66	6.97	6.97	6.86	6.80
7	7.69	7.49	7.69	7.29	7.10	7.45
8	6.10	7.28	5.81	6.50	6.59	6.69
9	5.62	7.10	7.00	4.88	4.66	5.85
10	13.6	14.7	13.4	13.8	13.8	13.9

m=10 $\bar{x}=8.13$ $\sigma=2.21$ $\mu+\alpha=8.13\pm2.74$ CV=27.1%

C O D					Artificial Sample Ratio of Dilution: 2.0	
Ln	1	2	3	4	5	Av.
1	13.9	13.2	13.6	13.2	13.5	13.5
2	12.7	12.7	13.9	12.9	14.3	13.3
3	13.0	12.4	12.4	12.4	12.4	12.5
4	14.0	14.0	14.1	13.9	14.2	14.1
5	13.7	13.8	13.7	13.8	13.9	13.8
6	12.5	12.5	12.4	12.6	13.1	12.6
7	13.2	13.1	13.4	13.0	13.0	13.1
8	12.4	12.4	12.3	12.3	12.3	12.4
9	12.6	12.7	12.8	12.6	13.1	12.8
10	13.2	13.1	13.0	13.1	13.0	13.1
m=10	$\bar{x}=13.1$	$\sigma=0.536$	$\mu+\alpha=13.1\pm0.7$		CV=4.09%	

					Ratio of Dilution: 4.0	
Ln	1	2	3	4	5	Av.
1	14.9	14.6	14.1	14.1	14.8	14.5
2	12.9	13.6	12.8	12.9	14.3	13.3
3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.7	14.4
4	17.1	16.9	17.3	17.1	17.1	17.1
5	15.0	14.8	14.6	14.7	14.8	14.8
6	13.3	13.2	13.2	12.9	12.9	13.1
7	13.0	13.5	13.3	13.4	13.3	13.3
8	12.2	12.8	12.9	12.8	13.2	12.8
9	12.6	13.3	12.6	12.0	12.5	12.6
10	14.6	15.0	15.4	14.6	15.3	15.0
m=10	$\bar{x}=14.1$	$\sigma=1.30$	$\mu+\alpha=14.1\pm1.6$		CV=9.19%	

					Ratio of Dilution: 5.0	
Ln	1	2	3	4	5	Av.
1	15.1	14.6	14.3	15.2	15.1	14.9
2	11.0	11.0	12.3	11.4	12.4	11.6
3	13.8	13.8	14.3	14.3	14.3	14.1
4	18.6	19.1	19.1	19.1	19.1	19.0
5	16.2	16.0	15.1	15.9	15.5	15.2
6	13.0	12.8	13.1	12.9	12.7	12.9
7	13.2	14.1	14.2	14.3	14.0	14.0
8	11.5	12.5	12.0	11.9	13.5	12.3
9	12.3	13.6	12.6	12.8	12.1	12.7
10	13.6	14.7	13.4	13.8	13.8	13.9
m=10	$\bar{x}=14.1$	$\sigma=1.97$	$\mu+\alpha=14.1\pm2.4$		CV=14.0%	

Blank-Value of C O D					mg/l
Ln	Ratio of Dilution				
L-1	2.0	0.84	1.02	0.66	Av. = 0.84
	4.0	0.92	0.82	0.96	Av. = 0.90
	5.0				
L-2	2.0	1.98	1.98	1.98	Av. = 1.98
	4.0	1.98	1.98	1.98	Av. = 1.98
	5.0	1.68	1.68	1.88	Av. = 1.74
L-3	2.0	0.82	0.82	0.82	Av. = 0.82
	4.0	0.71	0.82	0.71	Av. = 0.74
	5.0	0.82	0.82	0.82	Av. = 0.82
L-4	2.0	0.91	0.91	0.91	Av. = 0.91
	4.0	0.91	0.91	0.91	Av. = 0.91
	5.0	0.91	0.87	0.91	Av. = 0.90
L-5	2.0	0.46	0.46	0.47	Av. = 0.46
	4.0	0.41	0.41	0.37	Av. = 0.39
	5.0	0.35	0.35	0.35	Av. = 0.35
L-6	2.0	0.77	0.77		Av. = 0.77
	4.0	0.77	0.77		Av. = 0.77
	5.0	0.75	0.75		Av. = 0.75
L-7	2.0	4.88	5.16	4.73	Av. = 4.92
	4.0	5.55	5.55	5.62	Av. = 5.57
	5.0	5.00	4.92	4.88	Av. = 4.93
L-8	2.0	1.81	1.54	1.75	Av. = 1.70
	4.0				
	5.0				
L-9	2.0				
	4.0				
	5.0				
L-10	2.0	1.55	1.45	1.55	Av. = 1.51
	4.0	1.45	1.38	1.30	Av. = 1.37
	5.0	1.69	1.65	1.59	Av. = 1.64

Assay report on B O D and B O D_{ATU}

1977. 12. 1/12.6

B O D							Sample: River water-[A]					
							added to ATU sample					
Ln	1	2	3	4	5	Av.	1	2	3	4	5	Av.
1	2.35 (27.5)	2.07 (23.1)	2.08 (24.0)	1.99 (22.8)	2.06 (23.2)	2.11 (24.1)	2.21 (22.5)	2.26 (22.7)	2.38 (23.9)	2.34 (23.3)	2.23 (22.3)	2.28 (22.9)
2	2.17 (18.7)	2.23 (19.0)	2.35 (20.0)	2.45 (20.9)	2.57 (21.9)	2.35 (20.1)						
3	2.93 (25.2)	2.98 (25.7)	3.09 (26.4)	3.06 (26.2)	2.90 (25.0)	2.99 (25.7)	3.27 (28.1)	3.24 (27.9)	3.36 (28.7)	3.24 (27.8)	3.23 (27.8)	3.27 (28.1)
4	2.19 (22.1)	1.96 (19.6)	2.16 (21.6)	2.66 (26.8)	2.10 (21.1)	2.21 (22.2)	2.18 (22.0)	2.06 (20.6)	2.06 (20.6)	1.90 (19.1)	1.99 (20.0)	2.04 (20.5)
5	2.69 (25.0)	2.48 (23.3)	2.77 (25.8)	2.20 (20.6)	2.41 (22.4)	2.51 (23.4)	2.55 (23.7)	2.10 (19.7)	2.15 (20.0)	2.07 (19.3)	2.10 (19.5)	2.19 (20.4)
6	2.57 (24.0)	2.29 (21.8)	2.44 (23.0)	2.43 (23.0)	2.42 (22.9)	2.43 (22.9)	2.41 (22.9)	2.07 (19.5)	2.47 (22.8)	2.12 (20.4)	2.41 (22.6)	2.30 (21.7)
7	2.04 (20.4)	2.05 (19.9)	1.82 (18.4)	1.95 (19.7)	1.76 (18.3)	1.92 (19.3)	1.71 (17.1)	2.27 (22.0)	1.51 (15.3)	1.68 (17.0)	1.56 (16.2)	1.75 (17.6)
8	2.21 (19.7)	2.18 (19.6)	2.26 (20.1)	2.28 (20.4)	2.17 (19.4)	2.22 (19.8)	2.63 (24.6)	2.36 (21.9)	2.09 (19.3)	2.06 (19.0)	2.26 (21.1)	2.28 (21.2)
9	2.28 (19.4)	2.20 (18.5)	2.32 (19.3)	2.39 (20.2)	2.52 (20.9)	2.34 (19.7)	2.25 (19.1)	2.51 (21.1)	2.55 (21.2)	2.25 (19.0)	2.68 (22.3)	2.45 (20.5)
10	2.90 (28.2)	3.00 (29.1)	2.90 (28.2)	3.10 (29.8)	2.90 (28.2)	2.96 (28.7)	3.00 (29.1)	3.30 (31.7)	2.20 (21.6)	2.70 (26.5)	2.80 (27.2)	2.80 (27.2)
	m=10	$\bar{x}=2.40$	$\sigma=0.326$	$\mu+\alpha=2.40\pm0.41$		CV=13.6%	m=9	$\bar{x}=2.37$	$\sigma=0.415$	$\mu+\alpha=2.37\pm0.52$		CV=17.5%

B O D

Sample: River water - [B]
Ratio of Dilution: 5.0

added to ATU to sample

Ln	1	2	3	4	5	Av.	1	2	3	4	5	Av.
1	31.0 (76.7)	30.4 (74.0)	29.2 (70.8)	28.9 (70.8)	28.6 (69.3)	29.6 (72.4)						
2	27.5 (75.3)	28.4 (77.8)	28.7 (77.9)	28.6 (77.8)	27.7 (75.7)	28.2 (76.8)						
3												
4	31.3 (85.4)	31.9 (86.3)	31.1 (85.3)	31.0 (86.1)	31.3 (86.7)	31.3 (86.0)	31.0 (77.8)	31.3 (78.9)	31.5 (79.6)	31.4 (79.3)	31.0 (78.4)	31.2 (78.8)
5	34.7 (92.7)	35.7 (94.6)	33.2 (88.4)	33.1 (86.1)	33.8 (84.7)	34.1 (89.3)						
6	30.5 (83.2)	28.3 (77.7)	25.5 (73.3)	27.4 (73.1)	26.7 (73.5)	27.7 (76.2)	26.5 (73.3)	28.9 (78.0)	27.8 (75.4)	28.1 (74.8)	27.7 (75.2)	27.8 (75.3)
7	29.2 (84.1)	27.6 (79.5)	27.9 (83.7)	26.8 (80.2)	27.4 (81.4)	27.8 (81.6)						
8	27.6 (90.3)	29.5 (91.7)	29.4 (92.2)	28.2 (91.0)	28.1 (90.2)	28.6 (91.1)						
9	31.4 (80.9)	31.2 (80.8)	30.6 (80.6)	31.7 (81.5)	30.8 (80.6)	31.1 (80.9)						
10	27.8 (72.1)	28.9 (75.7)	29.4 (76.0)	27.4 (71.2)	27.7 (71.1)	28.2 (73.2)	29.0 (74.2)	27.2 (70.1)	27.8 (71.3)	26.8 (69.8)	27.5 (71.4)	27.7 (71.4)
m=9 $\bar{x}=29.6$ $\sigma=2.03$ $\mu+\alpha=29.6\pm 2.5$ CV=6.86%							m=3 $\bar{x}=28.9$ $\sigma=1.63$ $\mu+\alpha=28.9\pm 2.0$ CV=5.63%					

B O D

Sample: River water - [B]

Ratio of Dilution: 6.25

added to ATU to sample

Ln	1	2	3	4	5	Av.	1	2	3	4	5	Av.
1	29.6 (57.1)	27.2 (52.0)	27.8 (53.0)	29.9 (56.7)	28.2 (53.2)	28.6 (54.4)	29.8 (59.6)	29.6 (59.4)	29.0 (58.2)	29.3 (58.3)	30.7 (61.1)	29.7 (59.3)
2	29.0 (61.1)	28.7 (60.6)	27.9 (59.2)	29.4 (62.2)	28.9 (61.6)	28.7 (60.9)	29.2 (61.5)	30.7 (64.6)	28.3 (59.9)	29.7 (62.9)	28.3 (60.3)	29.2 (61.8)
3	30.9 (63.5)	31.4 (64.5)	33.4 (66.5)	31.1 (62.6)	33.4 (67.0)	32.0 (64.8)	33.6 (69.2)	32.3 (66.5)	33.9 (67.5)	31.0 (62.4)	32.9 (65.8)	32.7 (66.3)
4	33.6 (66.9)	34.1 (68.3)	33.4 (67.6)	34.2 (67.9)	32.8 (66.1)	33.6 (67.4)	31.8 (63.0)	31.3 (62.5)	31.6 (63.8)	31.6 (63.2)	31.8 (63.7)	31.6 (63.2)
5	33.2 (60.3)	34.0 (61.2)	24.3 (43.5)	34.0 (61.7)	35.2 (64.2)	32.1 (58.2)	32.8 (59.5)	33.5 (60.3)	32.9 (58.8)		33.1 (60.3)	33.1 (59.7)
6	29.7 (61.2)	27.3 (56.6)	27.7 (58.2)	27.3 (57.2)	26.6 (56.0)	27.8 (57.9)	29.3 (60.8)	29.6 (61.6)	28.4 (60.0)	28.7 (61.0)	26.1 (55.6)	28.4 (59.7)
7	26.7 (58.8)	26.1 (57.7)	26.5 (58.8)	28.1 (59.5)	25.7 (57.2)	26.6 (58.4)	27.7 (61.0)	27.1 (60.0)	26.1 (58.0)	28.4 (60.0)	25.9 (58.0)	27.1 (59.4)
8	29.1 (69.0)	27.3 (65.2)	28.1 (67.0)	26.8 (63.6)	26.8 (64.0)	27.6 (65.8)	28.1 (65.6)	26.9 (63.5)	26.7 (64.0)	28.4 (66.6)	28.0 (66.5)	27.6 (65.2)
9	31.8 (61.9)	32.8 (63.6)	31.4 (61.9)	30.7 (58.3)	30.4 (57.6)	31.4 (60.7)						
10	30.1 (61.3)	25.7 (51.9)	27.9 (57.1)	26.3 (54.2)	26.3 (54.1)	27.3 (55.7)	26.0 (53.4)	28.9 (59.1)	29.1 (59.5)	28.3 (57.8)	28.6 (58.8)	28.2 (57.7)
	m=10	$\bar{x}=29.6$	$\sigma=2.34$	$\mu+\alpha=29.6\pm 2.9$	CV=7.91%		m=9	$\bar{x}=29.7$	$\sigma=2.10$	$\mu+\alpha=29.7\pm 2.6$	CV=7.07%	

B O D

Sample: River water - [B]
Ratio of Dilution: 8.0

ad ed to ATU to sample

Ln	1	2	3	4	5	Av.	1	2	3	4	5	Av.
1	30.2 (43.3)	29.5 (42.1)	29.0 (41.8)	28.7 (41.8)	29.4 (42.5)	29.4 (42.1)	29.6 (45.0)	29.5 (45.2)	29.8 (45.3)	30.6 (46.3)	30.2 (45.7)	29.9 (45.5)
2	26.5 (41.4)	27.1 (42.6)	27.6 (43.9)	26.5 (41.9)	25.0 (39.6)	26.5 (41.8)						
3	37.2 (58.4)	37.1 (57.6)	36.1 (56.1)	36.3 (57.3)	37.7 (59.3)	36.9 (57.7)						
4	35.2 (53.5)	35.0 (52.7)	36.0 (53.4)	35.0 (52.7)	35.0 (52.1)	35.2 (52.9)	35.1 (52.3)	34.1 (50.4)	33.0 (50.3)	32.6 (49.6)	34.2 (51.5)	33.8 (50.9)
5	38.2 (55.1)	40.2 (56.8)	36.5 (51.9)	39.0 (52.8)	36.3 (50.2)	38.0 (53.4)						
6	28.2 (44.5)	31.3 (48.0)	31.4 (48.6)	30.1 (46.8)	30.5 (48.0)	30.2 (47.1)	29.4 (47.2)	28.7 (45.7)	30.3 (47.7)	30.3 (47.7)	28.2 (45.4)	29.4 (46.8)
7	25.5 (42.0)	26.4 (43.1)	26.3 (43.4)	25.9 (42.0)	26.3 (43.8)	26.1 (42.8)	26.2 (42.8)	26.9 (43.0)	25.9 (42.5)	24.6 (39.8)	24.9 (41.0)	25.7 (42.2)
8	27.0 (46.9)	29.4 (51.3)	28.3 (49.4)	28.4 (49.3)	25.7 (44.5)	27.8 (48.3)						
9	32.5 (46.4)	29.0 (42.8)	29.1 (43.9)	32.0 (46.2)	30.6 (44.3)	30.6 (44.7)						
10	27.6 (43.8)	28.1 (44.4)	26.7 (42.6)	25.5 (40.2)	25.9 (41.2)	26.8 (42.4)	26.7 (42.2)	28.3 (43.8)	28.8 (44.5)	26.9 (41.8)	29.1 (44.8)	28.0 (43.4)
	m=10	$\bar{x}=30.8$	$\sigma=4.20$	$\mu+\alpha=30.8\pm 5.22$	CV=13.6%		m=5	$\bar{x}=29.4$	$\sigma=2.66$	$\mu+\alpha=29.4\pm 3.3$	CV=9.05	

資料Ⅳ Assay report on Nitrogen and Phosphorus analyses

1977. 7. 12

(5 2 年度)

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
NH ₄ -N (.032)	1	.0380	.0376	.0372	.0372	.0368	.0374	.0128(1)
	2	.046	.044	.044	.050	.040	.045	.014
	3	.046	.040	.039	.081	.051	.051	.036(3)
	4	.145	.000	.174	.000	.000	.064*	.344(2)
	5	.038	.034	.034	.040	.043	.038	.024(1)
	6	.035	.050	.037	.035		.039	.001(1)
	7	.098	.070	.092	.040		.075	.1(2)
	8	.034	.024	.042	.058	.025	.037	.172(1)
	9	.050	.048	.044	.046	.043	.046	.010(3)
	10	.075	.068	.070	.099	.049	.072	.123(3)
m=10	$\bar{x}=0.050$	$\sigma=0.0139$	$\mu+\alpha=0.050\pm0.017$		CV=27.8%	PE=52.3%		

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
NH ₄ -N (.158)	1	.106	.096	.112	.098	.106	.104	.020(1)
	2	.196	.216	.211	.204	.220	.209	.125
	3	.145	.101	.066	.083	.109	.101	.036(3)
	4	.186	.091	.160	.000	.000	.087*	.0344(2)
	5	.160	.157	.163	.160	.160	.160	.020(1)
	6	.184	.161	.130	.145	.145	.153	.002(1)
	7	.090	.110	.140	.106	.036	.096	.1(2)
	8	.108	.101	.094	.092	.089	.097	.206(1)
	9	.108	.108	.100	.104	.098	.104	.010(3)
	10	.166	.195	.180	.193	.089	.165	.123(3)
m=10	$\bar{x}=0.128$	$\sigma=0.0389$	$\mu+\alpha=0.128\pm0.048$		CV=30.4%	PE=-19.0%		

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
NH ₄ -N (.475)	1	.350	.364	.361	.352	.353	.356	.030(1)
	2	.576	.672	.618	.616	.598	.616	.186
	3	.491	.464	.477	.474	.500	.482	.036(3)
	4	.462	.422	.496	.046	.017	.289*	.344(2)
	5	.444	.439	.431	.448	.448	.442	.079(1)
	6	.272	.469	.628	.480	.469	.464	.000(1)
	7	1.19*	.512	.425	.437	.393	.442	.1(1)
	8	.421	.393	.399	.402	.401	.403	.182(1)
	9	.500	.500	.400	.412	.350	.432	.010(3)
	10	.508	.438	.438	.494	.463	.468	.123(3)
m=10	$\bar{x}=0.439$	$\sigma=0.0809$	$\mu+\alpha=0.439\pm0.101$		CV=18.4%	PE=-7.56%		

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
NO ₃ -N NN-1 (.152)	1	.130	.125	.130	.145	.140	.134	.014(1)
	2	.17	.19	.19	.14	.25	.19	.029abs.
	3	.140	.133	.144	.169	.169	.151	.031(2)
	4	.150	.141	.174	.186	.164	.163	
	5	.167	.167	.167	.164	.164	.166	0.0(1)
	6	.070	.220	.140	.126	.076	.126	.000(1)
	7	.163	.190	.160	.135	.170	.163	.115(1)
	8	.156	.151	.155	.150	.151	.153	.013(2)
	9	.064	.052	.052	.064	.064	.059	.010(3)
	10	.129	.255	.209	.126	.143	.172	.023(2)
m=10	$\bar{x}$	=0.148	σ =0.0342	$\mu+\alpha$ =0.148 $\pm$ 0.043	CV=23.1%	PE=-2.63%		

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
NO ₃ -N NN-2 (.506)	1	.575	.550	.550	.564	.565	.560	.010(1)
	2	.46	.55	.65	.62	.70	.60	.029abs.
	3	.521	.517	.535	.549	.549	.534	.031(2)
	4	.549	.494	.532	.564	.536	.535	
	5	.595	.614	.525	.595	.620	.590	0.0(1)
	6	.676	.610	.600	.626	.664	.635	.000(1)
	7	.510	.540	.520	.520	.535	.525	.115(1)
	8	.509	.509	.518	.527	.520	.517	.014(2)
	9	.483	.439	.483	.519	.519	.487	.010(3)
	10	.558	.394	.503	.440	.443	.468	.023(2)
m=10	$\bar{x}$	=0.545	σ =0.0491	$\mu+\alpha$ =0.545 $\pm$ 0.061	CV=9.01%	PE=7.71%		

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
NO ₃ -N NN-3 (1.52)	1	1.75	1.48	1.65	1.73	1.70	1.66	.014(1)
	2	1.48	1.48	1.46	1.52	1.59	1.51	.011abs.
	3	1.34	1.41	1.44	1.40	1.33	1.38	.031(2)
	4	.982	1.02	1.09	.994	1.01	1.02	
	5	1.27	1.29	1.30	1.32	1.34	1.30	0.0(1)
	6	1.80	1.88	1.96	1.79	1.94	1.87	.000(1)
	7	1.43	1.60	1.60	1.57	1.57	1.55	.115(1)
	8	1.56	1.59	1.56	1.53	1.53	1.55	.014(2)
	9	1.22	1.22	1.16	1.20	1.22	1.20	.010(3)
	10	1.50	1.26	1.23	1.51	1.46	1.39	.023(2)
m=10	$\bar{x}$	=1.44	σ =0.228	$\mu+\alpha$ =1.44 $\pm$ 0.28	CV=15.8%	PE=-5.07%		

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
Org-N NK-1 (.492)	1	.513	.523	.538	.513	.558	.529	.201(1)
	2	.384	.656	.360	.472	.436	.461	.015
	3	.415	.499	.467	.463	.448	.462	.240(3)
	4	.257	.293	.272	.173	.174	.234	.419(2)
	5	.413	.391	.406	.429	.425	.413	.177(1)
	6	.424	.480	.339	.339		.396	.122(1)
	7	.462	.537	.668	.456	.431	.510	.1(2)
	8	.497	.453	.441	.453	.504	.470	.45(1)
	9	.401	.368	.361	.364	.360	.371	.010(3)
	10	.475	.553	.57	.485	.566	.530	.170(3)
m=10		$\bar{x}=0.437$	$\sigma=0.0852$	$\mu+\alpha=0.437\pm0.106$		CV=19.5%	PE=-11.2%	

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
Org-N NK-2 (1.97)	1	1.10	1.32	1.49	1.44	1.37	1.34	.266(1)
	2	1.23	1.14	1.16	2.51*	1.43	1.24	.015
	3	1.94	2.05	1.83	2.02	1.93	1.95	.24(3)
	4	.984	.984	1.21	.808	.976	.992	.419(2)
	5	1.90	1.98	1.88	1.85	1.73	1.87	.54(1)
	6	2.26	1.62	1.70	2.26	2.42	2.05	.512(1)
	7	1.30	1.25	1.50			1.35	.1(2)
	8	1.84	1.62	1.71	1.41	1.34	1.58	.914(1)
	9	1.86	1.86	1.64	1.66	1.62	1.73	.010(3)
	10	1.90	2.06	2.10	2.02	1.97	2.01	.170(3)
m=10		$\bar{x}=1.61$	$\sigma=0.348$	$\mu+\alpha=1.61\pm0.43$		CV=21.6%	PE=-18.3%	

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
Org-N NK-3 (4.43)	1	2.63	2.78	2.76	2.85	2.79	2.76	.373(1)
	2	3.20	4.34	3.14	3.38	3.01	3.41	.64
	3	4.39	4.62	4.31	4.27	4.20	4.36	.240(3)
	4	2.51	2.38	1.84	2.37	1.25	2.07	.419(2)
	5	4.32	4.27	4.09	4.14	4.02	4.17	.18(1)
	6	3.87	4.03	3.71	3.55	3.55	3.74	1.02(1)
	7	4.12	3.75	3.87	6.62	4.85	4.64	.1(2)
	8	4.34	4.14	4.12	4.24	4.21	4.21	.873(1)
	9	4.12	4.08	3.92	4.00	3.80	3.98	.010(3)
	10	4.07	4.37	4.40	4.13	4.29	4.25	.170(3)
m=10		$\bar{x}=3.72$	$\sigma=0.771$	$\mu+\alpha=3.72\pm0.96$		CV=20.7%	PE=-16.0%	

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
Ortho-P PO-1 (.0204)	1	.020	.020	.018	.020	.018	.019	.001(1)
	2	.025	.025	.022	.025	.025	.024	.020
	3	.021	.019	.020	.020	.019	.020	.004(3)
	4	.019	.019	.019	.021	.021	.020	
	5	.023	.022	.023	.023	.023	.023	.00(1)
	6	.017	.015	.017	.017	.015	.016	.000(1)
	7	.019	.018	.018	.018	.018	.018	.000(1)
	8	.025	.025	.023	.027	.025	.025	.044(1)
	9	.030	.025	.025	.027	.025	.026	.005(3)
	10	.027	.027	.027	.029	.027	.027	.001(2)
m=10		$\bar{x}=0.022$	$\sigma=0.0035$	$\mu+\alpha=0.022\pm0.004$		CV=15.9%	PE=7.84%	

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
Ortho-P PO-2 (.164)	1	.156	.158	.158	.158	.158	.157	.001(1)
	2	.173	.173	.175	.173	.173	.173	.02
	3	.162	.162	.160	.163	.162	.162	.000(3)
	4	.166	.166	.163	.165	.163	.165	
	5	.161	.166	.165	.163	.163	.164	.00(1)
	6	.154	.162	.162	.164	.168	.162	.000(1)
	7	.160	.162	.162	.160	.160	.161	.000(1)
	8	.171	.171	.167	.167	.171	.169	.044(1)
	9	.170	.170	.169	.172	.172	.171	.005(3)
	10	.173	.174	.174	.175	.174	.174	.001(2)
m=10		$\bar{x}=0.166$	$\sigma=0.0054$	$\mu+\alpha=0.166\pm0.007$		CV=3.25%	PE=1.22%	

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
Ortho-P PO-3 (.408)	1	.404	.403	.406	.404	.403	.404	.001(1)
	2	.435	.435	.446	.425	.428	.434	.02
	3	.408	.405	.408	.403	.408	.406	.000(3)
	4	.414	.411	.411	.414	.414	.413	
	5	.417	.420	.420	.415	.411	.417	.00(1)
	6	.405	.411	.403	.405	.405	.406	.000(1)
	7	.398	.400	.400	.400	.400	.400	.000(1)
	8	.406	.412	.405	.402	.420	.409	.044(1)
	9	.406	.416	.416	.414	.416	.414	.005(3)
	10	.414	.414	.413	.415	.415	.414	.001(2)
m=10		$\bar{x}=0.412$	$\sigma=0.0090$	$\mu+\alpha=0.412\pm0.011$		CV=2.18%	PE=0.98%	

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
T-P PT-1 (.0234)	1	.027	.024	.024	.026	.026	.025	.001(1)
	2	.017	.020	.020	.020	.020	.019	.01
	3	.018	.021	.021	.021	.021	.020	.000(3)
	4	.025	.022	.024	.027	.025	.025	.021
	5	.030	.032	.029	.032	.031	.031	.00(1)
	6	.015	.015	.015	.014	.017	.015	.008(1)
	7	.025	.025	.025	.025	.025	.025	.00(1)
	8	.032	.032	.032	.023	.036	.031	.049(1)
	9	.024	.019	.024	.022	.027	.023	.010(3)
	10	.021	.021	.025	.027	.021	.023	.012(2)
m=10	$\bar{x}$	=0.024	σ	=0.0047	$\mu+\alpha$	=0.024 $\pm$ 0.006	CV=19.6%	PE=2.56%

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
T-P PT-2 (.176)	1	.181	.176	.179	.178	.179	.178	.001(1)
	2	.110	.147	.155	.167	.145	.145	.01
	3	.162	.170	.160	.140	.154	.157	.000(3)
	4	.177	.177	.175	.179	.177	.177	.021
	5	.185	.191	.193	.196	.193	.192	.00(1)
	6	.168	.172	.170	.170	.168	.170	.008(1)
	7	.178	.178	.179	.181	.181	.179	.00(1)
	8	.196	.196	.172	.171	.180	.181	.049(1)
	9	.179	.190	.183	.188	.188	.186	.010(3)
	10	.179	.177	.184	.192	.186	.184	.012(2)
m=10	$\bar{x}$	=0.175	σ	=0.0134	$\mu+\alpha$	=0.175 $\pm$ 0.017	CV=7.66%	PE=-0.57%

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	Blank
T-P PT-3 (.467)	1	.472	.470	.470	.470	.470	.470	.001(1)
	2	.405	.425	.400	.393	.393	.403	.01(1)
	3	.410	.363	.414	.330	.461	.396	.000(3)
	4	.447	.450	.443	.457	.457	.451	.021
	5	.462	.472	.464	.467	.458	.465	.00(1)
	6	.440	.438	.440	.434	.440	.438	.008(1)
	7	.481	.482	.481	.480	.479	.481	.00(1)
	8	.440	.441	.438	.449	.436	.441	.049(1)
	9	.470	.454	.474	.477	.474	.470	.010(3)
	10	.457	.459	.463	.459	.463	.460	.012(2)
m=10	$\bar{x}$	=0.448	σ	=0.0272	$\mu+\alpha$	=0.448 $\pm$ 0.034	CV=6.07%	PE=-4.07%

Assay report on Nitrogen and Phosphorus analyses

1977. 10. 19/10.21

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	CV(%)
NH ₄ -N[A]	1	.081	.081	.078	.072	.080	.0784	4.85
	2	.157	.158	.182	.144	.141	.1564	10.36
	3	.046	.061	.057	.053	.055	.0544	10.28
	4	.065	.060	.088	.067	.061	.0682	16.81
	5	.121	.153	.148	.142	.145	.1418	8.67
	6	.056	.064	.052	.062	.045	.0558	13.74
	7	.032	.040	.048	.052	.056	.0456	20.94
	8	.043	.046	.036	.042	.031	.0396	15.06
	9	.343	.348	.320	.264	.264	.3078	13.43
	10	.051	.058	.052	.052	.076	.0578	18.18
m=10		$\bar{x}=0.1007$	$\sigma=0.0787$	$\mu+\alpha=0.1007\pm0.0978$		CV=78.2%		
	Ln	1	2	3	4	5	Av.	CV(%)
NH ₄ -N[B]	1	.555	.521	.530	.543	.570	.5438	3.59
	2	.264	.198	.200	.260	.193	.2230	15.33
	3	1.03	1.79	1.18	1.41	1.56	1.394	21.67
	4	.054	.050	.056	.092	.054	.0612	28.45
	5	.525	.323	.544	.538	.587	.5034	20.58
	6	.412	.882	.828	.332	.394	.5696	46.12
	7	.568	.532	.568	.520	.552	.5480	3.93
	8	.633	.439	.481	.345	.345	.4486	26.50
	9	.456	.512	.495	.429	.485	.4754	6.93
	10	.481	.462	.500	.468	.536	.4894	6.10
m=10		$\bar{x}=0.5256$	$\sigma=0.3278$	$\mu+\alpha=0.5256\pm0.4075$		CV=62.4%		
	Ln	1	2	3	4	5	Av.	CV(%)
Org-N[A]	1	.298	.322	.315	.294	.289	.3036	4.67
	2	.340	.320	.305	.380	.380	.3450	9.93
	3	.256	.250	.240	.234	.230	.2420	4.49
	4	.499	.495	.480	.479	.485	.4876	1.84
	5	.138	.173	.169	.130	.137	.1494	13.42
	6	.307	.296	.298	.302	.296	.2998	1.57
	7	.256	.208	.258	.160	.320	.2404	2.50
	8	.224	.185	.205	.199	.238	.2102	9.96
	9	.456	.308	.488	.434	.362	.4096	17.87
	10	.144	.166	.145	.145	.170	.1540	8.35
m=10		$\bar{x}=0.2842$	$\sigma=0.1028$	$\mu+\alpha=0.2842\pm0.1278$		CV=36.2%		

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	CV(%)
Org-N[B]	1	5.07	5.30	7.62	9.28	5.32	6.518	28.55
	2	12.9	12.9	12.4	12.9	13.2	12.86	2.23
	3	11.4	10.8	10.1	11.6	10.7	10.92	5.48
	4	11.0	11.1	11.7	10.8	11.5	11.22	3.30
	5	5.38	5.41	5.63	5.41	5.90	5.546	4.00
	6	8.00	7.39	9.95	7.68	10.6	8.724	16.63
	7	12.7	13.5	10.3	11.2	13.0	12.14	11.07
	8	11.5	12.3	11.5	11.7	11.4	11.68	3.11
	9	12.8	13.4	14.2	13.2	12.0	13.12	6.16
	10	11.3	11.7	11.5	11.3	11.2	11.40	1.75
	m=10	$\bar{x}=10.41$	$\sigma=2.480$	$\mu+\alpha=10.41\pm 3.083$		CV=23.8%		

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	CV(%)
NO ₃ -N[A]	1	.660	.640	.670	.673	.678	.6642	2.27
	2	.450	.431	.349	.367	.354	.3902	12.01
	3	.362	.367	.360	.362	.357	.3616	1.01
	4	.352	.269	.274	.307	.284	.2972	11.43
	5	.221	.233	.233	.245	.241	.2346	3.92
	6	.418	.302	.392	.415	.342	.3738	13.47
	7	.480	.520	.460	.560	.450	.4940	9.23
	8	.416	.399	.401	.414	.414	.4088	1.98
	9	.380	.380	.380	.380	.380	.3800	0.00
	10	.390	.421	.428	.409	.409	.4114	3.52
	m=10	$\bar{x}=0.4016$	$\sigma=0.1093$	$\mu+\alpha=0.4016\pm 0.1359$		CV=27.2%		

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	CV(%)
NO ₃ -N[B]	1	2.04	2.10	2.01	2.06	2.08	2.058	1.70
	2	1.51	1.41	1.38	1.32	1.50	1.424	5.69
	3	1.81	1.76	1.79	1.71	1.77	1.768	2.13
	4	1.42	1.27	1.47	1.31	1.25	1.344	7.19
	5	1.32	1.34	1.22	1.42	1.42	1.344	6.19
	6	1.27	1.38	1.47	1.66	1.62	1.480	11.01
	7	1.58	1.44	1.57	1.53	1.57	1.538	3.77
	8	1.82	1.82	1.81	1.82	1.80	1.814	0.49
	9	1.10	1.10	1.22	1.22	1.22	1.172	5.62
	10	1.99	1.93	2.05	2.14	1.89	2.000	4.95
	m=10	$\bar{x}=1.594$	$\sigma=0.284$	$\mu+\alpha=1.594\pm 0.353$		CV=17.8%		

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	CV(%)
Ortho-P [A]	1	.026	.025	.025	.026	.025	.0254	1.79
	2	.045	.043	.041	.041	.041	.0422	4.26
	3	.020	.023	.021	.021	.021	.0212	5.22
	4	.024	.018	.022	.019	.025	.0216	13.86
	5	.029	.030	.029	.029	.028	.0290	2.44
	6	.025	.024	.024	.025	.024	.0244	2.28
	7	.028	.028	.028	.028	.028	.0280	0.00
	8	.040	.039	.039	.040	.040	.0396	1.37
	9	.050	.049	.047	.050	.053	.0498	4.34
	10	.020	.021	.021	.021	.022	.0210	3.37
m=10		$\bar{x}=0.030$	$\sigma=0.0096$	$\mu+\alpha=0.030\pm0.012$		CV=31.8%		

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	CV(%)
Ortho-P [B]	1	.318	.318	.320	.320	.324	.3200	0.76
	2	.420	.400	.406	.400	.400	.4052	2.14
	3	.264	.256	.259	.271	.259	.2618	2.25
	4	.220	.220	.217	.225	.212	.2188	2.18
	5	.539	.535	.539	.535	.535	.5366	0.41
	6	.352	.352	.352	.344	.352	.3504	1.02
	7	.313	.341	.328	.334	.335	.3302	3.21
	8	.320	.320	.318	.322	.337	.3234	2.39
	9	.296	.311	.314	.312	.305	.3076	2.37
	10	.234	.248	.235	.234	.235	.2372	2.56
m=10		$\bar{x}=0.239$	$\sigma=0.0866$	$\mu+\alpha=0.329\pm0.108$		CV=26.3%		

	Ln	1	2	3	4	5	Av.	CV(%)
T-P[A]	1	.048	.050	.049	.051	.050	.0496	2.28
	2	.045	.043	.041	.041	.041	.0422	4.26
	3	.043	.046	.046	.050	.046	.0462	5.41
	4	.052	.046	.045	.044	.048	.0470	6.73
	5	.050	.048	.048	.051	.051	.0496	3.03
	6	.135	.135	.151	.147	.138	.1412	5.22
	7	.052	.060	.055	.054	.058	.0558	5.70
	8	.040	.039	.039	.040	.040	.0396	1.37
	9	.050	.049	.047	.050	.053	.0498	4.34
	10	.112	.124	.117	.115	.118	.1172	3.79
m=10		$\bar{x}=0.0638$	$\sigma=0.0334$	$\mu+\alpha=0.0638\pm0.0042$		CV=52.0%		

T-P [B]	Ln	1	2	3	4	5	Av.	CV(%)
	1	1.31	1.30	1.30	1.31	1.29	1.302	0.64
	2	.830	.724	.880	.724	.830	.7976	8.80
	3	.870	1.04	1.18	1.06	1.04	1.038	10.63
	4	.963	1.07	.964	1.11	1.08	1.037	6.64
	5	1.27	1.27	1.28	1.26	1.28	1.272	0.66
	6	1.43	1.43	1.31	1.37	1.37	1.382	3.64
	7	1.14	1.15	1.18	1.19	1.14	1.160	2.02
	8	1.24	1.25	1.24	1.24	1.27	1.248	1.04
	9	1.04	1.04	1.03	1.01	1.04	1.032	1.27
	10	1.71	1.28	1.27	1.68	1.70	1.528	15.1
m=10	$\bar{x}$	1.180	σ	0.1998	$\mu+\alpha$	1.180 $\pm$ 0.248	CV=16.9%	

S S [A]	Ln	1	2	3	4	5	Av.	CV(%)
	1	8.0	12.4	9.4	7.8	9.2	9.36	19.58
	2	8.0	7.2	9.4	9.8	8.6	8.60	12.20
	3	5.6	7.3	9.5	10.3	6.7	7.88	24.84
	4	7.2	8.0	7.2	7.4	8.2	7.60	6.17
	5	10.0	9.6	9.8	9.8	9.8	9.80	1.44
	6	4.9	1.8	3.9	7.0	2.3	3.98	52.36
	7	9.0	10.8	12.0	9.8	12.8	10.88	14.25
	8	9.7	9.0	11.3	10.1	11.0	10.22	9.23
	9	5.6	6.4	6.6	5.4	7.0	6.20	10.93
	10	6.8	8.0	7.8	7.2	10.8	8.12	19.41
m=10	$\bar{x}$	8.26	σ	1.94	$\mu+\alpha$	8.26 $\pm$ 2.41	CV=23.5%	

S S [B]	Ln	1	2	3	4	5	Ave.	CV(%)
	1	68	123	130	71	84	95.2	30.85
	2	90	82	84	104	101	92.2	10.77
	3	67	70	67	61	64	65.8	5.18
	4	34	37	30	31	29	32.2	10.22
	5	75	77	71	72	76	74.2	3.50
	6	50	59	66	66	55	59.2	11.83
	7	61	61	80	70	56	65.6	14.40
	8	63	77	65	65	60	66.0	9.82
	9	71	75	77	71	73	73.4	3.57
	10	57	81	64	107	93	80.4	25.64
m=10	$\bar{x}$	70.4	σ	16.9	$\mu+\alpha$	70.4 $\pm$ 21.0	CV=24.0%	

Blank-value

mg/l

Ln	NH ₄ -N		NO ₃ -N		Org-N		ortho-P		T-P		S S	
	[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]	[A]	[B]
L-1	.0172	.068	.013	.023	.056	.052	.00	.00	.00	.00	0.2	0.2
L-2		.10		.06		.44		.001		.001	1.5	.0
L-3	.018	.026	.016	.016	.054	.093	.000	.000	.000	.000	-0.78	-0.78
L-4	.113	.113	.0336	.0315	.118	.118	.000	-0.0046	.000	.000	-0.20	-0.18
L-5	.034	.000	.000	.000	.070	.000	.000	.000	.000	.000	1.0	1.0
L-6	.016	.022	.000	.000	.304	.116	.000	.000	.000	.000	-0.0014	-0.0023
L-7	.056	.056			.256	-0.4	.000	.000	.018	.018	0.001	0.001
L-8	.099	.099	.005	.005	.196	.196			.007	.007	0.0	0.0
L-9	.013	.013	.000	.000	.010	.010	.000	.000	.000	.000	0	0
L-10	.034	.023	.000	.000	.099	.129	.000	.000	.000	.001	0.3	0.3

1978. 9. 20

資料 V Assay report on toxic materials analyses

(5 3 年度)

Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
1						
2	.0460	.045	.040	.038	.042	.0422
3	.0384	.0453	.0392	.0418	.0369	.0403
As-1	4	.0418	.0428	.0411	.0419	.0422
$\mu=.0424$	5	.0432	.0439	.0439	.0424	.0434
- 原子吸光	6	.0410	.0430	.0400	.0420	.0440
光度法 -	7	.0400	.0410	.0400	.0390	.0430
	8	.0378	.0388	.0388	.0378	.0368
	9	.0360	.0370	.0380	.0430	.0350
	10	.	.	.	.	.
m=8	$\bar{x}=0.0408$	$\sigma=0.0019$	$\mu+\alpha=0.00408\pm0.0024$		PE=-3.77% CV=4.66%	
Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
1	.	.	.	.	.	.
2	.0184	.0108	.0160	.0168	.0160	.0156
3	.0119	.0128	.0122	.0108	.0139	.0123
As-2	4	.0108	.0113	.0109	.0109	.0110
$\mu=.0108$	5	.0122	.0120	.0107	.0118	.0112
- 原子吸光	6	.0130	.0110	.0120	.0130	.0110
光度法 -	7	.0140	.0190	.0190	.0200	.0190
	8	.0107	.0090	.0056	.0064	.0090
	9	.0180	.0190	.0150	.0180	.0170
	10	.	.	.	.	.
m=8	$\bar{x}=0.0134$	$\sigma=0.0031$	$\mu+\alpha=0.0134\pm0.0039$		PE=24.1% CV=23.1%	
Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
1	.0310	.0300	.0300	.0370	.0340	.0324
2	.0407	.0392	.0406	.0393	.0393	.0398
3	.0386	.0387	.0409	.0402	.0387	.0394
As-1	4	.0444	.0516	.0591	.0504	.0444
$\mu=.0424$	5	.0391	.0373	.0403	.0385	.0399
- 吸光光度法 -	6	.0360	.0350	.0340	.0360	.0360
	7	.0390	.0380	.0400	.0390	.0720
	8	.0282	.0404	.0332	.0288	.0340
	9	.0400	.0380	.0400	.0390	.0380
	10	.0340	.0230	.0260	.0360	.0320
m=10	$\bar{x}=0.0377$	$\sigma=0.0053$	$\mu+\alpha=0.0377\pm0.0066$		PE=-11.1% CV=14.1%	

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
As-2 $\mu=.0108$ - 吸光光度法 -	1	.0130	.0130	.0130	.0130	.0140	.0132
	2	.0088	.0092	.0097	.0098	.0098	.0095
	3	.0091	.0089	.0116	.0102	.0086	.0097
	4	.0120	.0112	.0124	.0108	.0124	.0118
	5	.0104	.0102	.0102	.0104	.0104	.0103
	6	.0090	.0080	.0090	.0100	.0090	.0090
	7	.0120	.0100	.0100	.0100	.0100	.0104
	8	.0053	.0052	.0067	.0044	.0059	.0055
	9	.0130	.0100	.0120	.0100	.0110	.0112
	10	.0080	.0040	.0090	.0090	.0080	.0085
	m=10	$\bar{x}=0.0099$	$\sigma=0.0020$	$\mu+\alpha=0.0099\pm0.0025$		PE=-8.3% CV=20.2%	
	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Cr-1 $\mu=.0200$ 10mm Cell - 吸光光度法 -	1	.0154	.0176	.0173	.0151	.0157	.0162
	2	.0190	.0190	.0200	.0200	.0200	.0196
	3	.0220	.0220	.0220	.0220	.0220	.0220
	4	.0280	.0290	.0260	.0310	.0280	.0284
	5	.0200	.0190	.0200	.0200	.0200	.0198
	6	.0200	.0200	.0200	.0200	.0200	.0200
	7	.0140	.0160	.0180	.0180	.0200	.0172
	8	.0140	.0160	.0160	.0180	.0160	.0160
	9	.0200	.0180	.0180	.0180	.0200	.0188
	10	.0150	.0140	.0150	.0150	.0150	.0148
	m=9	$\bar{x}=0.0193$	$\sigma=0.0037$	$\mu+\alpha=0.0193\pm0.0046$		PE=-3.5% CV=19.2%	
	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Cr-1 $\mu=.0200$ 50mm Cell - 吸光光度法 -	1	.	.	.	.	.	.
	2	.0210	.0210	.0210	.0180	.0200	.0196
	3	.0230	.0230	.0200	.0200	.0200	.0220
	4	.0170	.0170	.0170	.0160	.0180	.0170
	5	.0200	.0200	.0200	.0200	.0200	.0200
	6	.0200	.0190	.0190	.0200	.0200	.0196
	7	.0280	.0270	.0280	.0240	.0250	.0264
	8	.0170	.0180	.0150	.0170	.0170	.0168
	9	.	.	.	.	.	.
	10	.	.	.	.	.	.
	m=7	$\bar{x}=.0202$	$\sigma=0.0030$	$\mu+\alpha=0.0202\pm0.0037$		PE=1.0% CV=14.9%	

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Cr-2 $\mu=.2000$ - 吸光光度法 -	1	.180	.204	.194	.193	.192	.1930
	2	.203	.203	.204	.204	.203	.2030
	3	.201	.201	.201	.201	.201	.2010
	4	.201	.200	.201	.203	.201	.2010
	5	.204	.204	.203	.203	.195	.2020
	6	.199	.199	.199	.199	.199	.1990
	7	.160	.168	.168	.168	.170	.1670
	8	.193	.197	.193	.199	.194	.1950
	9	.190	.195	.195	.200	.195	.1950
	10	.200	.200	.198	.198	.200	.1990
	m=10	$\bar{x}=0.196$	$\sigma=0.0100$	$\mu+\alpha=0.196\pm0.012$		PE=-2% CV=5.4%	
	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Cr-3 $\mu=.6000$ - 吸光光度法 -	1	.607	.576	.559	.550	.568	.572
	2	.614	.614	.614	.614	.614	.614
	3	.600	.600	.600	.600	.600	.600
	4	.572	.575	.575	.572	.578	.574
	5	.600	.600	.611	.589	.592	.598
	6	.599	.599	.599	.599	.599	.599
	7	.455	.468	.468	.468	.468	.465
	8	.592	.597	.594	.594	.597	.595
	9	.595	.585	.585	.585	.595	.589
	10	.601	.609	.609	.601	.609	.606
	m=10	$\bar{x}=0.581$	$\sigma=0.0407$	$\mu+\alpha=0.581\pm0.051$		PE=-3.2% CV=7.0%	
	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Cr-1 $\mu=.0200$ - 原子吸光 光度法 -	1	.019	.019	.020	.020	.020	.0196
	2	.016	.015	.015	.017	.017	.0160
	3	.018	.018	.018	.018	.018	.0180
	4	.016	.017	.015	.017	.017	.0164
	5	.019	.018	.025	.024	.023	.0218
	6	.	.	.	.	.	.
	7	.034	.030	.026	.026	.026	.0284
	8	.021	.018	.030	.019	.021	.0218
	9	.013	.015	.016	.015	.014	.0146
	10	.	.	.	.	.	.
	m=8	$\bar{x}=0.0196$	$\sigma=0.0042$	$\mu+\alpha=0.0196\pm0.0052$		PE=-2.0% CV=21.4%	

		Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Cr-2 $\mu=.2000$ - 原子吸光 光度法 -	1		.199	.211	.199	.202	.199	.202
	2		.233	.231	.225	.221	.225	.227
	3		.240	.230	.230	.240	.230	.234
	4		.185	.190	.180	.179	.185	.184
	5		.195	.199	.199	.191	.188	.194
	6		.	.	.	.	.	.
	7		.272	.272	.260	.232	.220	.251
	8		.376	.350	.356	.344	.278	.341
	9		.157	.172	.174	.181	.178	.172
	10		.	.	.	.	.	.
m=7		$\bar{x}=0.226$	$\sigma=0.0502$	$\mu+\alpha=0.226\pm0.062$		PE=13.0% CV=22.2%		
		Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
Cr-3 $\mu=.600$ - 原子吸光 光度法 -	1		.616	.599	.604	.627	.616	.6124
	2		.568	.616	.632	.613	.575	.6008
	3		.650	.650	.700	.670	.690	.6720
	4		.547	.537	.551	.541	.535	.5422
	5		.555	.558	.511	.460	.461	.5090
	6		.	.	.	.	.	.
	7		.580	.696	.656	.664	.652	.6496
	8		.732	.618	.642	.782	.732	.7012
	9		.468	.478	.470	.467	.481	.4728
	10		.	.	.	.	.	.
m=8		$\bar{x}=0.595$	$\sigma=0.08071$	$\mu+\alpha=0.595\pm0.081$		PE=0.8% CV=13.6%		
		Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
CN-1* $\mu=.0320$ - 吸光光度法 -	1		.018	.020	.019	.020	.019	.0192
	2		.032	.032	.032	.030	.031	.0314
	3		.029	.028	.028	.029	.029	.0286
	4		.032	.032	.033	.033	.033	.0326
	5		.0343	.0335	.0262	.0341	.038	.0332
	6		.021	.019	.017	.029	.025	.0222
	7		.027	.029	.028	.027	.030	.0282
	8		.029	.031	.021	.028	.021	.0260
	9		.036	.037	.036	.035	.036	.0360
	10		.030	.032	.031	.033	.032	.0316
m=9		$\bar{x}=0.0289$	$\sigma=0.0049$	$\mu+\alpha=0.0289\pm0.0061$		PE=-9.7% CV=17.0%		

	Ln	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
	1	.035	.041	.037	.039	.037	.0378
	2	.055	.055	.054	.054	.053	.0542
	3	.055	.055	.057	.055	.056	.0556
CN-2**	4	.064	.064	.064	.065	.064	.0642
$\mu=.060$	5	.072	.075	.075	.071	.071	.0727
- 吸光光度法 -	6	.048	.045	.047	.053	.050	.0486
	7	.057	.059	.057	.059	.058	.0580
	8	.060	.051	.057	.050	.018	.0545
	9	.071	.071	.072	.071	.071	.0712
	10	.053	.059	.059	.046	.054	.0542
m=9		$\bar{x}=0.0571$	$\sigma=0.0098$	$\mu+\alpha=0.0571\pm0.012$		PE=-4.8% CV=17.2%	

* m=10の場合: $\bar{x}=0.0289$ $\sigma=0.005196$ $\mu+\alpha=0.029\pm0.004$ PE=-9.4%
CV=17.9%

** m=10の場合: $\bar{x}=0.0572$ $\sigma=0.01027$ $\mu+\alpha=0.057\pm0.009$ PE=-5.0%
CV=18.0%

As (A-1) — 比色法 —	Ln	1	2	3	4	5	Av.
	1	.014	.015	.015	.015	.015	.0148
	2	.0172	.0171	.0194	.0170	.0173	.0176
	3	.019	.018	(.011*)	.018	.017	.0180 (.0166)
	4	.0167	.0167	.0154	.0154	.0167	.0162
	5	.0154	.0147	.0150	.0151	.0147	.0150
	6	.016	.015	.016	.017	.016	.0160
	7	.0178	.0172	.0168	.0178	.0160	.0171
	8	.0159	.0177	.0155	.0167	.0161	.0164
	9	.0135	.0140	.0140	.0165	.0150	.0146
	10	.013	.014	.012	.014	.015	.0136
m=10		$\bar{x}=0.0159$	$\sigma=0.00134$	$\mu+\alpha=0.0159\pm0.0017$		CV=8.43%	

As (A-2) — 比色法 —	Ln	1	2	3	4	5	Av.
	1	.036	.039	.036	.037	.037	.0370
	2	.0438	.0450	.0457	.0444	.0428	.0443
	3	.047	.042	.043	.048	.043	.0446
	4	.0425	.0387	.0374	.0399	.0387	.0394
	5	.0430	.0430	.0441	.0422	.0476	.0440
	6	.042	.042	.039	.042	.042	.0414
	7	.0426	.0390	.0398	.0450	.0430	.0419
	8	.0395	.0395	.0422	.0390	.0422	.0405
	9	.0430	.0395	.0400	.0385	.0400	.0402
	10	.026	.031	.035	.028	.034	.0308
m=10		$\bar{x}=0.0404$	$\sigma=0.00392$	$\mu+\alpha=0.0404\pm0.0049$		CV=9.70%	

As (A-1) — 原子吸光 —	Ln	1	2	3	4	5	Av.
	1						
	2	.0170	.0170	.0177	.0170	.0160	.0169
	3	.0180	.0157	.0137	.0140	.0130	.0149
	4	.0181	.0184		.0193	.0178	.0184
	5	.0173	.0161	.0146	.0162	.0160	.0160
	6	.020	.016	.018	.016	.018	.0176
	7	.018	.015	.017	.018	.018	.0172
	8	.0274	.0174	.0237	.0301		.0247
	9	.0105	.0115	.0130	.0106	.0120	.0115
m=8		$\bar{x}=0.0172$	$\sigma=0.00348$	$\mu+\alpha=0.0172\pm0.0043$		CV=20.2%	

As (A-2) — 原子吸光	Ln	1	2	3	4	5	Av.
	1						
	2	.0350	.0338	.0362	.0345	.0330	.0345
	3	.0350	.0360	.0444	.0350	.0424	.0386
	4	.0386	.0382	.0392	.0373	.0386	.0384
	5	.0387	.0399	.0399	.0417	.0396	.0400
	6	.045	.043	.045	.043	.048	.0448
	7	.047	.049	.046	.052	.048	.0484
	8	.0500	.0518	.0564	.0527	.0546	.0531
	9	.0385	.0495	.0433	.0487	.0445	.0449
	10						
m=8	$\bar{x}=0.0428$	$\sigma=0.00570$	$\mu+\alpha=0.0428\pm0.0071$		CV=13.3%		
Cr (CR-1) 10mm Cell	Ln	1	2	3	4	5	Av.
	1	.0228	.0228	.0228	.0212	.0228	.0225
	2	.0256	.0256	.0294	.0256	.0294	.0271
	3	.021	.021	.021	.021	.021	.0210
	4	.020	.020	.020	.020	.020	.0200
	5	.020	.021	.021	.021	.021	.0208
	6	.021	.021	.023	.023	.021	.0218
	7	.0230	.0254	.0254	.0246	.0230	.0243
	8	.0207	.0207	.0207	.0207	.0207	.0207
	9	.022	.022	.024	.022	.026	.0232
	10	.0190	.0190	.0190	.0190	.0190	.0190
m=10	$\bar{x}=0.0220$	$\sigma=0.00224$	$\mu+\alpha=0.0220\pm0.0028$		CV=10.2%		
Cr (CR-1) 50mm Cell	Ln	1	2	3	4	5	Av.
	1	.022	.0220	.0220	.0223	.0217	.0220
	2	.0256	.0268	.0290	.0274	.0288	.0275
	3	.022	.020	.020	.022	.021	.0210
	4	.023	.023	.024	.023	.023	.0232
	5	.024	.023	.024	.024	.024	.0238
	6	.023	.024	.023	.023	.024	.0234
	7	.0226	.0226	.0226	.0226	.0218	.0224
	8	.0213	.0209	.0225	.0213	.0209	.0214
	9	.023	.023	.023	.023	.023	.0230
	10	.0244	.0228	.0234	.0218	.0228	.0230
m=10	$\bar{x}=0.0231$	$\sigma=0.00170$	$\mu+\alpha=0.0231\pm0.0021$		CV=7.36%		

Cr (CR-2) 10 mm Cell	Ln	1	2	3	4	5	Av.
	1	.186	.186	.188	.186	.188	.187
	2	.180	.182	.180	.180	.182	.181
	3	.178	.180	.176	.176	.170	.176
	4	.182	.184	.184	.184	.184	.184
	5	.181	.181	.181	.181	.182	.181
	6	.180	.180	.180	.180	.180	.180
	7	.180	.180	.180	.180	.180	.180
	8	.163	.170	.170	.170	.170	.169
	9	.167	.167	.165	.165	.167	.166
	10	.174	.174	.176	.177	.174	.175
m=10		$\bar{x}=0.180$	$\sigma=0.00617$	$\mu+\alpha=0.180\pm0.008$		CV=3.43%	
Cr (CR-3) 10 mm Cell	Ln	1	2	3	4	5	Av.
	1	.646	.641	.640	.644	.646	.643
	2	.624	.632	.628	.624	.628	.627
	3	.612	.616	.608	.612	.612	.612
	4	.616	.614	.614	.614	.614	.614
	5	.620	.620	.619	.620	.619	.620
	6	.619	.623	.617	.617	.622	.620
	7	.565	.565	.565	.565	.565	.565
	8	.607	.641	.619	.621	.611	.620
	9	.590	.590	.600	.590	.590	.592
	10	.606	.608	.616	.608	.612	.608
m=10		$\bar{x}=0.612$	$\sigma=0.0200$	$\mu+\alpha=0.612\pm0.025$		CV=3.27%	
CN (C-1)	Ln	1	2	3	4	5	Av.
	1	.013	.014	.015	.014	(.006)*	.0140 (.0124)
	2	.00762	.00455	.00688	.00541	.00786	.0065**
	3	.019	.019	.019	.019	.019	.0190
	4	.017	.018	.016	.016	.017	.0168
	5	.0196	.0197	.0186	.0188	.0191	.0192
	6	.019	.018	.018	.016	.019	.0180
	7	.0204	.0206	.0200	.0212	.0182	.0201
	8	.002	.003	.004	.000	.000	.0018**
	9	.021	.021	.021	.022	.021	.0212
	10	.027	.026	.024	.021	.024	.0244
m=10		$\bar{x}=0.0161$	$\sigma=0.00659$	$\mu+\alpha=0.0161\pm0.0082$		CV=40.9%	
m=8		$\bar{x}=0.0191$	$\sigma=0.00287$	$\mu+\alpha=0.0191\pm0.0036$		CV=15.0%	

CN (C-2)	Ln	1	2	3	4	5	Av.
	1	.014	.021	.025	.023	.022	.0210
	2	.0272	.0123	.0218	.0454	.0219	.0257
	3	.060	.058	.055	.060	.063	.0592
	4	.043	.055	.052	.054	.052	.0512
	5	.0589	.0595	.0629	.0628	.0624	.0613
	6	.067	.069	.061	.063	.065	.0650
	7	.0640	.0646	.0648	.0654	.0646	.0647
	8	.016	.010	.009	.025	.012	.0144**
	9	.065	.064	.065	.067	.064	.0650
	10	(.123*)	.078	.062	.070	.072	.0705 (.0810)
m=10	$\bar{x}$	=0.0498	σ =0.0200	$\mu+\alpha$ =0.0498 $\pm$ 0.0249	CV=40.2%		
m=9	$\bar{x}$	=0.0537	σ =0.0170	$\mu+\alpha$ =0.0537 $\pm$ 0.0210	CV=31.7%		