

# 縮合りん酸及び有機態りん化合物を含む水試料中の全りん定量共同実験

技術委員会

## 1. はじめに

環境水あるいは事業所排水中に含まれるりんは、無機態及び／又は有機態化合物である。無機態では、りん酸  $\text{PO}_4^{3-}$ 、メタりん酸  $\text{PO}_3^-$ 、ピロりん酸  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、トリポリりん酸  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 、亜りん酸  $\text{HPO}_3^{2-}$ 、次亜りん酸  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 、などがイオンとして溶存するとともに、懸濁物質として存在するりん化合物もある。有機態では、動物、植物、微生物（細菌）に必ず含まれ、全ての生物に共通なエネルギー物質であるアデノシン 5'-三リン酸（Adenosine 5'-triphosphate、以下 ATP と略記）  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{P}_3$  などのりん化合物が存在する<sup>1)</sup>。水中のりん化合物は、微生物の作用によって“有機態⇔無機態”間移行を含めてさまざまに変化することも知られている。

閉鎖性水域の水質改善を図るため、平成 13 年に策定された第 5 次水質総量規制において、富栄養化の原因物質である“全りん”が追加された<sup>2)</sup>。平成 16 年から、埼玉県を含め計 20 都府県において、既設の工場・事業所にも“全りん”の測定が義務付けされている。さらに、平成 18 年度に第 6 次水質総量規制が策定され、平成 19 年度から削減計画（目標：平成 21 年度）が進行している<sup>3)</sup>。市町村によっては、工場・事業所排水について“全りん”立入検査が行われるケースも多々ある。“全りん”は高頻度で測定され、定量値の信頼性確保は重要である。

“全りん”とは、あらゆる形態のりん化合物中のりんの全量と云う意味であり、分析手順の中では一つのりん化合物（りん酸）に変えてから定量している。即ち、さまざまな形態のりん化合物をりん酸に変える操作は、信頼性担保の鍵である。しかし、これまでの報告において、さまざまな形態のりん化合物を用いて多数の事業所間で比較検討を行ったものは見当たらない。ピロりん酸、トリポリりん酸などの縮合りん酸や ATP などの有機態りん化合物を共同実験試料として配布した場合に、どの程度の所間再現性があるかを把握することは基本的で、重要である。

埼玉県環境計量協議会技術委員会は、測定値の精度を向上させ、信頼性を高めることを目的として、分析共同実験を行い会員の技術向上を図ることを使命としている。平成 19 年度第 1 回のテーマは、上述の観点から“縮合りん酸及び有機態りん化合物を含む水試料中の全りん定量共同実験”とした。

## 2. 共同実験の実施内容

### 2. 1 共同実験配布試料

#### (1)試料 A

和光純薬製アデノシン 5'-三リン酸二ナトリウム塩  $\{\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{P}_3\text{Na}_2=551.15$ 、水分含有率（製品に添付の Assay Data）：6.8%} 1.3545g をイオン交換純水 15L に溶解した。引き続き攪拌しながら個々の容器（250mL の PE 瓶）に小分けして、各社配布の共同実験試料とした。調製目標濃度は次の計算により 14.2mg-P/L になる。

$$1.3545\text{g} \times 30.974 \times 3 \div 551.15 \times 0.932 \times 1000 \div 15 = 14.2 \text{ mg-P/L}$$

（採取）（P の原子量）（試薬の分子量）（水分補正）（単位換算）（溶解水の量）

#### (2)試料 B

和光純薬製トリポリりん酸ナトリウム  $(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}=367.86$ 、無水) 1.0011g をイオン交換純水 15L に溶解した。引き続き攪拌しながら個々の容器（250mL の PE 瓶）に小分けして、各社配布の共同実験試料とした。調製目標濃度は次の計算により 16.9mg-P/L になる。

$$1.0011\text{g} \times 30.974 \times 3 \div 367.86 \times 1000 \div 15 = 16.9 \text{ mg-P/L}$$

（採取）（P の原子量）（試薬の分子量）（単位換算）（溶解水の量）

## 2. 2 共同実験参加事業所

表1の30事業所からの参加が得られた。

表1 共同実験(水試料中の全りん分析)参加事業所

エヌエス環境(株) 東京技術センター	(株)ジャパンエナジー 精製技術センター
(株)宇部三菱セメント研究所 埼玉センター	大日本インキ環境エンジニアリング(株) 戸田事業所
(財)化学物質評価研究機構	(株)高見沢分析化学研究所
(株)環境管理センター 北関東支社	中央開発(株) 土壌分析室
(株)環境工学研究所	(株)テルナイト 技術研究所
(株)環境総合研究所	(株)東京久栄
(株)環境テクノ	東芝ナノアナリシス(株) 深谷事業所
関東化学(株) 草加工場 検査部	東邦化研(株)
(株)関東環境科学	内藤環境管理(株)
協和化工(株)	(株)ビー・エム・エル 総合研究所
共和技術(株) JEPテクノセンター	(株)放技研
(株)建設環境研究所	北炭化成工業(株)
(社)埼玉県環境検査研究協会	松田産業(株)開発センター
埼玉ゴム工業(株)	三菱マテリアル資源開発(株) 環境技術センター
(株)産業分析センター	(株)メデカジャパン・ラボラトリー

## 2. 3 実験要領

### (1) 送付試料

2.1で調製した試料A及びBを、各事業所宛に各1本送付した。

### (2) 分析項目及び分析方法

配布した水試料中の全りん濃度の報告を求めることとした。分析方法は特に指定せず、日頃採用している方法で行って頂きたい旨要請した。なお、試料A及びBについて、日を変えて2回繰り返し測定を行った結果(濃度)を報告して頂くこととした。

### (3) 実験条件のアンケート調査

共同実験に参加した会員各事業所には、実験条件に関するアンケート調査を実施した。

## 3. 実験結果と考察

### 3. 1 データ整理

#### 3. 1. 1 回答内容

会員各事業所による試料の測定結果は、表2のとおりであった。なお、表1と表2の並び方は特に対応のないランダムの関係である。

表2 水試料中の全りん定量共同実験結果一覧

分析機関	試料Aの測定結果(mg/L)				試料Bの測定結果(mg/L)				分析日	
	1回目	2回目	平均	範囲	1回目	2回目	平均	範囲	1回目	2回目
L-1	13.7	13.8	13.75	0.1	16.6	16.6	16.60	0.0	9/7	9/12
L-2	13.7	13.2	13.45	0.5	16.3	15.7	16.00	0.6	8/20	8/29
L-3	13.8	13.5	13.65	0.3	16.3	15.8	16.05	0.5	8/16	8/17
L-4	13.5	13.7	13.60	0.2	16.7	16.7	16.70	0.0	9/3	9/10
L-5	15.0	14.8	14.90	0.2	17.2	17.2	17.20	0.0	8/27	8/28
L-6	14.2	14.3	14.25	0.1	16.3	17.1	16.70	0.8	8/22	8/30
L-7	14.5	14.4	14.45	0.1	17.1	16.9	17.00	0.2	8/17	8/20
L-8	13.9	13.8	13.85	0.1	17.1	16.9	17.00	0.2	9/12	9/13
L-9	13.5	13.4	13.45	0.1	15.8	15.9	15.85	0.1	8/20	8/21
L-10	13.9	14.0	13.95	0.1	16.4	16.5	16.45	0.1	8/20	8/21
L-11	14.6	14.4	14.50	0.2	16.7	16.7	16.70	0.0	8/29	8/31
L-12	13.9	14.0	13.95	0.1	16.3	16.4	16.35	0.1	9/10	9/11
L-13	14.8	14.8	14.80	0.0	17.3	17.5	17.40	0.2	8/21	8/31
L-14	11.6	11.6	11.60	0.0	16.1	16.0	16.05	0.1	8/22	8/24
L-15	13.9	13.9	13.90	0.0	16.5	16.5	16.50	0.0	8/28	9/10
L-16	14.6	14.6	14.60	0.0	17.0	17.0	17.00	0.0	8/24	8/31
L-17	14.3	13.9	14.10	0.4	16.2	16.5	16.35	0.3	—	—
L-18	14.4	14.5	14.45	0.1	16.8	16.9	16.85	0.1	8/21	8/23
L-19	13.6	14.0	13.80	0.4	16.2	16.5	16.35	0.3	8/28	8/29
L-20	14.3	13.9	14.10	0.4	16.8	16.2	16.50	0.6	8/24	8/27
L-21	14.1	14.3	14.20	0.2	16.5	16.6	16.55	0.1	8/21	8/23
L-22	14.6	14.6	14.60	0.0	17.3	17.1	17.20	0.2	8/20	8/22
L-23	13.8	13.6	13.70	0.2	16.0	16.1	16.05	0.1	—	—
L-24	13.9	13.9	13.90	0.0	17.1	17.3	17.20	0.2	9/11	9/14
L-25	14.2	14.7	14.45	0.5	17.3	17.3	17.30	0.0	9/13	9/14
L-26	14.0	14.5	14.25	0.5	17.5	17.2	17.35	0.3	8/18	9/3
L-27	14.2	13.9	14.05	0.3	16.9	16.5	16.70	0.4	9/14	9/15
L-28	14.8	14.8	14.80	0.0	17.2	17.5	17.35	0.3	9/12	9/13
L-29	14.0	14.2	14.10	0.2	16.4	16.6	16.50	0.2	9/13	9/14
L-30	19.5	19.1	19.30	0.4	21.7	21.6	21.65	0.1	9/7	9/14
総平均	14.2	14.2	14.22		16.9	16.8	16.85			

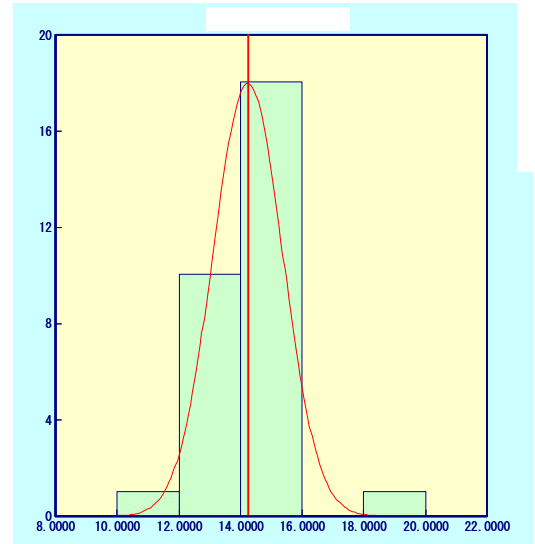
### 3. 1. 2 外れ値及びZスコア

各事業所が報告した試料 A の平均値をヒストグラムとして図 1 に示した。表 3 には JIS Z 8402:1999 による Grubbs の標準化係数及び Z スコアを載せ、統計計算のまとめは表 4 に示した。L-14 及び L-30 の標準化係数が棄却限界値を超え、Grubbs 検定の外れ値となった。Z スコアとしてもこの 2 ラボ事業所だけが 3 を超えた。

表3 試料A(全データ)－Grubbsの標準化係数とZスコア

事業所 番号	平均(mg/L) $x$	標準化係数 $= (x - \bar{x}) / s$	Zスコア $= (x - \bar{x}) / 0.7413IQR$
L-1	13.75	-0.919	-0.771
L-2	13.45	-1.650	-1.432
L-3	13.65	-1.162	-0.991
L-4	13.60	-1.284	-1.101
L-5	14.90	1.885	1.762
L-6	14.25	0.300	0.330
L-7	14.45	0.788	0.771
L-8	13.85	-0.675	-0.551
L-9	13.45	-1.650	-1.432
L-10	13.95	-0.431	-0.330
L-11	14.50	0.910	0.881
L-12	13.95	-0.431	-0.330
L-13	14.80	1.641	1.542
L-14	11.60	-6.160	-5.506
L-15	13.90	-0.553	-0.440
L-16	14.60	1.154	1.101
L-17	14.10	-0.065	0.000
L-18	14.45	0.788	0.771
L-19	13.80	-0.797	-0.661
L-20	14.10	-0.065	0.000
L-21	14.20	0.178	0.220
L-22	14.60	1.154	1.101
L-23	13.70	-1.041	-0.881
L-24	13.90	-0.553	-0.440
L-25	14.45	0.788	0.771
L-26	14.25	0.300	0.330
L-27	14.05	-0.187	-0.110
L-28	14.80	1.641	1.542
L-29	14.10	-0.065	0.000
L-30	19.30	12.612	11.453
$\Sigma$	407.15		

頻度



データ範囲(全りん mg/L)

図1 試料A(全データ)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(30;0.05)=2.908

外れ値が1つの場合の基準(30;0.01)=3.236

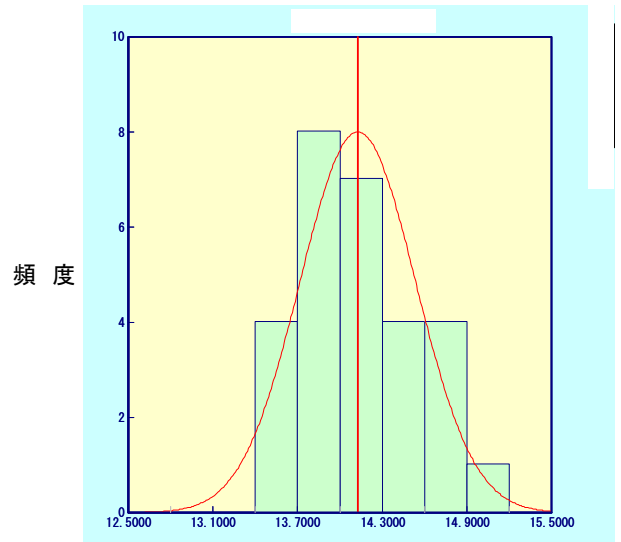
表4 試料A－統計量計算結果

データ数	$n$	30		
平均値	$\bar{x}$	14.22	中央値	$\tilde{x}$ 14.10
最大値	$max$	19.30	第3四分位数	$Q_3$ 14.45
最小値	$min$	11.60	第1四分位数	$Q_1$ 13.81
範囲	$R$	7.70	四分位範囲	$IQR$ 0.64
標準偏差	$s$	1.14	0.7413 IQR	0.47
変動係数	(%)	7.99		
分散	$s^2$	1.29		
ゆがみ	$b_1$	2.84		
とがり	$b_2$	14.89		

外れ値 (L-14 及び L-30) 除きの試料 A の平均値のヒストグラムを図 2 に示した。平均値に対する相対値が 0.95 以上、1.05 未満の範囲 (13.42~14.83mg/L) に集中し、範囲外は 1 点のみであった。表 5 には外れ値除きのデータについての JIS Z 8402:1999 による Grubbs の標準化係数及び Z スコアを載せ、統計計算のまとめは表 6 に示した。

表5 試料A(外れ値除き)－Grubbsの標準化係数とZスコア

事業所 番号	平均(mg/L) $x$	標準化係数 $= (x - \bar{x}) / s$	Zスコア $= (x - \bar{x}) / 0.7413IQR$
L-1	13.75	-0.919	-0.771
L-2	13.45	-1.650	-1.432
L-3	13.65	-1.162	-0.991
L-4	13.60	-1.284	-1.101
L-5	14.90	1.885	1.762
L-6	14.25	0.300	0.330
L-7	14.45	0.788	0.771
L-8	13.85	-0.675	-0.551
L-9	13.45	-1.650	-1.432
L-10	13.95	-0.431	-0.330
L-11	14.50	0.910	0.881
L-12	13.95	-0.431	-0.330
L-13	14.80	1.641	1.542
L-15	13.90	-0.553	-0.440
L-16	14.60	1.154	1.101
L-17	14.10	-0.065	0.000
L-18	14.45	0.788	0.771
L-19	13.80	-0.797	-0.661
L-20	14.10	-0.065	0.000
L-21	14.20	0.178	0.220
L-22	14.60	1.154	1.101
L-23	13.70	-1.041	-0.881
L-24	13.90	-0.553	-0.440
L-25	14.45	0.788	0.771
L-26	14.25	0.300	0.330
L-27	14.05	-0.187	-0.110
L-28	14.80	1.641	1.542
L-29	14.10	-0.065	0.000
Σ	395.55		



データ範囲(全りん mg/L)  
図2 試料A(外れ値除き)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(28;0.05)=2.876

外れ値が1つの場合の基準(28;0.01)=3.199

表6 試料A(外れ値除き)－統計量計算結果

データ数	$n$	28	中央値	$\tilde{x}$	14.10
平均値	$\bar{x}$	14.13	第3四分位数	$Q_3$	14.45
最大値	$max$	14.90	第1四分位数	$Q_1$	13.84
最小値	$min$	13.45	四分位範囲	$IQR$	0.61
範囲	$R$	1.45			
標準偏差	$s$	0.41	0.7413 IQR		0.45
変動係数 (%)		2.90			
分散	$s^2$	0.17			
ゆがみ	$b_1$	0.20			
とがり	$b_2$	-0.84			

試料 B の平均値のヒストグラムを図 3 に示した。表 7 には JIS Z 8402:1999 による Grubbs の標準化係数及び Z スコアを載せ、統計計算のまとめは表 8 に示した。L-30 の標準化係数だけが棄却限界値を超え、Grubbs 検定の外れ値となった。Z スコアとしても L-30 だけが 3 を超えた。

表7 試料B(全データ)－Grubbsの標準化係数とZスコア

事業所 番号	平均(mg/L) $x$	標準化係数 $= (x - \bar{x}) / s$	Zスコア $= (x - \bar{x}) / 0.7413 IQR$
L-1	16.60	-0.246	-0.174
L-2	16.00	-0.839	-1.218
L-3	16.05	-0.790	-1.131
L-4	16.70	-0.147	0.000
L-5	17.20	0.348	0.870
L-6	16.70	-0.147	0.000
L-7	17.00	0.150	0.522
L-8	17.00	0.150	0.522
L-9	15.85	-0.987	-1.480
L-10	16.45	-0.394	-0.435
L-11	16.70	-0.147	0.000
L-12	16.35	-0.493	-0.609
L-13	17.40	0.546	1.218
L-14	16.05	-0.790	-1.131
L-15	16.50	-0.345	-0.348
L-16	17.00	0.150	0.522
L-17	16.35	-0.493	-0.609
L-18	16.85	0.002	0.261
L-19	16.35	-0.493	-0.609
L-20	16.50	-0.345	-0.348
L-21	16.55	-0.295	-0.261
L-22	17.20	0.348	0.870
L-23	16.05	-0.790	-1.131
L-24	17.20	0.348	0.870
L-25	17.30	0.447	1.044
L-26	17.35	0.496	1.131
L-27	16.70	-0.147	0.000
L-28	17.35	0.496	1.131
L-29	16.50	-0.345	-0.348
L-30	21.65	4.749	8.616
$\Sigma$	505.45		

←最小値

←最大値

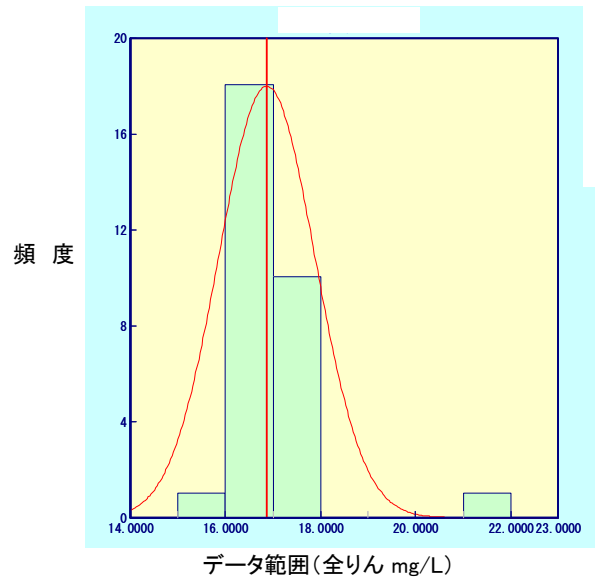


図3 試料B(全データ)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(30;0.05)=2.908

外れ値が1つの場合の基準(30;0.01)=3.236

表8 試料B(全データ)－統計量計算結果

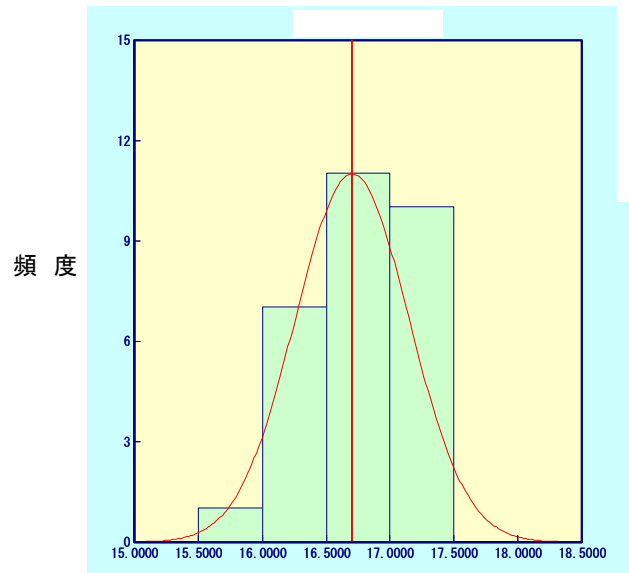
データ数	$n$	30	中央値	$\tilde{x}$	16.70
平均値	$\bar{x}$	16.85	第3四分位数	$Q_3$	17.15
最大値	$max$	21.65	第1四分位数	$Q_1$	16.38
最小値	$min$	15.85	四分位範囲	$IQR$	0.77
範囲	$R$	5.80			0.7413 $IQR$
標準偏差	$s$	1.01			0.57
変動係数	(%)	6.00			
分散	$s^2$	1.02			
ゆがみ	$b_1$	3.85			
とがり	$b_2$	18.38			

外れ値 (L-30) 除きの試料 B の平均値のヒストグラムを図 4 に示した。平均値に対する相対値が 0.95 以上、1.05 未満の範囲 (15.85~17.52mg/L) に対象回答の全データが集中した。表 9 には外れ値除きのデータについての JIS Z 8402:1999 による Grubbs の標準化係数及び Z スコアを載せ、統計計算のまとめは表 10 に示した。

表9 試料B(外れ値除き)－Grubbsの標準化係数とZスコア

事業所 番号	平均(mg/L) $x$	標準化係数 $= (x - \bar{x}) / s$	Zスコア $= (x - \bar{x}) / 0.7413IQR$
L-1	16.60	-0.182	-0.208
L-2	16.00	-1.501	-1.453
L-3	16.05	-1.391	-1.349
L-4	16.70	0.038	0.000
L-5	17.20	1.137	1.038
L-6	16.70	0.038	0.000
L-7	17.00	0.698	0.623
L-8	17.00	0.698	0.623
L-9	15.85	-1.831	-1.764
L-10	16.45	-0.512	-0.519
L-11	16.70	0.038	0.000
L-12	16.35	-0.732	-0.726
L-13	17.40	1.577	1.453
L-14	16.05	-1.391	-1.349
L-15	16.50	-0.402	-0.415
L-16	17.00	0.698	0.623
L-17	16.35	-0.732	-0.726
L-18	16.85	0.368	0.311
L-19	16.35	-0.732	-0.726
L-20	16.50	-0.402	-0.415
L-21	16.55	-0.292	-0.311
L-22	17.20	1.137	1.038
L-23	16.05	-1.391	-1.349
L-24	17.20	1.137	1.038
L-25	17.30	1.357	1.245
L-26	17.35	1.467	1.349
L-27	16.70	0.038	0.000
L-28	17.35	1.467	1.349
L-29	16.50	-0.402	-0.415
$\Sigma$	483.80		

←最小値  
←最大値



データ範囲(全りん mg/L)

図4 試料B(外れ値除き)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値  
外れ値が1つの場合の基準(29;0.05)=2.893  
外れ値が1つの場合の基準(29;0.01)=3.218

表10 試料B(外れ値除き)－統計量計算結果

データ数	$n$	29	中央値	$\tilde{x}$	16.70
平均値	$\bar{x}$	16.68	第3四分位数	$Q_3$	17.00
最大値	$max$	17.40	第1四分位数	$Q_1$	16.35
最小値	$min$	15.85	四分位範囲	$IQR$	0.65
範囲	$R$	1.55		$0.7413 IQR$	0.48
標準偏差	$s$	0.45			
変動係数	(%)	2.73			
分散	$s^2$	0.21			
ゆがみ	$b_1$	-0.04			
とがり	$b_2$	-1.00			

### 3. 1. 3 繰り返し精度及び再現精度の算出

繰り返し精度（同じ事業所で繰り返し分析した値の一致の程度）及び再現精度（異なる事業所間で測定した値の一致の程度）を算出するため、事業所を因子として分散分析を行った。試料Aの全データについての分散分析表を表11に、外れ値除きデータについて表12に示した。また、試料Bの全データについての分散分析表を表13に、外れ値除きデータについて表14に示した。

表11～14で算出された分析精度及びこれらから導かれる許容差のまとめを表15に示す。繰り返し精度は、平均値14～17mg/Lに対し0.18～0.21mg/Lであり、良好であった。結果、算出される許容差は0.5～0.6mg/Lと小さく、どの事業所でも安定したデータを出していると言える。また、再現精度・許容差については、外れ値除きの場合、平均値14～17mg/Lに対し再現精度：0.4～0.5mg/L、再現許容差：1.1～1.3mg/Lであり、これまでに把握した他の環境規制成分に比べて十分に小さい、良好な数値であった。ATP及びトリポリリン酸を含む水試料の分解操作は、どの事業所においても問題なく行われていると推察できる。

表11 試料A(全データ)の分散分析表 単位:mg/L

要因	平方和	自由度	不偏分散(V)	分散比	検定	P値(上側)
A:事業所L	74.91	29	2.583	82.0	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_b^2$
誤差e	0.95	30	0.0315			$\sigma_e^2$
合計	75.86	59				

$$\text{所内精度} : \sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{0.0315} = 0.18 \text{ mg/L}$$

$$\text{空間準精度} : \sigma_b = \sqrt{(V_L - V_e)/r}$$

$$\text{再現精度} : \sigma_L = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2)/r} = \sqrt{\{(V_L - V_e)/2 + V_e/2\}} = \sqrt{(V_L/2)} = 1.14 \text{ mg/L}$$

表12 試料A(外れ値除き)の分散分析表 単位:mg/L

要因	平方和	自由度	不偏分散(V)	分散比	検定	P値(上側)
A:事業所L	9.08	27	0.3365	10.9	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_b^2$
誤差e	0.87	28	0.0309			$\sigma_e^2$
合計	9.95	55				

$$\text{所内精度} : \sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{0.0309} = 0.18 \text{ mg/L}$$

$$\text{空間準精度} : \sigma_b = \sqrt{(V_L - V_e)/r}$$

$$\text{再現精度} : \sigma_L = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2)/r} = \sqrt{\{(V_L - V_e)/2 + V_e/2\}} = \sqrt{(V_L/2)} = 0.41 \text{ mg/L}$$

表13 試料B(全データ)の分散分析表 単位:mg/L

要因	平方和	自由度	不偏分散(V)	分散比	検定	P値(上側)
A:事業所L	59.28	29	2.044	50.1	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_b^2$
誤差e	1.23	30	0.0408			$\sigma_e^2$
合計	60.51	59				

$$\text{所内精度} : \sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{0.0408} = 0.20 \text{ mg/L}$$

$$\text{空間準精度} : \sigma_b = \sqrt{(V_L - V_e)/r}$$

$$\text{再現精度} : \sigma_L = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2)/r} = \sqrt{\{(V_L - V_e)/2 + V_e/2\}} = \sqrt{(V_L/2)} = 1.01 \text{ mg/L}$$



表14 試料B(外れ値除き)の分散分析表

単位:mg/L

要因	平方和	自由度	不偏分散 (V)	分散比	検定	P値(上側)
A:事業所L	11.58	28	0.4137	9.83	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_b^2$
誤差e	1.22	29	0.0421			$\sigma_e^2$
合計	12.80	57				

$$\text{所内精度} : \sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{0.0421} = 0.21 \text{ mg/L}$$

$$\text{室間準精度} : \sigma_b = \sqrt{(V_L - V_e)/r}$$

$$\text{再現精度} : \sigma_L = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{(V_L - V_e)/2 + V_e/2} = \sqrt{V_L/2} = 0.45 \text{ mg/L}$$

表15 分析精度及び許容差のまとめ

単位:mg/L

	項目	記号	全データ	外れ値除き
試料A	平均値	$\bar{x}$	14.2	14.1
	所内精度	$\sigma_w$	0.18	0.18
	再現精度	$\sigma_L$	1.14	0.41
	所内許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.50	0.50
	再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	3.16	1.14
試料B	平均値	$\bar{x}$	16.8	16.7
	所内精度	$\sigma_w$	0.20	0.21
	再現精度	$\sigma_L$	1.01	0.45
	所内許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.55	0.58
	再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	2.80	1.25

注)  $D_2(0.95)$ は、 $n=2$ の場合の2.77を用いた。

### 3. 2 ユーデンプロットによる考察

試料Aの結果を横軸に試料Bの結果を縦軸に、各分析所のデータをプロットし、図5のとおりユーデンプロットを作成した。

外れ値を出した2事業所のプロットを除いた場合、各事業所から出て来た結果を示す点の数が中央値の交点を中心として四方に、ほぼ等しく存在する。x及びy軸に対して45度の線上の中央値からの距離は、各事業所が出していると考えられる系統誤差を測る尺度と言われるが、系統誤差が小さいことを示している。りん標準溶液はJCSS標準物質(計量法トレーサビリティ制度によって供給される元素標準液)ではないが、濃度は一定の値が得られており、各事業所における希釈操作から始まるキャリブレーションが問題なく行われていると推察できる。

一方、外れ値を出した事業所のプロットは、x及びyの中央値の交点から遠く離れており、x及びy軸に対して広い幅で捉えると45度の線上にある。これは試料Aと試料Bの測定値が同様の傾向にある(試料Aが高ければ試料Bも高く、試料Aが低ければ試料Bも低い)ことを示しており、系統的な誤差(キャリブレーション由来等)が原因である可能性が高い。

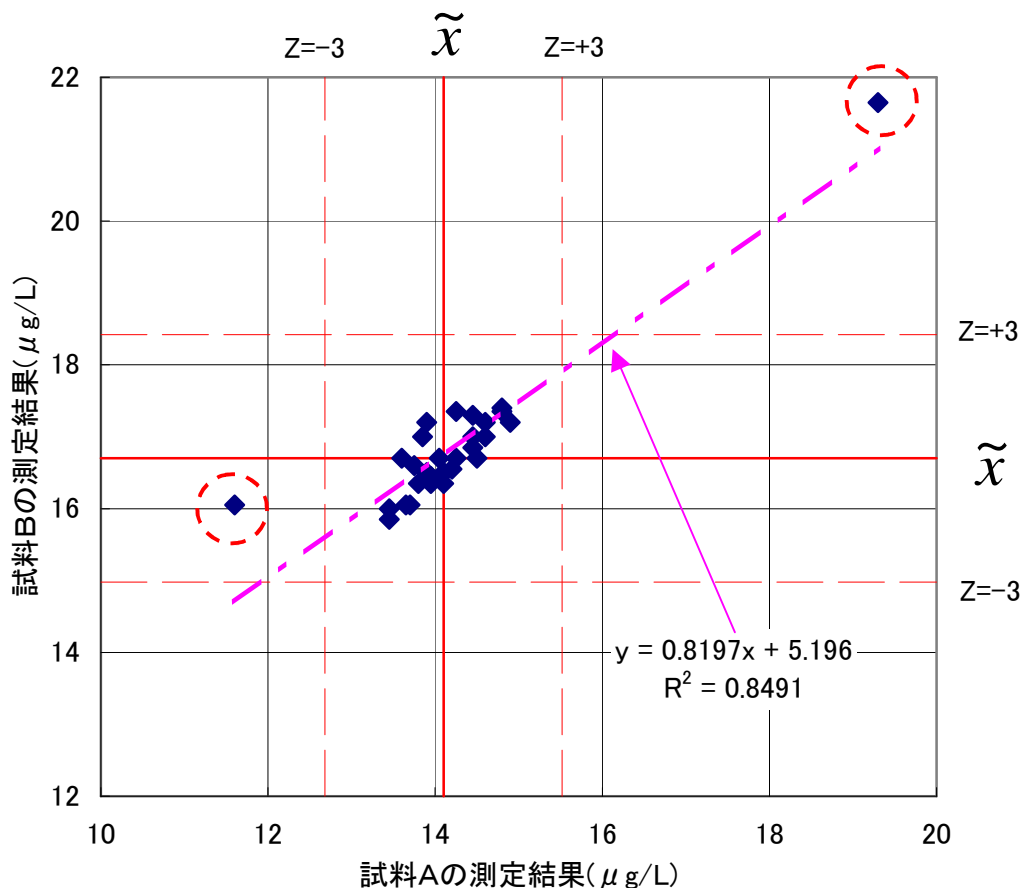


図5 ユーデンプロット(全データ)

### 3. 3 考察 (アンケート回答と定量結果)

アンケート方式で訊ねた各事業所で採用している分析条件一覧は、表 16 のとおりであった。

#### (1) 分解方法

各事業所が採用した分解方法は、①ペルオキシ二硫酸カリウムによる加圧・加熱分解法、②硝酸と硫酸による濃縮・加熱分解法、③硝酸添加煮沸法 (ICP 発光法) の 3 通りであった。一般に、ペルオキシ二硫酸カリウムによる分解は、分解力が弱く、分解が不完全になる場合があるとされている<sup>9)</sup>。しかし、ATP 及びトリポリリン酸を含む水試料を共同実験試料として配布した今回の結果は、よく収束しており、ペルオキシ二硫酸カリウムによる分解法を採用したラボ事業所の結果が低く偏ってはいない。また、硝酸添加煮沸法 (ICP 発光法) のデータも棄却等はされず、問題ではなかった。

#### (2) 定量操作

ほとんどの事業所がアスコルビン酸還元-吸光光度法を採用した。塩化すず (II) 還元-吸光光度法と比べ、塩化物イオン等の影響を受けにくいことが実用性評価を高めていると思われる<sup>9)</sup>。

1 事業所のみ、迅速、簡便性から ICP 発光法を採用したが、今回試料では遜色ないデータが得られている。

#### (3) 検量線用標準

関東化学又は和光純薬製のさまざまなりん標準物質が用いられている。固体では①特級試薬のりん酸二水素カリウム、②pH 標準液用りん酸二水素カリウムが、水溶液では③水質試験用りん標準

液、④原子吸光分析用りん標準液、⑤イオンクロマトグラフ分析用りん酸イオン標準液、⑥化学分析用りん酸イオン標準液があった。共同実験としての結果がよく収束していることから、さまざまな表示の標準物質の何れを用いても問題ないと言える。

#### (4) 簡易、自動分析法

表 16 の分析装置欄には、連続流れ方式と呼ばれる自動化学分析装置（ビーエルテック製 AACS4 型、SWAAT 型）が 2 台ある。また、個々の使用法の詳細は不明である（検量線の作成及び校正標準液が不要ともメーカーが謳っている）が、自動プログラム分析方式の装置（HACH 製 DR-4000U 型）も見られる。既述したように硝酸添加煮沸-ICP 発光法も採用されていた。何れにしても、ATP 及びトリポリりん酸を含む水溶液を共同実験試料として配布した今回の結果において、問題なかった。

## 4. まとめ

ATP 及びトリポリりん酸を含む水溶液を共同実験試料として配布し、全りん定量共同実験を行った。

- (1) 同一事業所の繰り返し精度は、良好（平均値 14~17mg/L に対し 0.18~0.21mg/L）であった。算出される許容差は小さく、どの事業所でも安定したデータを出しているかと推察された。
- (2) 異なる事業所間の再現精度も、外れ値除きのデータでは良好（平均値 14~17mg/L に対し 0.4~0.5mg/L）であった。ATP 及びトリポリりん酸を含む水試料の分解操作は、ほとんどの事業所において問題なく行われている。
- (3) 外れ値を出した事業所のユーデン・プロットは、 $x$  及び  $y$  の中央値の交点から遠く離れており、 $x$  及び  $y$  軸に対して概ね 45 度の線上にあった。系統的な誤差（キャリブレーション由来等）が原因である可能性が高い。
- (4) ペルオキシ二硫酸カリウムによる分解法は、硝酸と硫酸による濃縮・加熱分解法と同等の結果であり、今回の比較検討範囲では、分解が不完全になることはなかった。
- (5) 連続流れ方式と呼ばれる自動化学分析装置、自動プログラム分析方式の装置及び ICP 発光装置（硝酸添加煮沸分解法）が、簡易、自動分析法として用いられたが遜色ないデータを得た。

## 参考文献

- 1) 鈴木堅之, 化学大辞典 1, 「アデノシン三りん酸」, 共立出版 (1960).
- 2) 環境庁, 「“第 5 次水質総量規制の在り方について” に係る中央環境審議会答申及び第 5 次水質総量規制における総量規制基準等に係る中央環境審議会への諮問について」, <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=1721> (2000 年).
- 3) 環境庁, 「第 6 次水質総量規制の在り方について (答申)」, <http://www.env.go.jp/council/toshin/t097-h1703.html> (2005 年).
- 4) G.ケイトマン, F.W.ピーパーズ, 山県登, 福富和夫訳: 産業図書,
- 5) 「化学分析の質の管理」, P.101 (1982).
- 6) 社団法人 日本環境測定分析協会 SELF 委員会, 「第 92 回 (全りん [T-P]) 分析値自己管理会配布試料について—分析値自己管理・診断・評価のために—」, 環境と測定技術, Vol.34, No.12, P.58 (2007 年).

表16 全りん定量共同実験の条件報告一覧

事業所	分解方法	定量方法	分析装置		検量線用標準			測定波長 (nm)
			メーカー	型式	メーカー	種類	濃度 (mg/L)	
L-1	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-2010	関東	りん標準液 (原子吸光分析用)	1000	880
L-2	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	ビーエル テック	AACS4	関東	りん酸イオン標準液 (化学分析用)	—	800
L-3	硝酸-硫酸分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-1100	関東	りん標準液 (原子吸光分析用)	1000	710
L-4	硝酸-硫酸分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	島津	UV-2450	和光	りん酸イオン標準液 (イオンクロマト用)	1000	710
L-5	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	島津	UV-2450	関東	りん標準液 (水質試験用)	1000	880
L-6	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-3310	関東	りん酸二水素カリウム (特級試薬)	—	880
L-7	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-2000A	関東	りん標準液 (原子吸光分析用)	1000	880
L-8	硝酸-硫酸分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	島津	UV-160A	関東	りん酸二水素カリウム (特級試薬)	—	880
L-9	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-2001	関東	りん酸二水素カリウム (特級試薬)	—	880
L-10	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-2010	関東	りん酸二水素カリウム (特級試薬)	—	880
L-11	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	島津	UV-1600	関東	りん標準液 (原子吸光分析用)	1000	880
L-12	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日本分光	V-550	関東	りん酸二水素カリウム (特級試薬)	—	885
L-13	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	島津	UV-1200	和光	りん酸二水素カリウム (特級試薬)	—	880
L-14	硝酸-硫酸分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	APEL	PD-303S	和光	りん酸二水素カリウム (pH標準液用)	—	880
L-15	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-2800	和光	りん標準液 (水質試験用)	1000	880
L-16	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	ビーエル テック	SWAAT	関東	りん標準液 (水質試験用)	1000	880
L-17	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	HACH	DR-4000U	関東	りん標準液 (原子吸光分析用)	1000	880
L-18	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-1100	関東	りん酸二水素カリウム (特級試薬)	—	880
L-19	硝酸による煮沸	ICP発光	SII	Vista-pro	関東	りん標準液 (原子吸光分析用)	1000	880
L-20	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	島津	UV-1600	関東	りん標準液 (原子吸光分析用)	1000	710
L-21	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-2800	関東	りん酸イオン標準液 (イオンクロマト用)	1000	880
L-22	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-2001	和光	りん酸二水素カリウム (特級試薬)	—	880
L-23	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	島津	UVmini: 1240	関東	りん酸二水素カリウム (特級試薬)	—	880
L-24	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	島津	UV-1600	関東	りん酸二水素カリウム (特級試薬)	—	880
L-25	硝酸-硫酸分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	島津	UV-120-01	和光	りん酸二水素カリウム (特級試薬)	—	880
L-26	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-2010	関東	りん酸イオン標準液 (イオンクロマト用)	1000	880
L-27	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-2000	和光	りん酸二水素カリウム (pH標準液用)	—	880
L-28	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-1800	関東	りん酸二水素カリウム (pH標準液用)	—	880
L-29	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	島津	UV-2200	—	りん酸二水素カリウム (pH標準液用)	—	880
L-30	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 分解	モリブデン青 (アスコルビン酸還元)	日立	U-1100	関東	りん酸二水素カリウム (特級試薬)	—	880