

## 水試料中の浮遊性物質の共同実験について

浄土真佐実<sup>1</sup>・池田昭彦<sup>2</sup>・清水圭介<sup>3</sup>・持田隆行<sup>4</sup>・加納浩司<sup>5</sup>・辻塚和宏<sup>6</sup>・富田潤一<sup>7</sup>

1(株)東京久栄 2 東邦化研(株)環境分析センター 3 内藤環境管理(株)

4(株)環境テクノ 5(株)産業分析センター 6 元大阿蘇水質管理(株) 7 中央開発(株)

### 1. はじめに

29 年度の共同実験は浮遊性物質について行った。

浮遊性物質とは、水中に浮遊する粒子径 2mm 以下の不溶解性物質の総称であり、日本工業規格 (JIS) では懸濁物質とも呼ばれ、通常、SS と略され、重量濃度 (mg/L) で表される。

SS は鉱物に由来する粘土微粒子などの無機物や動植物プランクトンとその糞や死がい、排水等に由来する有機物や金属の沈殿物などが含まれる。排水、河川、湖沼などの水質指標であり、その量は水の濁り、透明度等の外観に影響を与える。生態系に与える影響としては、魚類のエラを塞いだり、光の透過を妨げ、水中植物の光合成を阻害させる等がある。また、有機物由来の場合は腐敗し、水中の溶存酸素を消費し、呼吸を妨げ窒息死させる危険性もある。環境基準では、海域を対象外として、河川及び湖沼で類型別に基準値が定められている。排水基準は一般基準のみならず水域によって異なり、また、水質汚濁防止法第 3 条に基づく上乘せ基準も各種設定されている。

SS の試験方法としては、目開き 2mm のふるいを通過した試料をろ過材を用いてろ過し、ろ過材上に残留した物質を 105~110℃で 2 時間乾燥して測定する。ろ過材にはガラス繊維ろ紙 (GFP)、有機性ろ過膜 (MF) または金属製ろ過板、いずれも孔径 1 $\mu$ m のものを使用する。環境基準や排水基準では浮遊物質といい、環境省が指定する試験方法では、使用ろ紙は GFP に限定されている。

### 2. 実施概要

#### 【工程】

試料配布：平成 29 年 10 月 4 日

報告期限：平成 29 年 11 月 10 日

#### 【方法】

分析方法：分析方法：環境庁告示、JIS K 0102 等に規定された方法

実施要領：配布した A、B の 2 試料をそのまま分析試料とし、日を変えて 2 回分析し、計 4 データを報告する。

#### 【試料調製】

ワーキンググループで設計した試料について、株式会社東京久栄に調製、配布を委託した。

各試料の調製方法は以下のとおりである。

試料 A：精製水 7L に分散剤 (2 リン酸ナトリウム 10 水和物 0.64g) を加え溶解させ、SS 成分 (カオリン 5.6g) を懸濁させて定容後、激しく攪拌した後静置、粒子分級のために上澄み液と沈降液各 1L を除去して中間層の 5L を別容器に採取し、これを 7 倍希釈して定容 (35L) し、500mL のポリエチレン製容器 60 本に分取した。マトリックスは添加しなかった。

試料 B : 精製水 7L に分散剤 (2 リン酸ナトリウム 10 水和物 0.64g) を加え溶解させ、SS 成分 (カオリン 4.5g) を懸濁させて定容、試料 A と同様に操作して中間層の 5L を別容器に採取、マトリックスとして塩化ナトリウム 175 g を添加溶解後、7 倍希釈して定容 (35L)、500mL のポリエチレン製容器 60 本に分取した。

配布溶液目標調製濃度は下記のとおりである。

試料 A : 約 85 mg/L

試料 B : 約 70mg/L

### 3. 共同実験の参加機関

今年度の共同実験(浮遊性物質)は、下記の埼環協関連事業所 26 機関、神環協事業所 20 機関、合計 46 機関に参加いただいた。

表-1-1 共同実験参加機関 (埼玉県環境計量協議会)

アルファ・ラボラトリー(株)	埼玉ゴム工業(株)
エヌエス環境(株) 東京支社 東京分析センター	(株)産業分析センター 草加試験所
大阿蘇水質管理(株)	(株)高見沢分析化学研究所
(株)環境管理センター 北関東技術センター	(株)武田エンジニアリング
(株)環境技研	中央開発(株)
(株)環境工学研究所	(株)東京久栄
(株)環境総合研究所	東邦化研(株)
(株)環境テクノ	内藤環境管理(株)技術開発研究所
(株)関東環境科学	日本総合住生活(株)
協和化工(株)	松田産業(株)
(株)熊谷環境分析センター	前澤工業(株)
(株)建設環境研究所 環境科学技術センター	三菱マテリアル(株)セメント研究所
(一社)埼玉県環境検査研究協会	山根技研(株)

表-1-2 共同実験参加機関 (神奈川県環境計量協議会)

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

なお、上記の表と後述の結果一覧表の並び順とは関連はない。

#### 4. 安定性・均質性の検討

ワーキンググループの試験所において、試験開始時と10日後にそれぞれ独立した5つの試料瓶から2回の分析を行った。その結果を表-2に示す。

表-2-1 浮遊性物質の安定性・均質性試験結果(試料A)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
開始時	No. 1	81.00	81.00	81.00	81.50
	No. 2	82.00	82.00	82.00	
	No. 3	83.00	80.00	81.50	
	No. 4	81.00	80.00	80.50	
	No. 5	84.00	81.00	82.50	
10日後	No. 1	84.00	82.00	83.00	81.10
	No. 2	85.00	79.00	82.00	
	No. 3	81.00	78.00	79.50	
	No. 4	82.00	79.00	80.50	
	No. 5	82.00	79.00	80.50	

(単位：mg/L)

表-2-2 浮遊性物質の安定性・均質性試験結果(試料B)

測定時期	試料	測定結果(mg/L)		平均	総平均
		n=1	n=2		
開始時	No. 1	70.00	71.00	70.50	70.50
	No. 2	73.00	70.00	71.50	
	No. 3	69.00	71.00	70.00	
	No. 4	70.00	70.00	70.00	
	No. 5	70.00	71.00	70.50	
10日後	No. 1	70.00	72.00	71.00	70.80
	No. 2	72.00	72.00	72.00	
	No. 3	72.00	71.00	71.50	
	No. 4	71.00	68.00	69.50	
	No. 5	72.00	68.00	70.00	

(単位：mg/L)

これらの結果を、一般社団法人 日本環境測定分析協会の「均質性・安定性試験実施要綱(日環-77まで)」にしたがって安定性の評価を行った。この結果を表-3に示す。

表-3 安定性試験評価結果

	$X_{\max}$	$X_{\min}$	$X_{\max} - X_{\min}$	$0.3\sigma_R$	$X_{\max} - X_{\min} \leq 0.3\sigma_R$
試料A	81.50	81.10	0.40	1.22	○
試料B	70.80	70.50	0.30	0.83	○

$X_{\max}$  : 各試験日における測定値の平均値の大きい方

$X_{\min}$  : 各試験日における測定値の平均値の小さい方

$0.3\sigma_R$  : 技能試験標準偏差(正規四分位数範囲) = 各試料の IQR  $\times$  0.7413 の値の 0.3 倍

また同じ結果を用いて、容器間の均質性の評価も行った(表-4)。

表-4 均質性試験評価結果

	$s_s$	$0.3\sigma_R$	$s_s \leq 0.3\sigma_R$
試料A	0.57	1.22	○
試料B	0.61	0.83	○

$s_s$  : 容器間標準偏差

$0.3\sigma_R$  : 技能試験標準偏差(正規四分位数範囲)

本試料の安定性、均質性ともに判定基準を満たし、問題なしと判断された。

## 5. 調査結果

今回の報告値を表-5-1 に示す。

表-5-1 調査結果一覧表

事業所 No.	A 試料SS結果 (mg/L)			B 試料SS結果 (mg/L)			事業所 No.	A 試料SS結果 (mg/L)			B 試料SS結果 (mg/L)		
	1回目	2回目	平均	1回目	2回目	平均		1回目	2回目	平均	1回目	2回目	平均
1	79.70	81.60	80.65	67.60	68.10	67.85	24	85.00	85.30	85.15	75.00	74.70	74.85
2	88.00	97.00	92.50	113.00	106.00	109.50	25	64.00	63.50	63.75	57.00	55.00	56.00
3	80.00	80.10	80.05	71.60	73.60	72.60	26	79.00	80.00	79.50	73.00	72.00	72.50
4	86.50	86.00	86.25	74.50	76.50	75.50	27	85.50	84.50	85.00	74.50	74.00	74.25
5	84.00	82.00	83.00	70.50	74.00	72.25	28	81.00	83.50	82.25	73.50	74.00	73.75
6	78.00	78.00	78.00	68.00	68.00	68.00	29	85.30	85.30	85.30	76.70	76.70	76.70
7	81.00	82.00	81.50	71.00	72.00	71.50	30	85.00	83.00	84.00	73.00	72.00	72.50
8	84.40	84.40	84.40	73.50	71.10	72.30	31	83.00	84.00	83.50	74.00	73.00	73.50
9	82.00	82.00	82.00	74.00	74.00	74.00	32	77.80	75.50	76.65	65.70	67.70	66.70
10	86.00	84.00	85.00	76.00	74.00	75.00	33	88.00	85.00	86.50	74.00	75.00	74.50
11	80.80	78.00	79.40	74.40	72.00	73.20	34	83.00	88.00	85.50	74.00	77.00	75.50
12	82.70	86.00	84.35	75.30	72.70	74.00	35	84.00	84.00	84.00	75.00	75.00	75.00
13	79.00	79.00	79.00	70.50	71.50	71.00	36	87.50	87.50	87.50	73.50	76.50	75.00
14	84.00	87.00	85.50	77.00	72.00	74.50	37	58.00	58.80	58.40	66.90	67.50	67.20
15	86.00	82.50	84.25	78.70	76.00	77.35	38	52.30	53.60	52.95	49.10	49.10	49.10
16	80.00	79.40	79.70	75.00	74.30	74.65	39	77.00	77.00	77.00	65.00	67.00	66.00
17	66.70	88.90	77.80	66.10	78.00	72.05	40	85.50	86.00	85.75	75.50	74.00	74.75
18	80.50	85.00	82.75	74.50	75.00	74.75	41	82.00	82.00	82.00	73.50	74.00	73.75
19	56.00	59.00	57.50	53.50	53.00	53.25	42	82.50	82.50	82.50	72.00	71.00	71.50
20	83.00	80.00	81.50	74.00	70.00	72.00	43	81.00	81.50	81.25	75.00	74.50	74.75
21	75.00	78.00	76.50	69.00	70.00	69.50	44	83.00	82.50	82.75	72.00	70.00	71.00
22	66.90	77.60	72.25	63.40	66.80	65.10	45	85.60	83.70	84.65	70.60	71.60	71.10
23	86.50	86.00	86.25	75.50	76.00	75.75	46	85.00	84.00	84.50	80.00	76.00	78.00

## 6. 統計的な検討

今年度は、埼環協単独の結果ではなく、神奈川県環境計量協議会からのデータも併せて検討をおこなった。

基本的な統計量を表-6 に、すべてのデータを用いた分散分析表を表-7 に、Grubbs の外れ値の検定結果を表-8 に、z スコアを表-8 に、頻度分布図(ヒストグラム)を図-1、図-2 に示す。

試料 A は 53.0~92.5 mg/L の範囲で平均値は 80.4 mg/L、中央値は 82.6 mg/L であった。試料 B は 49.1~109.5 mg/L の範囲で平均値は 72.3 mg/L、中央値は 73.4 mg/L であった。目標調製濃度に対して試料 A はやや低く、試料 B はやや高い傾向を示したが概ね近似した結果となった。

棄却前の変動係数は試料 A が 9.8%、試料 B が 11.2%とやや大きい、ロバストな変動係数はそれぞれ 4.9%、3.8%と良好な結果であった。

分散分析結果を見ると、室内精度(併行精度)は試料 A が RSD 3.8%、試料 B が RSD 2.7%、室間精度(再現精度)は試料 A が RSD 10.1%、試料 B が RSD 11.4%であり、室間精度は極めて良好だが室間精度はやや劣る結果となった。

Grubbs の方法により外れ値の検定をしたところ、危険率 5%で試料 A が 1 機関(No. 38)、試料 B が 1 機関(No. 2)のデータが棄却と判断された。これらのデータを棄却して整理すると、試料 A は、変動係数が 8.3%、室間精度が 8.8%、試料 B は変動係数が 8.2%、室間精度が 8.4%と概ね良好な結果となった。

評価に用いる付与値として中央値(メジアン)を採用し、全データを用いて算出した z スコアについて見ると、試料 A では z スコア±2 超過が 6 データあり、そのうち 4 データが z スコア±3 を超過した。試料 B では z スコア±2 超過が 8 データ、そのうち 4 データが z スコア±3 を超過した。

表-6 基本的な統計量

基本統計量表(全データ)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	46	46	メジアン	110.220	-6.877
平均値	x	80.445	72.250	第1四分位	106.420	-7.601
最大値	max	92.500	109.500	第3四分位	113.137	-4.976
最小値	min	52.950	49.100	IQR	6.718	2.625
範囲	R	39.550	60.400	IQR×0.7413	4.980	1.946
標準偏差	s	7.868	8.082			
変動係数	RSD%	9.8	11.2			
中央値(メジアン)	x	82.625	73.350			
第1四分位数	Q1	79.425	71.025			
第3四分位数	Q3	84.913	74.750			
四分位数範囲	IQR	5.487	3.725			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	4.068	2.761			
ロバストな変動係数		4.9	3.8			
平方和	S	2786.001	2939.370			
分散	V	61.911	65.319			

表-7 分散分析表

A 試料	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	5572.002	45	123.8223	13.41	**	2.29671E-15
残差	424.805	46	9.2349			
合計	5996.807	91				

平均値	x	80.445	RSD%
併行精度	$\sigma_w$	3.0389	3.8
再現精度	$\sigma_L$	8.1565	10.1
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	8.4177	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	22.5935	

B 試料	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	5878.740	45	130.6387	33.65	**	9.84423E-24
残差	178.590	46	3.8824			
合計	6057.330	91				

平均値	x	72.250	RSD%
併行精度	$\sigma_w$	1.9704	2.7
再現精度	$\sigma_L$	8.2013	11.4
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	5.4579	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	22.7175	

D2(0.95)は2.77を用いた

データ区間	頻度	相対度数 (%)
70未満	4	8.7
70以上～74未満	1	2.2
74以上～78未満	4	8.7
78以上～82未満	10	21.7
82以上～86未満	22	47.8
86以上～90未満	4	8.7
90以上～94未満	1	2.2
94以上～98未満	0	0.0
46		

中央値	82.63
Z= 3	94.83
Z=-3	70.42

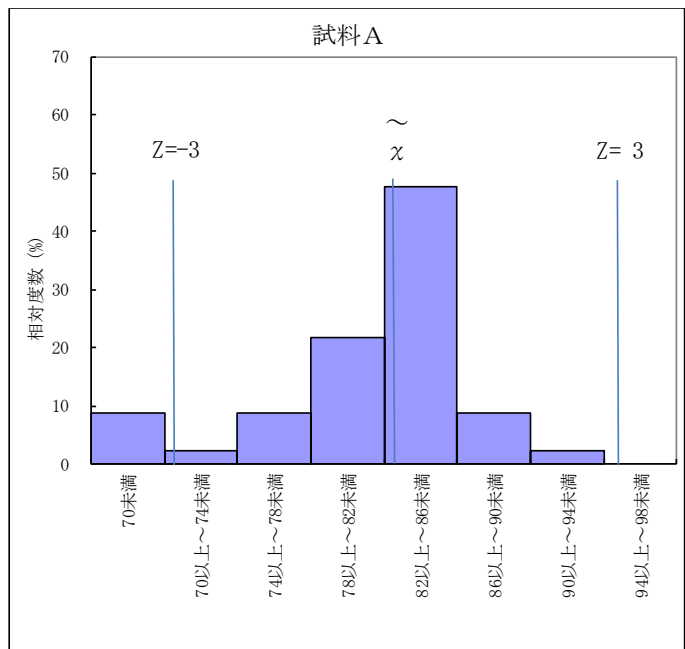


図-1 A試料の頻度分布

データ区間	頻度	相対度数 (%)
60未満	3	6.5
60以上～63未満	0	0.0
63以上～66未満	1	2.2
66以上～69未満	5	10.9
69以上～72未満	6	13.0
72以上～75未満	21	45.7
75以上～78未満	8	17.4
78以上～81未満	1	2.2
81以上～84未満	0	0.0
84以上	1	2.2
46		

中央値	73.35
Z= 3	81.63
Z=-3	65.07

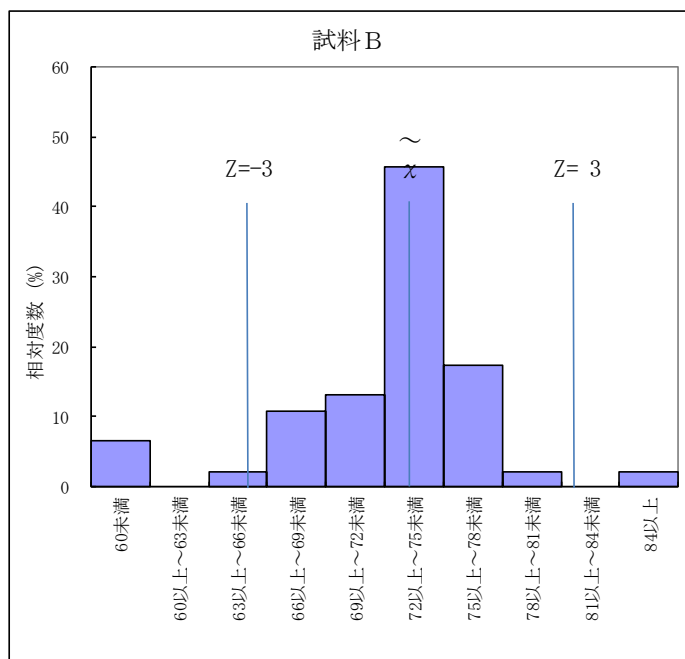


図-2 B試料の頻度分布



表-8 Grubbs の外れ値の検定結果

No.	標準化係数		No.	標準化係数	
	A試料	B試料		A試料	B試料
1	0.026	-0.544	24	0.598	0.322
2	1.532	4.609	25	-2.122	-2.011
3	-0.050	0.043	26	-0.120	0.031
4	0.738	0.402	27	0.579	0.247
5	0.325	0.000	28	0.229	0.186
6	-0.311	-0.526	29	0.617	0.551
7	0.134	-0.093	30	0.452	0.031
8	0.503	0.006	31	0.388	0.155
9	0.198	0.217	32	-0.482	-0.687
10	0.579	0.340	33	0.770	0.278
11	-0.133	0.118	34	0.643	0.402
12	0.496	0.217	35	0.452	0.340
13	-0.184	-0.155	36	0.897	0.340
14	0.643	0.278	37	-2.802	-0.625
15	0.484	0.631	38	-3.494	-2.864
16	-0.095	0.297	39	-0.438	-0.773
17	-0.336	-0.025	40	0.674	0.309
18	0.293	0.309	41	0.198	0.186
19	-2.916	-2.351	42	0.261	-0.093
20	0.134	-0.031	43	0.102	0.309
21	-0.501	-0.340	44	0.293	-0.155
22	-1.041	-0.885	45	0.534	-0.142
23	0.738	0.433	46	0.515	0.711
Grubbsの表より、n=46、±2.923超過で棄却（危険率5%）					
☆危険率5%で棄却データあり（A試料、B試料各1）					

表-9 各 z スコア

No.	z スコア		No.	z スコア	
	試料A	試料B		試料A	試料B
1	-0.486	-1.992	24	0.621	0.543
2	<b>2.428</b>	<b>13.091</b>	25	<b>-4.640</b>	<b>-6.283</b>
3	-0.633	-0.272	26	-0.768	-0.308
4	0.891	0.779	27	0.584	0.326
5	0.092	-0.398	28	-0.092	0.145
6	-1.137	-1.937	29	0.658	1.213
7	-0.277	-0.670	30	0.338	-0.308
8	0.436	-0.380	31	0.215	0.054
9	-0.154	0.235	32	-1.469	<b>-2.408</b>
10	0.584	0.598	33	0.953	0.416
11	-0.793	-0.054	34	0.707	0.779
12	0.424	0.235	35	0.338	0.598
13	-0.891	-0.851	36	1.198	0.598
14	0.707	0.416	37	<b>-5.955</b>	<b>-2.227</b>
15	0.399	1.449	38	<b>-7.295</b>	<b>-8.782</b>
16	-0.719	0.471	39	-1.383	<b>-2.662</b>
17	-1.186	-0.471	40	0.768	0.507
18	0.031	0.507	41	-0.154	0.145
19	<b>-6.176</b>	<b>-7.279</b>	42	-0.031	-0.670
20	-0.277	-0.489	43	-0.338	0.507
21	-1.506	-1.394	44	0.031	-0.851
22	<b>-2.550</b>	<b>-2.988</b>	45	0.498	-0.815
23	0.891	0.869	46	0.461	1.684
<b>太字</b> $2 <  z  \leq 3$ <b>太字斜</b> $ z  > 3$			試料Aで2データ、試料Bで4データ 試料Aで4データ、試料Bで4データ		

複合評価図を図-3に示す。また参考として複合評価図の各区間の意味を(一社)日本環境測定分析協会の技能試験解説より引用し、表-10に添付した。

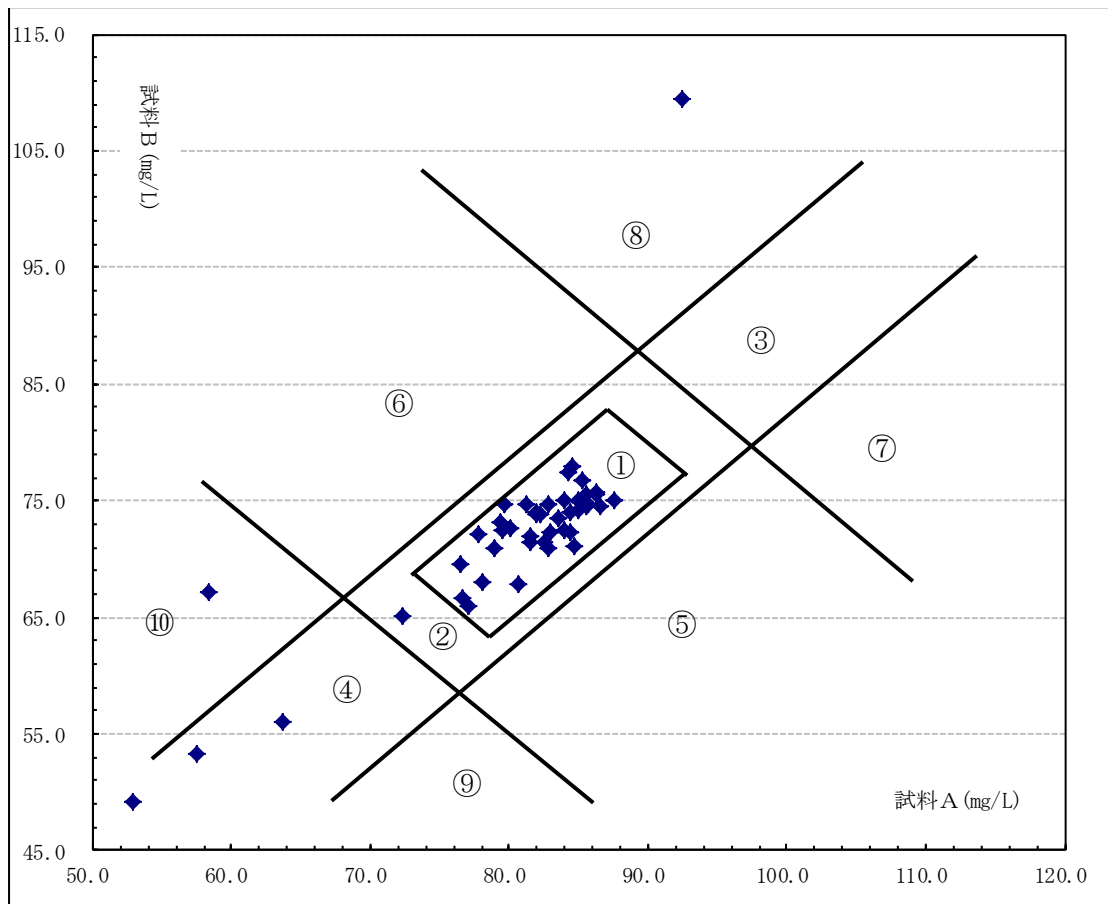


図-3 複合評価図

表-10 複合評価図の10の区画の評価

区画	試験所間 zスコア	試験所内 zスコア	評価
①	$ z_B  \leq 2$	$ z_w  \leq 2$	かたよりもなく、ばらつきもない。
②	$2 <  z_B  < 3$ 又は/及び $2 <  z_w  < 3$		かたよりか、ばらつきのいずれか、 又は両方に疑わしい点がある。
③	$z_B \geq 3$	$-3 < z_w < 3$	大きい方にかたよりがあがるが、ばらつきは小さい。
④	$z_B \leq -3$	$-3 < z_w < 3$	小さい方にかたよりがあがるが、ばらつきは小さい。
⑤	$-3 < z_B < -3$	$z_w \leq -3$	かたよりはないが、ばらつきが大きい
⑥	$-3 < z_B < -3$	$z_w \geq 3$	(A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑦	$z_B \geq 3$	$z_w \leq -3$	大きい方にかたよりがあがり、ばらつきも大きい
⑧	$z_B \geq 3$	$z_w \geq 3$	(A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑨	$z_B \leq -3$	$z_w \leq -3$	小さい方にかたよりがあがり、ばらつきも大きい
⑩	$z_B \leq -3$	$z_w \geq 3$	(A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。

(i) ③、④の区画に該当する試験所は次の点に注意する必要がある。

- ・標準溶液の濃度の変化
- ・使用する水、試薬等の汚染
- ・試料の準備操作
- ・計算式の誤り

(ii) ⑤、⑥の区画に該当する試験所は次の点に注意する必要がある(場合によってはA、Bいずれかの値が大きくずれているために、このような結果になった可能性もある)。

- ・個々の容器等の汚染
- ・環境からの汚染
- ・前処理及び準備操作
- ・測定装置の安定性(維持管理の不足)

(iii) ⑦、⑧、⑨、⑩の区画に該当する試験所は、かたよりもばらつきも大きいので、その原因を十分に究明する必要がある(場合によってはA、Bいずれかの値が大きくずれているために、このような結果になった可能性もある)。

(iv) ②の区画に該当する試験所は、かたより又は／及びばらつきに疑わしい点があるので、(i)、(ii)について留意すること。

(v) ①の区画に該当する事業所は、かたよりもばらつきも小さく、技術的に満足しているといえる。

出典：一般社団法人 日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説

## 7. 分析条件等による値の分布状況

測定値のデータのほかに、アンケートで回答いただいたいくつかの分析条件についての集計結果を表-11に示す。

設問内容は、試験者の経験年数、使用したろ紙の種類（メーカー及び形式）、ろ過後の水洗の有無と洗浄水量、使用した水の種類、ろ紙の前処理の有無と方法である。

なお、このアンケートは埼環協と神環協で設問内容が異なるので、整理・解析は埼環協のみ（26事業所分）を対象とした。

表 11 測定時の諸条件等アンケート結果

事業所 No.	試験者 経験年数	使用ろ紙		ろ過後の水洗			使用した水	ろ紙の前処理方法	
		メーカー	形式	有・無	洗浄水量ml	回数		有・無	処理法
1	0.5	ADVANTEC	GS-25	有	20	1	純水	無	
2	10	ADVANTEC	GS-25	有	100	1	精製水(市販)	有	水洗
3	27	ADVANTEC	GS-25	有	20	2	イオン交換水	無	
4	3	ADVANTEC	GS-25	有	10	3	イオン交換水	無	
5	24	ADVANTEC	GS-25	有	20	1	イオン交換水	無	
6	4.5	whatman	GF/B	有	150	1	超純水	有	水洗 (150ml×3回)
7	6	whatman	GF/B	有	30	3	イオン交換水	有	水洗 (200ml)
8	16	ADVANTEC	A100A047A	有	3	3	超純水	無	
9	3	ADVANTEC	GS-25	有	100	2	蒸留水	有	水洗
10	24	ADVANTEC	GS-25	有	30	1	イオン交換水	有	水洗
11	5	ADVANTEC	GS-25	有	7.5	1	RO水	有	水洗
12	1	ADVANTEC	GS-25	有	20	3	純水	有	水洗 (500ml)
13	1	ADVANTEC	GS-25	有	50	3	蒸留水	有	水洗 (50ml)
14	2	ADVANTEC	GS-25	有	100	3	超純水	有	水洗
15	12	ADVANTEC	GS-25	有	50	2	純水	有	水洗
16	4	ADVANTEC	GS-25	有	10	2	超純水	有	水洗
17	13	whatman	GF/B	有	15	2	純水	有	水洗
18	2	ADVANTEC	GS-25	有	15	2	超純水	有	水洗 (200ml)
19	3	ADVANTEC	GA-100	有	20	3	超純水	有	水洗
20	9	ADVANTEC	GS-25	有	10	4	イオン交換水	無	
21	1	ADVANTEC	A100A047A	有	20	1	純水	有	水洗
22	3	ADVANTEC	GS-25	有	10	4	超純水	有	水洗 (250ml)
23	5	ADVANTEC	GS-25	有	20	5	蒸留水	有	水洗
24	6	ADVANTEC	GS-25	有	50	4	イオン交換水	無	
25	5	ADVANTEC	GA-100	有	20	2	イオン交換水	有	水洗
26	8	whatman	GF/B	有	30	2	イオン交換水	有	水洗

経験年数による分布状況を図-4に示した。

試料A、試料Bとも経験年数5年以内で結果がばらつく傾向を示したが、経験年数10年以上のデータ数が少ないため経験年数が多いほど中央値に近いとも言いきれない結果であった。

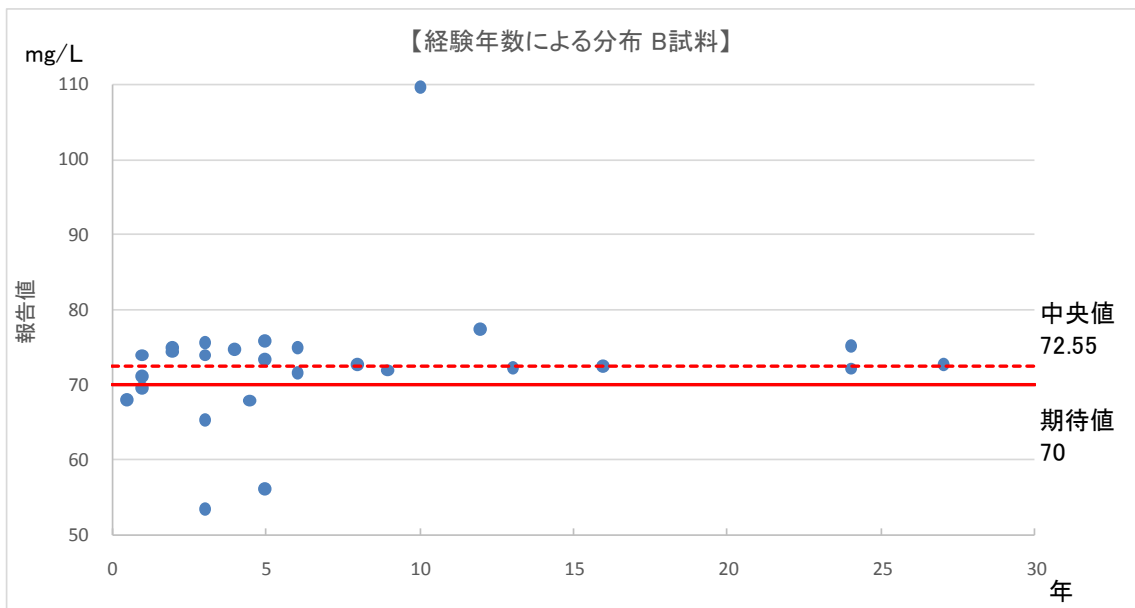
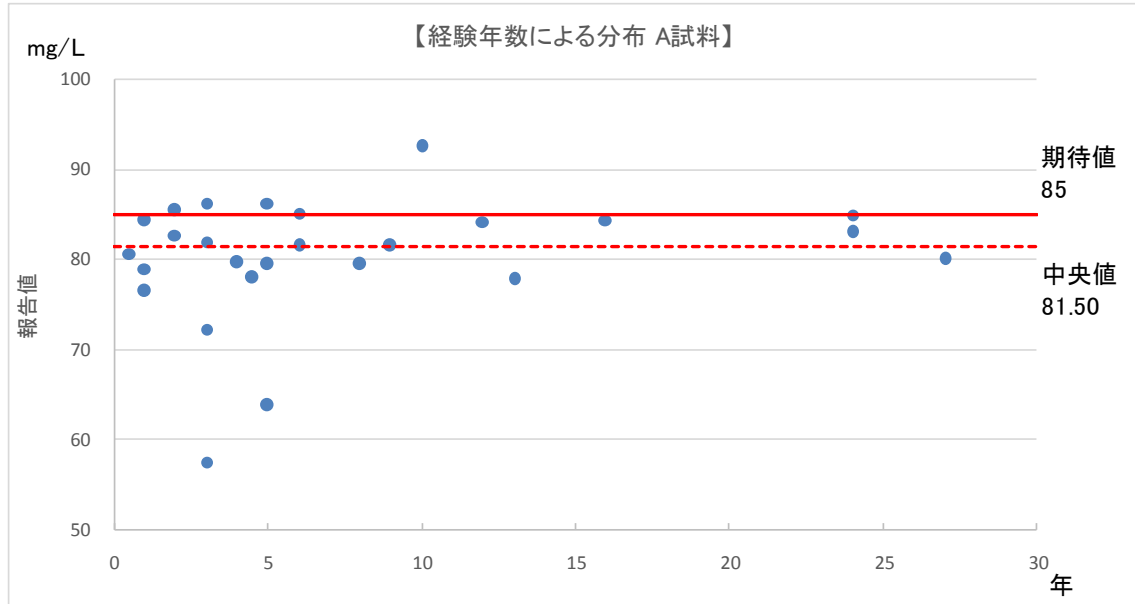


図-4 経験年数による分布状況

使用ろ過材による分布状況を図-5 に示した。

過材の種類は ADVANTEC GS-25 の使用が大半を占め (19/26)、他は Whatman GF/B、ADVANTEC A100、GA-100 が 2 から 3 事業所で使用されていた。GS-25、GF/B、A100 については試料 A、試料 B とも概ね中央値付近に分布しておりろ過材の違いによる明確な傾向はみられなかった (事業所 No2 の試料 B を除く) が、GA-100 については明らかに低い傾向を示した。GS-25 は「SS 用」として販売されており、他の 3 種類も阻止粒径又は孔径  $1.0\mu\text{m}$  とされ、性能的には問題はないと思われる。データ数が少ないため GA-100 の使用が SS に不適とまでは断言できないが、何らかの特性 (例えば脱離が大きいなど) が関与していることも考えられるので、要注意と思われる。

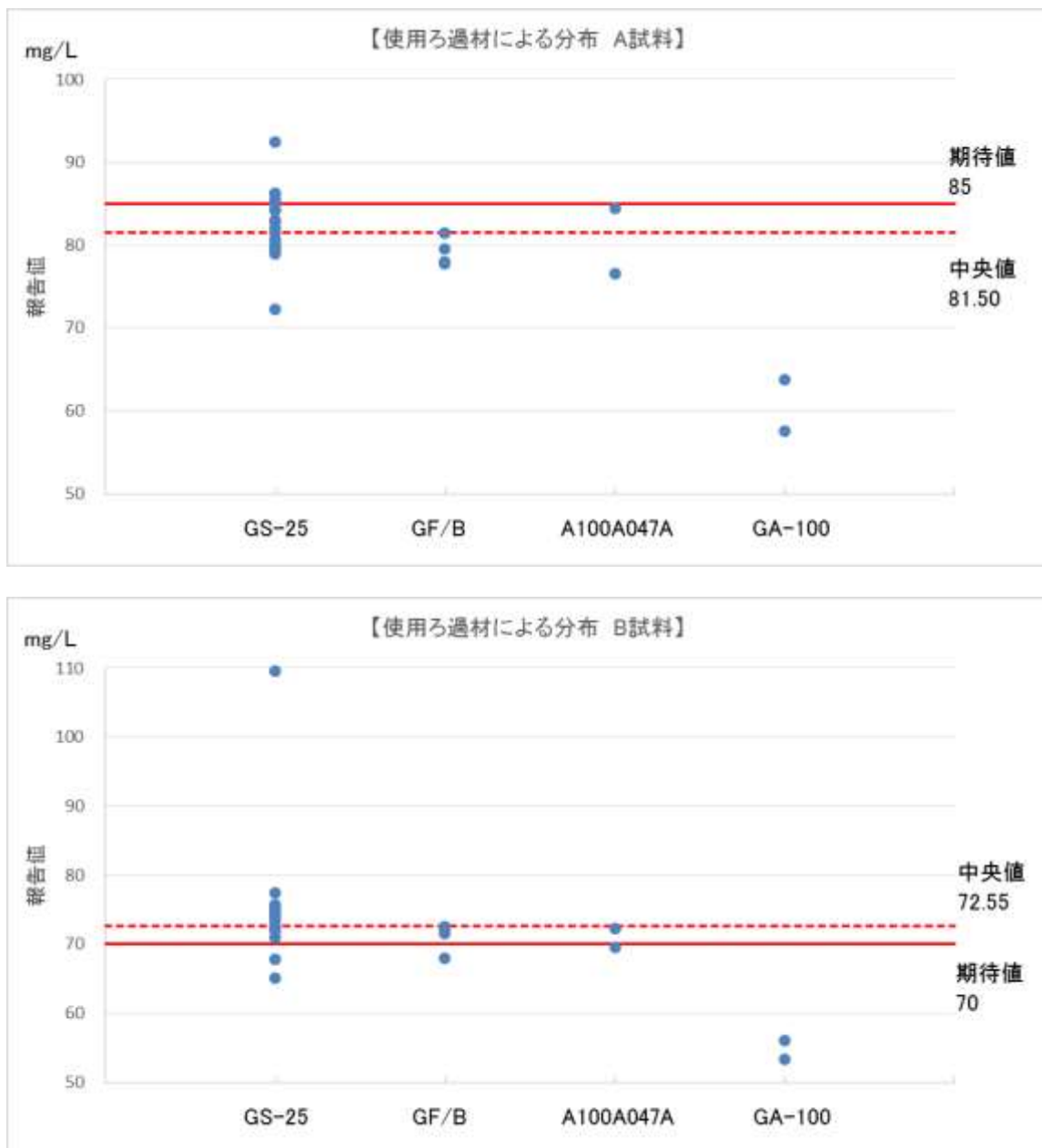


図-5 使用ろ過材による分布状況  
(GS-25…17、GF/B…4、A100A047A…2、GA-100…2)

使用した水の違いによる分布状況を図-6 に示した。

使用した水にイオン交換水など6種の回答が得られ、イオン交換水の使用が最も多く、次いで超純水であったが、使用した水の違いによる明確な傾向は見られなかった。

一部のデータがイオン交換水、超純水で低値を示し、精製水で高値を示したが、使用した水による影響ではなく、前掲のような過材等の違いに起因する可能性が高いと思われる。

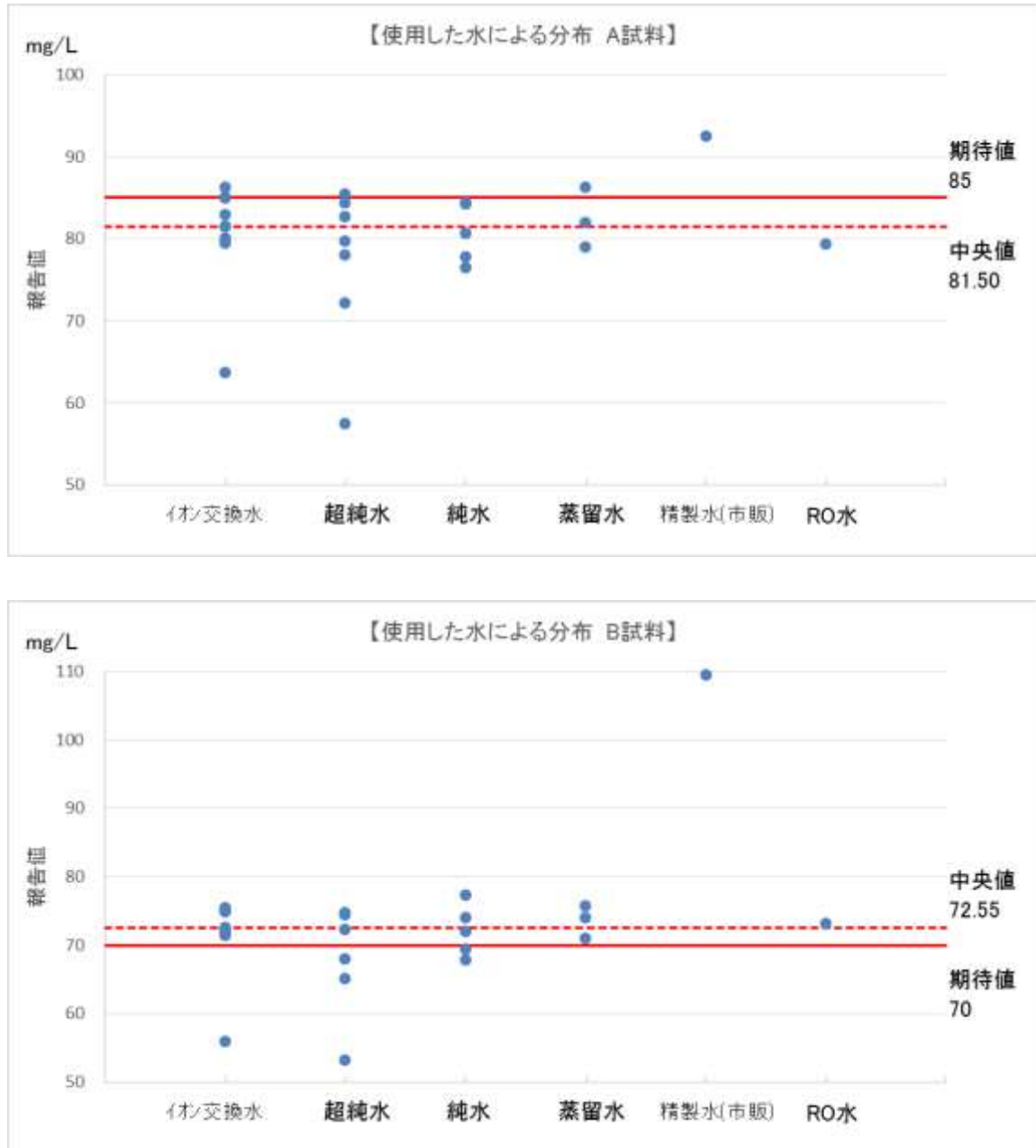


図-6 使用した水の違いによる分布状況

(イオン交換水…9、超純水…7、純水…5、蒸留水…3、精製水…1、RO水…1)



洗浄水量（総量）による分布状況を図-7に示した。

ろ過後の水洗を行わない事業所はなかった。洗浄水量は概ね 10～50ml の事業所が多かったが、100ml を超える事業所もあり、最大 150ml であった。ろ過後の洗い込みの水量が多いとろ紙材の離脱を招き、少ないと溶存塩の影響を受ける可能性があると考えられているが、使用水量が異なって概ね中央値付近に分布し使用水量による明確な傾向は見られなかった。試料Bにはマトリックスとして塩化ナトリウムを添加しているがその影響も見られなかった。

一部のデータで低値又は高値を示したが、洗浄水量の多少による影響ではなく、前掲のようなろ過材等の違いに起因する可能性が高いと思われる。

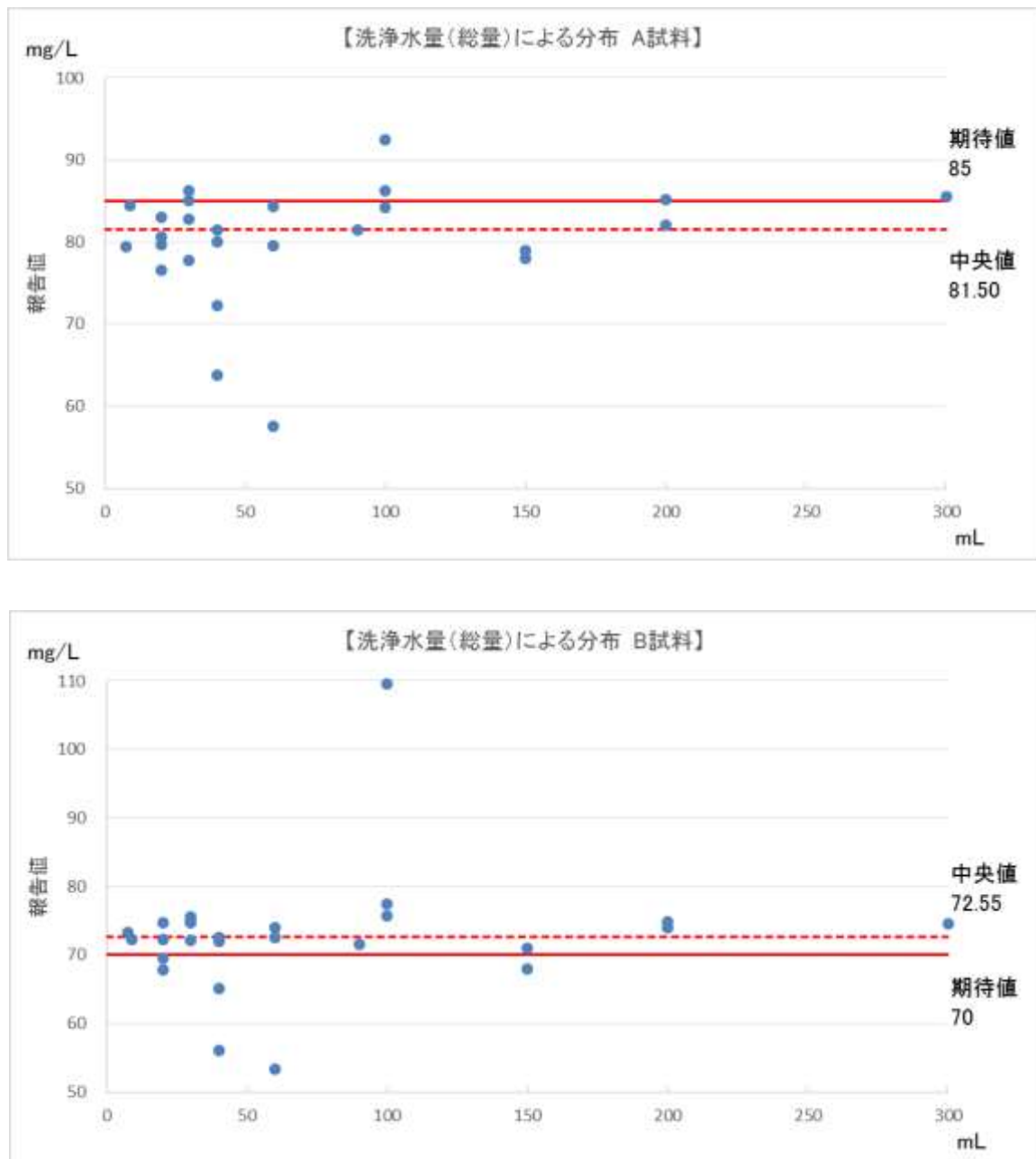


図-7 洗浄水量（総量）による分布状況

前処理（事前のろ紙洗浄の有無）による分布状況を図-8 に示した。

事前ろ紙の洗浄を実施していたのは 19 事業所、実施していないのは 7 事業所であった。分布を見ると前処理なしのデータは概ね中央値付近にあるのに対し、中央値から大きく外れたデータは全て処理ありのデータであった。事前ろ紙洗浄は、ろ紙の風袋重量を安定させる効果があるとされているが、今回の結果では前処理の効果は認められなかった。

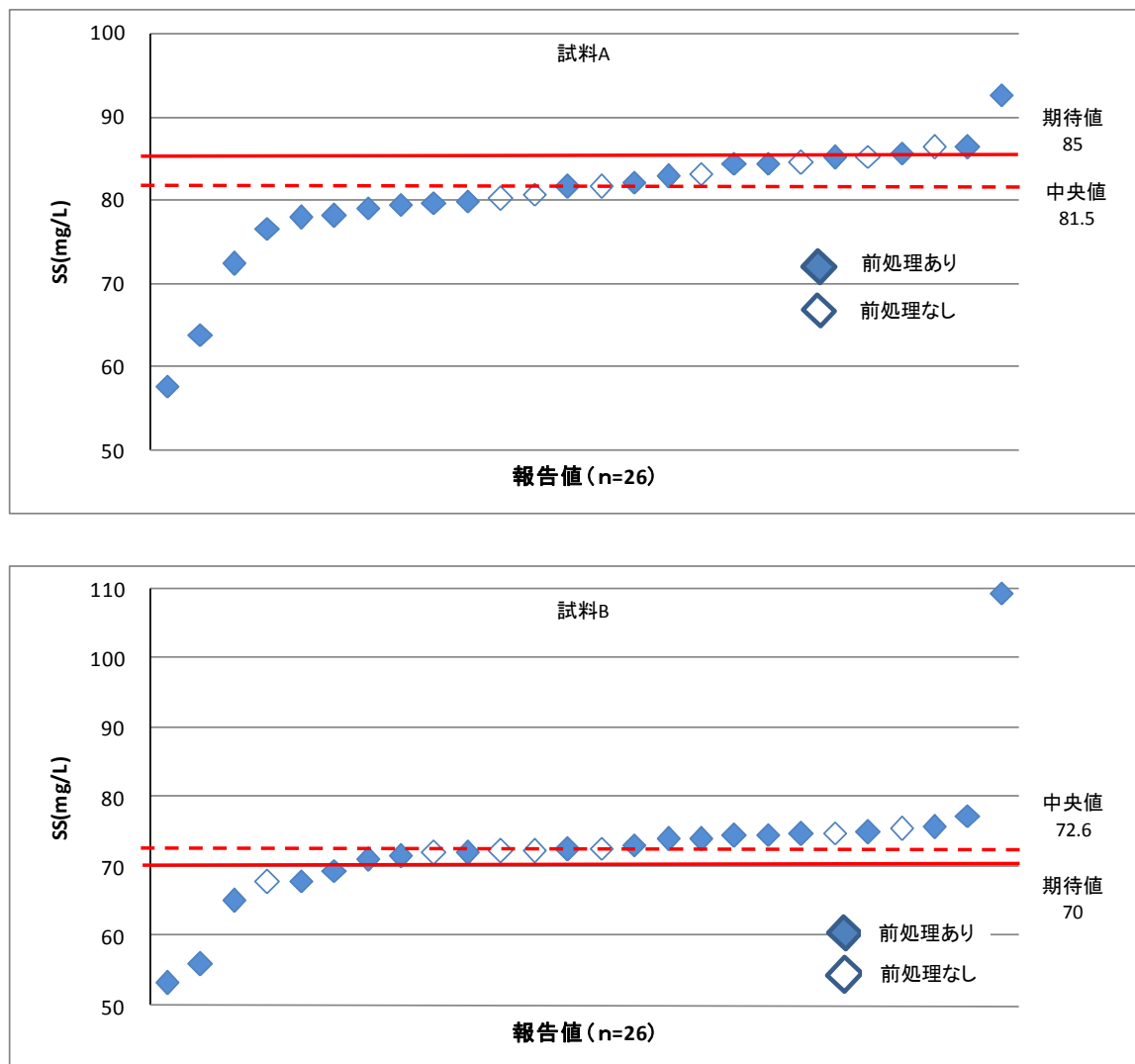


図-8 前処理（事前のろ紙洗浄の有無）による分布状況

## 8. まとめ

今回の共同実験には、埼環協、神環協合せて46事業所が参加した。

試料Aは調製期待値(約85 mg/L)に対して、平均値80.5 mg/L、中央値82.6 mg/L、試料Bは調製期待値(約70 mg/L)に対して、平均値72.3 mg/L、中央値73.4mg/Lであり、概ね良好な結果であった。

室内精度は両試料ともに5%以下であり良好であったが、室間精度は両試料ともに10%を超える結果となった。Grubbsの棄却検定では両試料とも1データが棄却され、棄却後の室間精度は10%以下と良好な結果となった。

zスコアを見ると、試料Aではzスコア±2超過が6データあり、そのうち4データがzスコア±3を超過した。試料Bではzスコア±2超過が8データ、そのうち4データがzスコア±3を超過した。

測定結果に影響する因子として、経験年数、使用ろ過材の違い、使用する水の違い、ろ過後の水洗量、事前の処理(ろ紙水洗)の有無を想定し測定条件アンケートを行ったが、使用ろ過材の種類によって低値を示す可能性が示唆された以外は、明確な傾向は見られなかった。

### 【参考資料】

- 1) JIS 使い方シリーズ 詳解 工場排水試験方法(JIS K0102:2013) 改訂5版 一般財団法人 日本規格協会
- 2) 一般社団法人 日本環境測定分析協会 HP TOP→測定分析の信頼性→技能試験→技能試験結果の解説
- 3) 分析技術者のための統計的方法 第2版・改訂増補 一般社団法人 日本環境測定分析協会