

水試料のpH測定に関する共同実験

小泉四郎¹⁾・瀬田洋一郎²⁾・鈴木雅子³⁾
根岸順治⁴⁾・村井幸男⁵⁾

Report on Inter-laboratory Testing of pH Measurements
in Water Samples

Shirou KOIZUMI, Youichirou SETA, Masako SUZUKI
Junji NEGISHI, Yukio MURAI

1. はじめに

水試料の環境分析で最も頻繁に測定される項目はpHであろう。河川水、湖沼水、海水、雨水等の水質調査のため、或いは事業所排水等の水質管理及び処理の指標として、pHの測定は極めて重要である。

pHはガラス電極pH計により簡単な操作で測定できる。更に、pH測定の信頼性を確保するために、pH標準液に対してはトレーサビリティ体系が確立され、pH電極及びpH計指示部に対しては計量法の検査・検定制度が設けられている。結果、「いつでも・どこでも・だれが測定しても、正確なpHが測定できる」¹⁾であろうか？

正確なpH測定は、水試料中の微生物の影響、溶存炭酸ガス等の影響から、実験室に試料を運ぶだけで難しいとの議論²⁾が1つある。実際に日常分析を行っている立場からは、幾つもの点に留意しながらpH測定を行っている。①試料及び標準溶液の液量は十分か？ ②試料容器に汚れはないか？ ③内部液は定期的に交換されているか？ ④電極の液絡部はスムーズか？ ⑤電極表面にこびりついた汚れは問題ないか？ ⑥試料の攪拌に伴う誤差は無視できるか？ ⑦標準溶液と試料溶液との温度差は小さいか？ ⑧標準液の校正は正しく行われたか、2点校正か／3点校正か？ ⑨pH電極の洗浄は十分か？ ⑩指示が安定するまでの待ち時間は適当か？ 等々である。正確で精度のよいpH測定はそんなに容易ではないだろうとの推察もできる。

一方で、pH測定の共同実験は、酸性雨を対象に行わ

れたものが散見されるものの^{3,4)}あまり行われてこなかった。実際に共同実験をしなければ、精度及び正確さの程度すら把握できていないことになる。

環境計量証明事業者が自主的に取り組むべきテーマの一つに、内部精度管理がある。pH測定について自社内だけで精度把握を行い、精度管理試料を作成することは容易なことではない。共同実験で得られたデータ、試料調製法等が、内部精度管理のために役立つ方向も考えながら進めることも、意義が大きいと考えた。

埼玉県環境計量協議会技術委員会では、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ってきている。平成13年度第1回共同実験は、上述の観点から水試料のpH測定について企画・実行した。

2. 共同実験の実施経過

(1) 平成13年6月19日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催

平成13年度共同実験としてpHを取り上げる方向を議論した。

(2) 平成13年7月23日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催

共同実験試料の調製方法、試料容器、発送方法、測定要領等を審議した。

(3) 平成13年8月6日、共同実験の案内文書を発送

(4) 平成13年8月17日、共同実験試料を実験参加事業所に発送

1) 猪俣工業(株) 2) 内藤環境管理(株) 3) オルガノ(株)
4) 山根技研(株) 5) (株)ジャパンエナジー

表1 共同実験参加事業所一覧

順：アイウエオ順

アルファー・ラボラトリー (株) 分析センター
猪俣工業 (株)
エヌエス環境 (株) 東京支社技術センター
オルガノ (株) 分析センター
(株) 環境管理センター 北関東支社
協和技術 (株)
(株) 環境テクノ
関東化学 (株) 草加工場
協和化工 (株)
(株) 熊谷環境分析センター
(社) 埼玉県環境検査研究協会
埼玉県鍍金工業組合
(株) 産業分析センター
ジャパンアースプロテクト (株)
(株) ジャパンエナジー 精製技術センター
信越ポリマー (株)
(株) 高見沢分析化学研究所
中央化学産業 (株)
(株) テルナイト
寺木産業 (株)
同和ハイテック (株)
(株) 東京久栄
東邦化研 (株) 環境分析センター
内藤環境管理 (株)
北炭化成工業 (株)
松田産業 (株) 生産本部武蔵野工場
三菱マテリアル (株) 総合研究所
(株) メデカジャパン
山根技研 (株)

(5) 平成13年11月16日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催

共同実験の集計結果を審議した。

3. 共同実験の実施内容

3.1 参加状況

今回の共同実験には、埼玉県内から30事業所の参加があった。機関名は表1のとおりである。

3.2 配布試料

(1) 試料A

0.01mol/L酢酸水溶液と0.01mol/L酢酸ナトリウム水溶液との等量混合液を調製した。0.01mol/L酢酸水溶液は、関東化学製、EL級酢酸の2.86mLをイオン交換純水に加え、全体を5Lに希釈した。0.01mol/L酢酸ナトリウム水溶液は、関東化学製、試薬特級、酢酸ナトリウム三水和物6.80gをイオン交換純水に溶解し、全体を5Lに希釈した。両液を等量ずつ混合した後、個々の試料容器(100mLアイボーイ)に小分けした。

(2) 試料B

戸田市内を流れる菖蒲川の水を採取し、滅菌して微生物影響を除いて調製した。

① 菖蒲川の水、約6Lを採取し、1μmガラス繊維ろ紙でろ過した。

② 約2Lずつを120°C、1hr、高圧蒸気滅菌器で処理し

た(3回繰り返した)。

③ 放冷後、沈殿物を1μmガラス繊維ろ紙でろ過した。

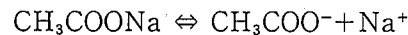
④ 個々の試料容器(100mLアイボーイ)に小分けし、冷蔵庫保管した。

3.3 試料Aの調製目標値

(1) 平衡定数からの算出

計量法によるpHの定義は、水素イオン濃度に活量係数を乗じたものの逆数の常用対数とし、これを現示するものとして6種のpH標準液を規定している。

$pH = -\log([H^+] \cdot \gamma_H)$ と云う定義式で活量係数(γ_H)を仮に1と置けるならば、今回の酢酸-酢酸ナトリウム系緩衝溶液のpH値(参考値)が次のように算出できる。



$$pH = pK_A + \log\{[Base]/[Acid]\} \quad \text{だから}$$

$$pH = 4.8 + \log\{[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]\}$$

$$= 4.8 + \log\{0.01/0.01\}$$

$$= 4.8$$

即ち、0.01mol/L酢酸水溶液と0.01mol/L酢酸ナトリウム水溶液との等量混合液のpHは、計算上4.8になる。

(2) 文献から得られる値

British Standardにおいて、16種の一次及び二次pH標準の開発が検討され、それぞれの精密測定値が掲載されている⁵⁾。0.01mol/L酢酸水溶液と0.01mol/L酢酸ナトリウム水溶液との等量混合液のpHは、この精密測定の結果から4.713(25°C)である。pHの定義が、歴史的に「水素イオン濃度指数→水素イオン活量指数→規格pH標準液の値を基準に測定される値」と変わってきたことから、平衡定数から算出された値“4.8”より“4.713(25°C)”の信頼性が高いと考えられる。

4. 実験結果

4.1 外れ値の処理等

4.1.1 回答内容

2試料の測定結果及びアンケート方式で訊ねた各実験室で採用の測定条件一覧は、表2のとおりであった。

4.1.2 外れ値の棄却

(1) 所内の範囲(Rの検定)

各分析所の3個の繰り返し分析値の範囲(R)の上方管理限界 D_4R_{bar} を越えるデータを外れ値と判定した。

$$\text{試料Aについては, } D_4R_{bar} = 2.575 \times 0.012 = 0.031$$

$$\sigma(\text{推定}) = R_{bar}/d_2 = 0.012/1.693 = 0.0071$$

L-9及びL-11のデータが外れ値であった。

$$\text{試料Bについては, } D_4R_{bar} = 2.575 \times 0.020 = 0.052$$

$$\sigma(\text{推定}) = R_{bar}/d_2 = 0.020/1.693 = 0.0118$$

表 2 回答結果一覧

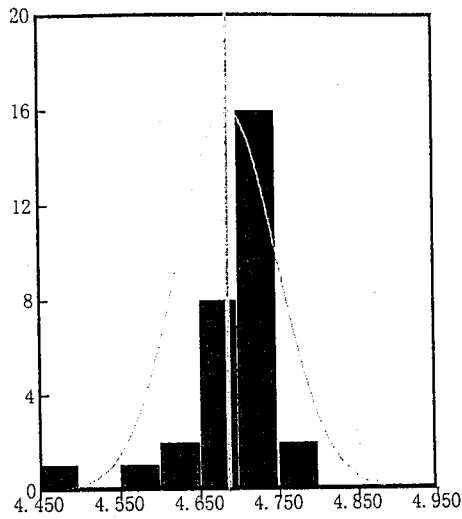
分析機種	A. 試料の測定結果						B. 試料の測定結果						PII計			標準液		A. 試料の校正		B. 試料の校正		待ち時間				
	1回目		2回目		3回目		1回目		2回目		3回目		平均値	範囲	メーカ	型式	JIS形式	メーカ	JCSS有無	点数	内容		点数	内容		
	値	範囲	値	範囲	値	範囲	値	範囲	値	範囲	値	範囲	値	範囲												
L-1	4.70	4.72	4.72	4.73	4.72	0.03	9.06	9.08	9.03	9.06	0.05	東亜	HM-5B	II	和光	有り	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	初め攪拌→放置	3min
L-2	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73	0.00	9.12	9.13	9.12	9.12	0.01	東亜	HM-30G	I	関東	有り	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	攪拌しない	1min
L-3	4.71	4.71	4.71	4.71	4.71	0.00	9.03	9.06	9.04	9.04	0.03	東亜	HM-30V	I	関東	有り	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	4&7	弱く攪拌しながら	1min
L-4	4.66	4.65	4.67	4.67	4.66	0.02	9.01	9.02	8.98	9.00	0.04	東亜化学	TP-100	I	和光	無し	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	初め攪拌→放置	7.5min
L-5	4.62	4.62	4.63	4.63	4.62	0.01	8.85	8.84	8.84	8.84	0.01	堀場	D-13	I	堀場	無し	3	4&7&9	3	4&7&9	3	4&7&9	3	4&7&9	攪拌しない	2min
L-6	4.68	4.68	4.68	4.68	4.68	0.00	9.19	9.20	9.21	9.20	0.02	東亜	HM-10K	II	関東	有り	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	初め攪拌→放置	2min
L-7	4.66	4.67	4.67	4.66	4.66	0.01	9.11	9.10	9.09	9.10	0.02	堀場	F-14	I	関東	有り	3	4&7&9	3	4&7&9	3	4&7&9	3	4&7&9	弱く攪拌しながら	5min
L-8	4.63	4.64	4.64	4.64	4.64	0.01	9.05	9.05	9.04	9.05	0.01	堀場	M-8	I	和光	有り	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	弱く攪拌しながら	2.5min
L-9	4.72	4.72	4.72	4.72	4.73	0.04*	9.05	9.06	9.07	9.05	0.02	堀場	F-15	I	関東	有り	3	4&7&9	3	4&7&9	3	4&7&9	3	4&7&9	攪拌しない	1min
L-10	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	0.00	8.92	8.95	8.98	8.95	0.06*	堀場	M-8L	II	関東	有り	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	弱く攪拌しながら	1min
L-11	4.42	4.49	4.45	4.45**	4.45**	0.07*	8.94	8.92	8.91	8.92	0.03	東亜	HM-30S	I	和光	有り	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	初め攪拌→放置	60min
L-12	4.69	4.69	4.70	4.69	4.69	0.01	9.16	9.16	9.16	9.16	0.00	東亜	HM-60S	0	Alice	無し	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	弱く攪拌しながら	1min
L-13	4.72	4.72	4.72	4.72	4.72	0.00	9.01	9.01	9.02	9.01	0.01	堀場	H-7LC	I	関東	有り	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	初め攪拌→放置	10min
L-14	4.71	4.71	4.70	4.70	4.70	0.01	9.07	9.10	9.11	9.09	0.04	東亜	HM-60V	0	関東	有り	2	4&7	2	7&10	2	4&7	2	7&10	弱く攪拌しながら	0.3min
L-15	4.72	4.75	4.75	4.74	4.74	0.03	9.13	9.11	9.10	9.11	0.03	堀場	M-8L	II	堀場	無し	2	4&7	2	4&7	2	4&7	2	4&7	攪拌しない	15min
L-16	4.67	4.68	4.68	4.68	4.68	0.01	9.09	9.09	9.09	9.09	0.00	堀場	F-24	0	関東	有り	3	4&7&9	3	4&7&9	3	4&7&9	3	4&7&9	弱く攪拌しながら	1min
L-17	4.77	4.78	4.78	4.78	4.78	0.01	9.01	9.01	9.01	9.01	0.00	東亜	HM-60V	I	関東	有り	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	弱く攪拌しながら	2min
L-18	4.71	4.71	4.71	4.71	4.71	0.00	9.00	8.98	8.98	8.99	0.02	DKK	PHL-20	I	関東	有り	2	4&7	2	4&7	2	4&7	2	4&7	初め攪拌→放置	10min
L-19	4.70	4.70	4.70	4.70	4.70	0.00	9.11	9.12	9.12	9.12	0.01	東亜	HM-5B	II	キシダ	有り	2	4&7	2	4&7	2	4&7	2	4&7	初め攪拌→放置	1min
L-20	4.68	4.68	4.68	4.68	4.68	0.00	8.96	8.96	8.97	8.96	0.01	堀場	F-22	I	関東	有り	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	初め攪拌→放置	3min
L-21	4.73	4.73	4.72	4.73	4.73	0.01	9.12	9.13	9.14	9.13	0.02	堀場	F-22II	I	関東	有り	3	4&7&9	3	4&7&9	3	4&7&9	3	4&7&9	攪拌しない	1.5min
L-22	4.66	4.67	4.67	4.67	4.67	0.01	9.06	9.07	9.07	9.07	0.01	DKK	PHL-10	II	堀場	無し	2	4&7	2	4&7	2	4&7	2	4&7	初め攪拌→放置	5min
L-23	4.66	4.67	4.66	4.66	4.66	0.01	9.11	9.12	9.10	9.11	0.02	東亜	HM-30S	I	純正	無し	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	初め攪拌→放置	1min
L-24	4.71	4.71	4.71	4.71	4.71	0.00	9.15	9.15	9.15	9.15	0.00	東亜	HM-30S	I	関東	有り	2	4&7	2	7&9	2	4&7	2	7&9	初め攪拌→放置	3min
L-25	4.71	4.70	4.69	4.70	4.70	0.02	9.20	9.21	9.21	9.20	0.01	東亜	HM-30G	I	関東	有り	2	4&7	2	4&7	2	4&7	2	4&7	初め攪拌→放置	1min
L-26	4.71	4.70	4.70	4.70	4.70	0.01	9.16	9.17	9.16	9.16	0.01	東亜	HM-60V	0	関東	有り	3	4&7&9	3	4&7&9	3	4&7&9	3	4&7&9	初め攪拌→放置	0.5min
L-27	4.77	4.77	4.78	4.77	4.77	0.01	8.95	8.94	8.94	8.94	0.01	東亜	HM-50S	I	関東	有り	2	4&7	2	4&7&9	2	4&7	2	4&7&9	初め攪拌→放置	17.5min
L-28	4.71	4.71	4.71	4.71	4.71	0.00	9.04	9.06	9.07	9.06	0.03	東亜	HM-50G	I	関東	有り	2	4&7	2	4&7	2	4&7	2	4&7	攪拌しない	2min
L-29	4.70	4.71	4.72	4.71	4.71	0.02	8.98	9.03	9.04	9.02	0.06*	東亜	HM-5ES	II	関東	有り	3	4&7, 4&8, 4&9	3	7, 4&8, 4&9	3	4&7, 4&8, 4&9	3	7, 4&8, 4&9	攪拌しない	2.8min
L-30	4.71	4.71	4.72	4.71	4.71	0.01	9.01	9.00	8.99	9.00	0.02	東亜	HM-50G	I	関東	有り	2	4&7	2	4&7	2	4&7	2	4&7	攪拌しない	3min

注1) 平均値欄の*印は、グラブパスの検定による外れ値を示す。1ケは5%外れ値、2ケは1%外れ値。

2) 範囲欄の*印は、R管理図 (D.Rbar : n=3のときD)による検定の外れ値を示す。

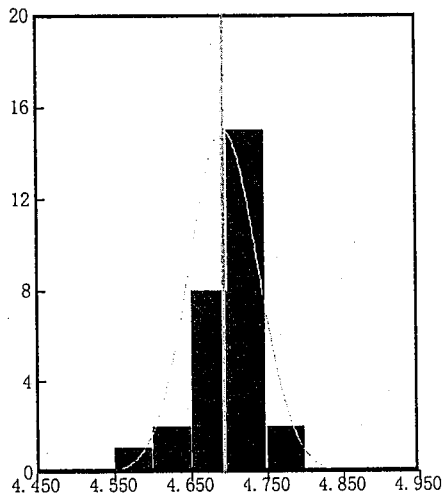
3) 待ち時間欄は、複数回測定は範囲での回答を平均値に換算して示した。

4) 校正標準液の濃度は次のとおり。4: フタル酸塩 pH4.01 (25℃), 7: 中性りん酸塩 pHr.86 (25℃), 7.4: りん酸塩 pH7.41 (25℃), 9: ほう酸塩 pH9.18 (25℃), 10: 炭酸塩 pH10.01 (25℃)。



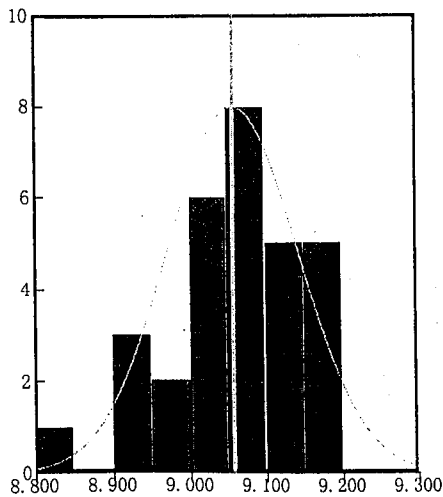
変数番号	2
データ数	30
最小値	4.450
最大値	4.780
平均値	4.6873
標準偏差	0.06275
ひずみ	-2.176
とがり	6.780
上限規格値	-
下限規格値	-
Cp	-
Cpk	-
規格内データ数	128

図1 試料A—外れ値を含む場合



変数番号	2
データ数	28
最小値	4.550
最大値	4.780
平均値	4.6943
標準偏差	0.04500
ひずみ	-1.054
とがり	3.097
上限規格値	-
下限規格値	-
Cp	-
Cpk	-
規格内データ数	126

図2 試料A—外れ値を除いた場合



変数番号	2
データ数	30
最小値	8.840
最大値	9.200
平均値	9.0573
標準偏差	0.08538
ひずみ	-0.445
とがり	0.062
上限規格値	-
下限規格値	-
Cp	-
Cpk	-
規格内データ数	128

図3 試料B—外れ値を含む場合

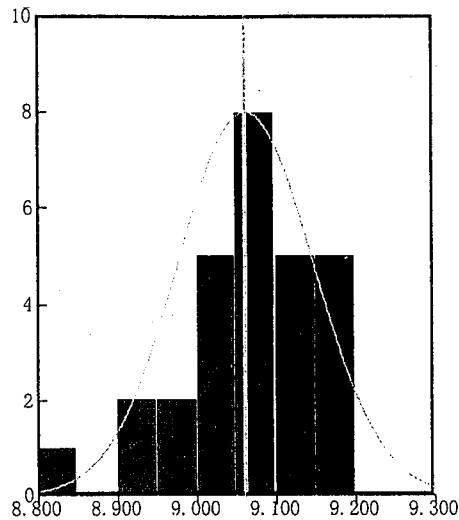


図4 試料B一外れ値を除いた場合

変数番号	2
データ数	28
最小値	8.840
最大値	9.200
平均値	9.0625
標準偏差	0.08558
ひずみ	-0.590
とがり	0.330
上限規格値	-
下限規格値	-
Cp	-
Cpk	-
規格内データ数	124

L-10及びL-29のデータが外れ値と判定された。

(2) 各分析所の平均値(Xの検定)

JIS Z 8402-2:1999に従いGrubbsの方法で検定した。

[試料Aについて]

最小値4.45が外れ値かを調べた。

$$G1 = (\bar{X} - X_{min}) / s$$

$$= (4.6873 - 4.45) / 0.06275 = 3.78$$

外れ値が1つの場合の基準(30; 0.05) = 2.908及び(30; 0.01) = 3.236を越えているので、1%外れ値であった。

次いで、最大値4.78が外れ値かを調べた。

$$G1 = (X_{max} - \bar{X}) / s$$

$$= (4.78 - 4.6873) / 0.06275 = 1.48$$

外れ値が1つの場合の基準(30; 0.05) = 2.908を越えていないので、外れ値ではなかった。

更に、最小値4.45及び2番目に小さいデータ4.55の2ヶが外れ値であるかを調べた。

$$G = s_{1,2}^2 / s_0^2 = 0.033986 / 0.05786 = 0.5874$$

外れ値が2つの場合の基準(30; 0.05) = 0.5672よりも大きいので(この場合、基準値よりも小さければ有意)、棄却されない。2番目に小さい値(4.55)は外れ値ではなかった。

[試料Bについて]

最小値8.84が外れ値かを調べた。

表3 試料A一外れ値を含む場合

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	E(V)
1	要因A	0.337	29	0.012	115.057	**	$\sigma_e^2 + 3\sigma_A^2$
	誤差e	0.006	60	0.0001			σ_e^2
	合計	0.343	89				

表4 試料A一外れ値を除いた場合

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	E(V)
1	要因A	0.162	27	0.006	132.764	**	$\sigma_e^2 + 3\sigma_A^2$
	誤差e	0.003	56	0.000054			σ_e^2
	合計	0.165	83				

表5 試料B一外れ値を含む場合

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	E(V)
1	要因A	0.632	29	0.022	120.401	**	$\sigma_e^2 + 3\sigma_A^2$
	誤差e	0.011	60	0.00018			σ_e^2
	合計	0.643	89				

表6 試料B一外れ値を除いた場合

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	E(V)
1	要因A	0.59	27	0.022	174.775	**	$\sigma_e^2 + 3\sigma_A^2$
	誤差e	0.007	56	0.00012			σ_e^2
	合計	0.597	83				

表7 分析精度及び許容差

	項目	記号(計算式)	外れ値を含む	外れ値を除く
試料A	平均値	\bar{X}	4.69	4.69
	所内繰り返し精度	σ_w	0.010	0.007
	所間精度	σ_x	0.063	0.045
	所内繰り返し許容差	$D2(0.95)\sigma_w$ (n=3: 3.31)	0.033	0.023
	所間許容差	$D2(0.95)\sigma_x$ (n=2: 2.77)	0.175	0.125
試料B	平均値	\bar{X}	9.06	9.06
	所内繰り返し精度	σ_w	0.013	0.011
	所間精度	σ_x	0.086	0.086
	所内繰り返し許容差	$D2(0.95)\sigma_w$ (n=3: 3.31)	0.043	0.036
	所間許容差	$D2(0.95)\sigma_x$ (n=2: 2.77)	0.238	0.238

$$G1 = (\bar{X} - X_{min}) / s$$

$$= (9.0573 - 8.84) / 0.08538 = 2.55$$

外れ値が1つの場合の基準(30; 0.05) = 2.908を越えていないので、外れ値ではなかった。

次に、最大値9.20が外れ値かを調べた。

$$G1 = (X_{max} - \bar{X}) / s$$

$$= (9.20 - 9.0573) / 0.08538 = 1.67$$

外れ値が1つの場合の基準(30; 0.05) = 2.908を越えていないので、外れ値ではなかった。

4.1.3 ヒストグラム

試料Aの外れ値を含む場合のヒストグラムを図1に、外れ値を除いた試料Aの場合を図2に示した。図3には、試料Bの外れ値を含む場合を、図4には同じく外れ値を除いた場合を示した。

4.1.4 分散分析表

全てのデータ及び外れ値を除いたデータについて、分散分析を行った。分析所内精度及び所間精度を求めること、更に許容差を算出することが目的である。表3には、試料Aの外れ値を含む場合を、表4には、試料Aの外れ

値を除いた場合を示した。同じく表5には、試料Bの外れ値を含む場合を、表6には、試料Bの外れ値を除いた場合を示した。

いずれの分散分析表でも分析所間の分散比の値はF表の値に比較して大きく、有意水準1%で分析所間に偏りがあると云える。

4.1.5 分析精度及び許容差

分散分析で得られた不偏分散値他を用いて、それぞれの条件の下での所内繰り返し精度及び所間精度を算出した。更に、JIS Z 8402に従い許容差を算出した。結果を表7に示す。

所内繰り返し許容差として0.02~0.04pH、所間許容差として0.12~0.24pHの値が得られた。微生物影響、溶存ガスの問題がないことを前提にした“分析値のパラッキ範囲”と捉えることができる。

4.1.6 ユーデンプロット

試料Aの結果を横軸に試料Bの結果を縦軸に、各実験室のデータをプロットし、平均値を書き入れてユーデンプロットを作成した。図5に示す。

全体的には金属成分等の解析例に比べて系統誤差が小さいものの、外れ値に繋がる点は低め傾向(系統誤差)が見て取れる。

4.2 Zスコアによる各分析所データの評価

試験所認定制度の普及と共に、各分析所の能力評価を共同実験方式で行うことも多くなってきた。今回の共同実験は個々の分析所の評価が目的ではなかったが、参加分析所の一部からの強い要望もありZスコアによる評価を試みることにした。各分析所から報告された測定値の平均値について、「試料Aの(所間変動)Zスコア」、「試料Bの(所間変動)Zスコア」、「試料(A+B)所間変動のZ

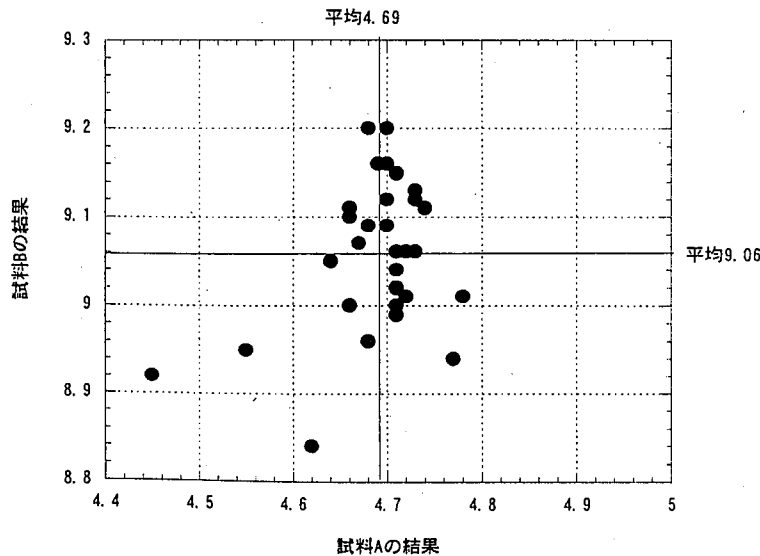


図5 ユーデン・プロット(試料A対試料B)

表8 四分位数法による統計解析結果

	試料A	試料B	試料(A+B) 所間変動	試料(B-A) 所内変動
報告ラボ数	30	30	30	30
第1四分位数	4.665	9.000	13.705	4.300
中央値	4.700	9.060	13.770	4.390
第3四分位数	4.715	9.115	13.835	4.430
四分位数範囲	0.050	0.115	0.130	0.130
正規四分位数範囲	0.037	0.085	0.096	0.096
$ Z \leq 2$ (ラボ数)	26	29	27	29
$2 < Z < 3$ (ラボ数)	2	1	1	1
$3 \leq Z $ (ラボ数)	2	0	2	0

表9 各分析所の測定値とZスコア

分析所	試料A			試料B			試料(A+B) 所間変動			試料(B-A) 所内変動		
	報告値	昇順順位	Zスコア	報告値	昇順順位	Zスコア	報告値	昇順順位	Zスコア	報告値	昇順順位	Zスコア
L-1	4.72	23	0.541	9.06	14	0.000	13.78	18	0.104	4.34	11	-0.521
L-2	4.73	25	0.811	9.12	23	0.706	13.85	23	0.833	4.39	15	0.000
L-3	4.71	17	0.270	9.04	12	-0.235	13.75	13	-0.208	4.33	9	-0.625
L-4	4.66	5	-1.081	9.00	7	-0.706	13.66	5	-1.146	4.34	12	-0.521
L-5	4.62	3	-2.162	8.84	1	-2.588	13.46	2	-3.229	4.22	2	-1.771
L-6	4.68	9	-0.541	9.20	29	1.647	13.88	29	1.146	4.52	30	1.354
L-7	4.66	6	-1.081	9.10	20	0.471	13.76	14	-0.104	4.44	23	0.521
L-8	4.64	4	-1.622	9.05	13	-0.118	13.69	6	-0.833	4.41	20	0.208
L-9	4.73	26	0.811	9.06	15	0.000	13.79	19	0.208	4.33	10	-0.625
L-10	4.55	2	-4.054	8.95	4	-1.294	13.50	3	-2.813	4.40	17	0.104
L-11	4.45	1	-6.757	8.92	2	-1.647	13.37	1	-4.167	4.47	27	0.833
L-12	4.69	12	-0.270	9.16	27	1.176	13.85	24	0.833	4.47	28	0.833
L-13	4.72	24	0.541	9.01	9	-0.588	13.73	10	-0.417	4.29	6	-1.042
L-14	4.70	13	0.000	9.09	18	0.353	13.79	20	0.208	4.39	16	0.000
L-15	4.74	28	1.081	9.11	21	0.588	13.85	25	0.833	4.37	14	-0.208
L-16	4.68	10	-0.541	9.09	19	0.353	13.77	15	0.000	4.41	21	0.208
L-17	4.78	30	2.162	9.01	10	-0.588	13.79	21	0.208	4.23	3	-1.667
L-18	4.71	18	0.270	8.99	6	-0.824	13.70	7	-0.729	4.28	4	-1.146
L-19	4.70	14	0.000	9.12	24	0.706	13.82	22	0.521	4.42	22	0.313
L-20	4.68	11	-0.541	8.96	5	-1.176	13.64	4	-1.354	4.28	5	-1.146
L-21	4.73	27	0.811	9.13	25	0.824	13.86	26	0.937	4.40	18	0.104
L-22	4.67	8	-0.811	9.07	17	0.118	13.74	12	-0.312	4.40	19	0.104
L-23	4.66	7	-1.081	9.11	22	0.588	13.77	16	0.000	4.45	25	0.625
L-24	4.71	19	0.270	9.15	26	1.059	13.86	27	0.937	4.44	24	0.521
L-25	4.70	15	0.000	9.20	30	1.647	13.90	30	1.354	4.50	29	1.146
L-26	4.70	16	0.000	9.16	28	1.176	13.86	28	0.937	4.46	26	0.729
L-27	4.77	29	1.892	8.94	3	-1.412	13.71	8	-0.625	4.17	1	-2.292
L-28	4.71	20	0.270	9.06	16	0.000	13.77	17	0.000	4.35	13	-0.417
L-29	4.71	21	0.270	9.02	11	-0.471	13.73	11	-0.417	4.31	8	-0.833
L-30	4.71	22	0.270	9.00	8	-0.706	13.71	9	-0.625	4.29	7	-1.042

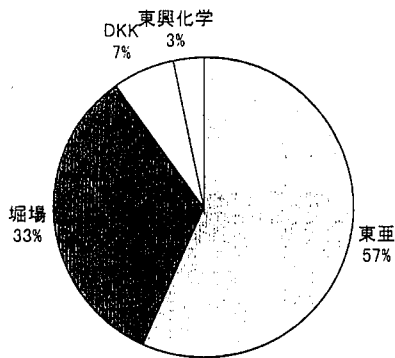


図6 pH計メーカー

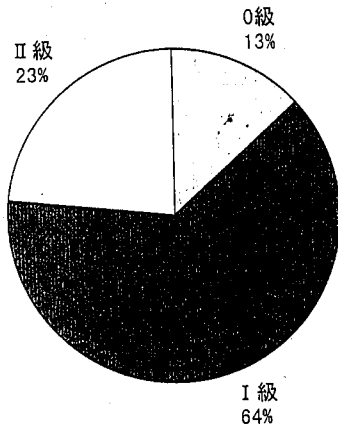


図7 JIS形式

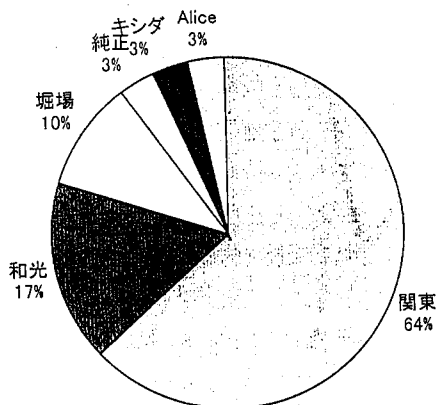


図8 標準液メーカー

スコア」及び「試料(B-A)所内変動のZスコア」を算出した。統計解析計算の全体まとめを表8に、各分析所個々のZスコアを表9に示した。

4.3 実験内容等の調査

(1) pH計メーカー

東亜電波、次いで堀場製作所が多かった。図6に示す。

(2) JIS形式

pH計はJIS Z 8402において、その繰り返し性能により4分類されている。0級(繰り返し性: ± 0.005), I級(繰り返し性: ± 0.02), II級(繰り返し性: ± 0.05)そしてIII級(繰り返し性: ± 0.1)である。所有状況の調査結果を図7に示す。環境計量証明事業として登録するため

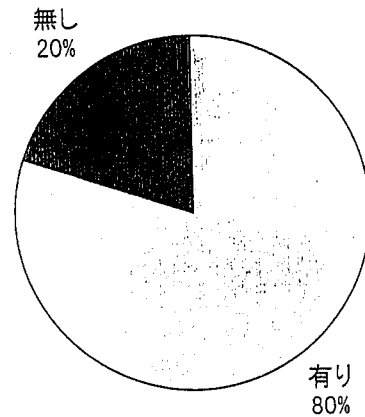


図9 標準溶液のJCSSの有無

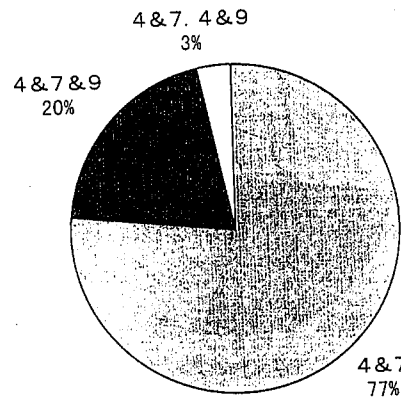


図10 A試料の校正

にはII級以上のpH計が必要であるが、これを越えるI級を所有する機関が最も多かった(19機関)。更に0級を所有する機関もあった(4機関)。しかし、この優れたJIS等級のpH計を使用しているかいないかの差は、結果に反映していない。

(3) 標準液メーカー

関東化学が最も多く、次いで和光純薬であった。図8に示す。

(4) JCSSの有無

8割の機関がJCSS付きの標準溶液を使用していた。図9に示す。しかし、外れ値を与えないずれの機関もJCSS付きの標準溶液を使用していると回答している。

(5) A試料の校正

約pH4.7のA試料に対して、pH4(フタル酸塩)及びpH7(中性りん酸塩)標準液の2点校正を行った機関が最も多かった。結果を図10に示す。

(6) B試料の校正

約pH9.1のB試料に対しては、pH7及びpH9(ほう酸塩)標準液の2点校正、A試料と同じくpH4及びpH7標準液の2点校正、或いはpH4&pH7&pH9の3点校正を行った機関とに分かれた。結果を図11に示す。pH4及びpH7の2点校正法について外挿であるとの意見もあ

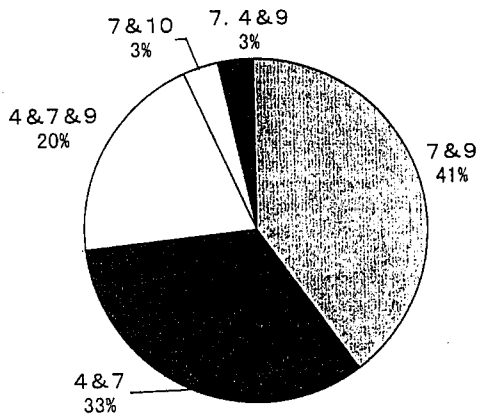


図11 B試料の校正

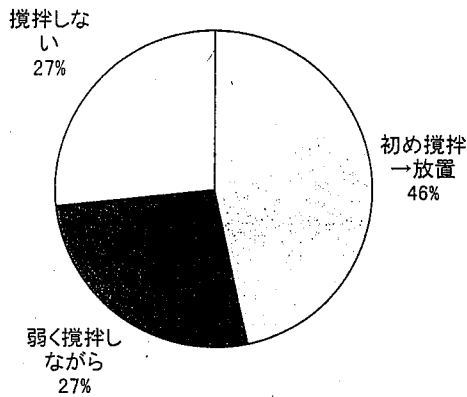


図12 攪拌の有無及び程度

るが、pH9標準液をチェックに用いる方策などを適用している機関も多いことが分かった。

(7) 攪拌

pH測定において攪拌をどうすべきかの情報は少ない。結果を図12に示す。初め攪拌した後に放置するとの回答が最も多かった。次いで、“弱く攪拌する”と“攪拌しない”とが相半ばであった。

(8) 待ち時間

20秒程度で安定したので読み取ったとのコメントから、1時間必要であったまで様々であった。図13に示す。最も多かったのは1分以上2分未満であった。1時間必要であったとコメントしたラボは外れ値を報告している。1時間後に読み取ったから外れ値であったのか、機器が安定していなかったので“1時間も待ち”且つ“外れ値を与えた”のかは判別できない。

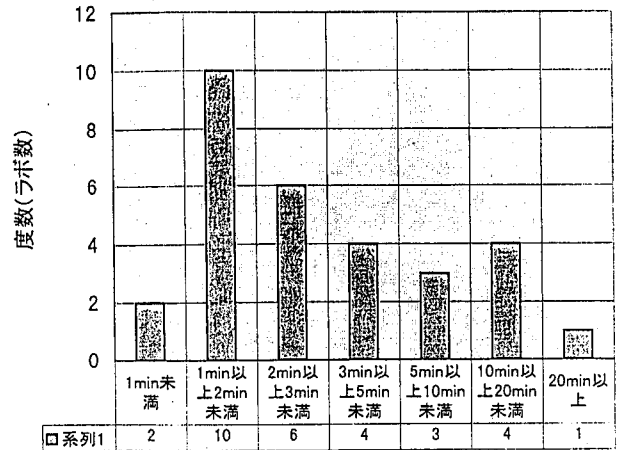


図13 待ち時間

5. まとめ

- (1) 30社の参加を得て、水試料中のpH測定法の共同実験を行い、有益な情報を得ることができた。
- (2) 共同実験試料は、“酢酸-酢酸ナトリウム系の緩衝溶液”と“実際の河川水を滅菌して微生物影響を除いたもの”とを用いた。
- (3) 共同実験結果から算出される許容差は、所内繰り返しとして0.02~0.04pH、所間として0.12~0.24pHの値が得られた。概ね満足できる値であった。
- (4) 測定条件は各機関で実際に採用しているものを報告していただいたので、校正の方法、攪拌の仕方、pH計の等級、標準液のJCSS有無等、興味深いものとなった。

参考文献

- 1) 中村進：環境と測定技術，Vol.21，No.8，P.13 (1994)。
- 2) 木羽敏泰：環境と測定技術，Vol.2，No.8，P.12 (1975)。
- 3) William F.Koch, George Marinenko, and Robert C.Paule; Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol.91, No.1, P.23(1986)。
- 4) 酸性雨調査法研究会：酸性雨調査法，ぎょうせい，P.301(1993)。
- 5) Arthur K.Covington: Analytica Chimica Acta, Vol.127, P.1(1981)。