

クレゾール異性体が共存する水試料中のフェノール類の定量共同実験

竹森利則・箕田芳幸・長岡千津子・倭文秀一・
天野朋子・吉田拓也・岩本幸代・小泉四郎・
渡辺季之・浄土真佐実・齋藤友子・村井幸男[®]

1. はじめに

“フェノール類 (Phenolic compounds)”とは、ベンゼン環の水素原子を水酸基で置換した形の化合物を指す。工業原料としてポピュラーであり、消毒剤や防腐剤として使用され、工場や病院排水等に含まれている場合がある。フェノール自身が異臭物質であること、更にフェノールを含む原水を塩素処理するとクロロフェノールが生成し、ごく微量であっても水道水に異臭味を与えるため、法に基づく排水基準（生活環境）、公共下水道への排水基準、水道法に基づく水質基準（基準項目）、産廃物に係わる判定基準等があり、“フェノール類”が規制されている。規制値及び定量値の観点からは、前者“化学的定義のフェノール類”と後者“法規制のフェノール類”が異なる場合がある。“法規制のフェノール類”の定量値が、「4-アミノアンチピリン吸光光度法」による試験結果であることに起因している。発色試薬の4-アミノアンチピリン及びヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムが試料中のフェノール類と反応し、生成したアンチピリン色素の吸光度を測定するが、各フェノール化合物の置換基の位置によって感度が異なる。フェノール (C_6H_5OH) の発色率を100%として、*o*-クレゾールは77%、*m*-クレゾールは66%だが、*p*-クレゾールは2%とされている^{1,2)}。また、個々のフェノール化合物の合計を定量するのではなく、一括してフェノール換算の定量値を得ている。フェノールだけを含む試料では“化学的定義のフェノール類”と“法規制のフェノール類”定量値がほぼ同じであるが、例えばクレゾール異性体が共存する場合に発色率とフェノール換算することの両面から差異が生じる可能性がある。簡便な器具・装置で多数の試料を容易に処理できること等から差異の問題は棚上げされて、法規制の下での試験法として広く利用されてきたとも推察される。

実際にフェノール類が検出される試料にも、フェノールだけを含む場合とクレゾール異性体等が共存する場合とがある。従来の共同実験は、フェノールだけを含む試料について行われて来た。しかし、フェノール類の定量には上述のとおり、フェノール以外のフェノール類が共存する場合に信頼できるか懸念される。

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 18 年度第 1 回のテーマは、上述の観点から「クレゾール異性体が共存する水試料中のフェノール類の定量共同実験」とした。

2. 共同実験の実施内容

2. 1 共同実験配布試料

(1)フェノール標準溶液 (1mg/mL)

関東化学製試薬特級フェノール 0.250g を秤り取り水に溶解し、水で正しく 250ml に希釈してフェノール 1mg/mL 溶液を調製した。

(2)o-クレゾール標準溶液 (1mg/mL)

和光純薬製試薬 S 級 o-クレゾール 0.250g を秤り取り水に溶解し、水で正しく 250ml に希釈して o-クレゾール 1mg/mL 溶液を調製した。

(3)m-クレゾール標準溶液 (1mg/mL)

和光純薬製試薬 S 級 m-クレゾール 0.250g を秤り取り水に溶解し、水で正しく 250ml に希釈して m-クレゾール 1mg/mL 溶液を調製した。

(4)p-クレゾール標準溶液 (1mg/mL)

和光純薬製試薬 S 級 p-クレゾール 0.250g を秤り取り水に溶解し、水で正しく 250ml に希釈して p-クレゾール 1mg/mL 溶液を調製した。

(5)A 試料

ポリ容器 (容量 40 リットル) にフェノール標準溶液 (1mg/mL) の 90mL 及び硫酸銅 (II) 五水和物 30g を採り、水道水を加えて 30 リットルとした。かき混ぜながら個々の容器 (1000mL アイボーイ) 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、3.0mg フェノール類/mL である。

(6)B 試料

ポリ容器 (容量 40 リットル) にフェノール標準溶液 (1mg/mL) の 30mL、o-クレゾール標準溶液 (1mg/mL) の 30mL、m-クレゾール標準溶液 (1mg/mL) の 30mL、p-クレゾール標準溶液 (1mg/mL) の 30mL 及び硫酸銅 (II) 五水和物 30g を採り、水道水を加えて 30 リットルとした。かき混ぜながら個々の容器 (1000mL アイボーイ) に小分けして、各社配布の共同実験試料とした。フェノール類化合物についての 4-アミノアンチピリン法の発色率 1, 2) を基に算出される調製目標濃度は、2.45mg フェノール類/mL である。

2. 2 共同実験参加事業所

表1の24事業所から結果の報告があった

2. 3 実験要領

(1)分析項目及び分析方法

配布した水溶液中のフェノール類（濃度）を求め、報告することとした。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欲しいと要請した。

(2)送付試料

2.1で調製したA及びB試料を、各社宛に各1本送付した。

(3)繰り返し測定

A及びB試料について、日を変えて2回繰り返し測定を行い、その結果（濃度）を報告してもらった。

(4)実験条件のアンケート調査

共同実験に参加した会員各社には、併せて分析方法の実験条件をアンケート方式で回答していただいた。

表1 共同実験(フェノール類)参加事業所

番号	事業所名
1	エヌエス環境(株) 東京支社 東京技術センター
2	(財)化学物質評価研究機構 東京事業所
3	(株)環境管理センター 北関東支社
4	(株)環境工学研究所
5	(株)環境総合研究所
6	(株)環境テクノ
7	関東化学(株) 草加工場
8	(株)関東環境科学
9	協和化工(株) 分析センター
10	共和技術(株) JEPテクノセンター
11	(株)熊谷環境分析センター
12	(社)埼玉県環境検査研究協会
13	(株)産業分析センター
14	(株)ジャパンエナジー 精製技術センター
15	大日本インキ環境エンジニアリング(株) 戸田研究所
16	(株)高見沢分析化学研究所
17	寺木産業(株)
18	(株)テルナイト 東京技術センター
19	(株)東京久栄
20	内藤環境管理(株)
21	(株)ビー・エム・エル 環境検査課
22	(株)メデカジャパンラボラトリー
23	三菱マテリアル資源開発(株) 環境技術センター
24	山根技研(株)

表2 クレゾール類を含む水試料中のフェノール類定量共同実験回答結果一覧

分析機関	A試料の測定結果(mg/L)				B試料の測定結果(mg/L)				分析日		分析手法	試薬4-7ミ/アチピリン		検量検用標準		フェノール標準液の検定	検量検用標準の蒸留操作の有無	コメント	
	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		メーカー	グレード	メーカー	グレード				
L-1	1.61	1.61	1.61	0.00	1.27	1.23	1.25	0.04	9/6	9/13	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	和光	特級	関東	水質試験用溶液標準 (1mg/mL)	純度は保証されているので行わなかった	蒸留しない		
L-2	2.89	2.81	2.85	0.08	2.41	2.25	2.33	0.16	9/27	9/29	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	和光	特級	関東	特級試薬(固体)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない		
L-3	2.82	2.87	2.85	0.05	2.35	2.37	2.36	0.02	8/30	8/31	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	関東	特級	関東	特級試薬(固体)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない		
L-4	3.00	2.99	3.00	0.01	2.44	2.42	2.43	0.02	9/25	9/27	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	和光	特級	関東	水質試験用溶液標準 (1mg/mL)	純度は保証されているので行わなかった	蒸留しない		
L-5	2.88	2.97	2.93	0.09	2.32	2.41	2.37	0.09	9/13	9/28	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	和光	特級	和光	特級試薬(固体)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない		
L-6	2.96	2.96	2.96	0.00	2.48	2.48	2.48	0.00	9/5	9/13	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	関東	特級	関東	特級試薬(固体)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない		
L-7	3.07	3.01	3.04	0.06	2.47	2.50	2.49	0.03	9/5	9/28	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	関東	特級	関東	水質試験用溶液標準 (1mg/mL)	純度は保証されているので行わなかった	蒸留しない		
L-8	3.20	3.10	3.15	0.10	2.80	2.60	2.70	0.20	9/21	9/27	蒸留-有機溶媒抽出-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	関東	特級	関東	特級試薬(固体)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない		
L-9	3.02	2.53	2.78	0.49	2.51	2.53	2.52	0.02	9/26	9/27	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	和光	特級	関東	特級試薬(固体)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない	その他コメント欄	
L-10	2.94	2.91	2.93	0.03	2.44	2.39	2.42	0.05	9/11	9/12	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	和光	特級	和光	特級試薬(固体)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない	フェノール標準液(1mg/50mL)の蒸留を行い、これを希釈し、段階的に分取し検量検を作成しました。	
L-11	2.97	3.00	2.99	0.03	2.44	2.53	2.49	0.09	9/26	9/27	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	関東	特級	関東	水質試験用溶液標準 (1mg/mL)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない		
L-12	2.92	2.90	2.91	0.02	2.32	2.37	2.35	0.05	9/14	9/15	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	和光	特級	関東	水質試験用溶液標準 (1mg/mL)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない		
L-13	2.61	2.59	2.60	0.02	2.15	2.16	2.16	0.01	9/6	9/13	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	関東	特級	関東	水質試験用溶液標準 (1mg/mL)	純度は保証されているので行わなかった	蒸留しない		
L-14	2.54	2.49	2.52	0.05	2.06	2.20	2.13	0.14	9/14	9/19	蒸留-有機溶媒抽出-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	関東	特級	関東	水質試験用溶液標準 (1mg/mL)	純度は保証されているので行わなかった	蒸留しない		
L-15	2.97	2.73	2.85	0.24	2.63	2.64	2.64	0.01	9/21	9/25	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	和光	特級	和光	特級試薬(固体)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない		
L-16	2.83	2.90	2.87	0.07	2.41	2.41	2.41	0.00	9/11	9/15	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	関東	特級	関東	特級試薬(固体)	純度は保証されているので行わなかった	蒸留しない		
L-17	3.12	2.86	2.99	0.26	2.49	2.36	2.43	0.13	9/4	9/8	1回目: 溶媒抽出法、2回目: 直接法	和光	水質試験用	和光	水質試験用試薬(固体)	純度は保証されているので行わなかった	蒸留しない	長時間静置するとCaSO ₄ が沈殿するよう見受けられた。	
L-18	3.51	3.51	3.51	0.00	2.91	2.92	2.92	0.01	8/31	9/1	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	和光	特級	和光	水質試験用溶液標準 (1mg/mL)	純度は保証されているので行わなかった	蒸留しない		
L-19	3.23	3.26	3.25	0.03	2.33	2.37	2.35	0.04	9/11	9/12	オートアナライザー法	関東	特級	関東	水質試験用溶液標準 (1mg/mL)	純度は保証されているので行わなかった	蒸留しない	Sample 1Lでたが? Sampleで2回分析するとSample量が少し足りないものがありました。もう少し多目の(11L程度)Sampleの方が安心して2回分析出来ると思います。	
L-20	3.08	3.05	3.07	0.03	2.51	2.50	2.51	0.01	8/30	9/1	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	和光	特級	関東	水質試験用溶液標準 (1mg/mL)	純度は保証されているので行わなかった	蒸留しない		
L-21	2.93	2.96	2.95	0.03	2.45	2.45	2.45	0.00	8/30	9/1	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	和光	特級	和光	特級試薬(固体)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない		
L-22	2.73	2.72	2.73	0.01	2.23	2.29	2.26	0.06	9/1	9/11	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	関東	特級	関東	特級試薬(固体)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない	蒸留-4-7ミ/アチピリン吸光光度法に準拠したオートアナライザー法(ワンルーベ製)蒸留工程を含む、手作業で蒸留操作を行った後、オートアナライザー(蒸留操作なし)で分析した結果もほぼ同じ値となった。	
L-23	2.54	2.54	2.54	0.00	2.32	2.26	2.29	0.06	9/5	9/7	蒸留-有機溶媒抽出-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	関東	特級	関東	特級試薬(固体)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない		
L-24	3.01	2.92	2.97	0.09	2.42	2.37	2.40	0.05	10/5	10/6	蒸留-4-7ミ/アチピリン 吸光光度法	関東	特級	関東	特級試薬(固体)	JIS K 0102他に規定の検定操作を行った	蒸留しない		
総平均	2.89	2.84	2.87		2.38	2.38	2.38												

3. 実験結果と考察

3. 1 外れ値の処理等

3. 1. 1 回答内容

試料の測定結果及びアンケート方式で訊ねた各分析所で採用の条件一覧は、表2のとおりであった。なお、表1と表2の並び方はランダムの関係である。

3. 1. 2 外れ値及びZスコア

各分析所が報告したA試料の平均値(全データ)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、統計計算結果のまとめは表4に示した。表3の右端の米印はGrubbsの棄却限界を越えることを示す。L-1のデータが危険率1%有意で棄却された。

表3 A試料(全データ)－Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ番号	平均(mg/L) x_i	u_i (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	1.610	-3.669	-10.833 ←最小値(**)
L-2	2.850	-0.047	-0.618
L-3	2.845	-0.061	-0.659
L-4	2.995	0.377	0.577
L-5	2.925	0.172	0.000
L-6	2.960	0.274	0.288
L-7	3.040	0.508	0.947
L-8	3.150	0.829	1.854
L-9	2.775	-0.266	-1.236
L-10	2.925	0.172	0.000
L-11	2.985	0.347	0.494
L-12	2.910	0.128	-0.124
L-13	2.600	-0.777	-2.677
L-14	2.515	-1.025	-3.378
L-15	2.850	-0.047	-0.618
L-16	2.865	-0.003	-0.494
L-17	2.990	0.362	0.535
L-18	3.510	1.881	4.819 ←最大値
L-19	3.245	1.107	2.636
L-20	3.065	0.581	1.153
L-21	2.945	0.231	0.165
L-22	2.725	-0.412	-1.648
L-23	2.540	-0.952	-3.172
L-24	2.965	0.289	0.330
Σ	68.785		

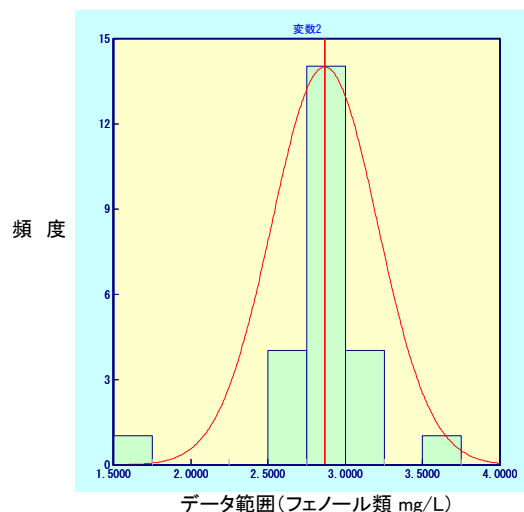


図1 A試料(全データ)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(24;0.05)=2.802

外れ値が1つの場合の基準(24;0.01)=3.112

表4 A試料(全データ)－統計量計算結果

データ数	n	24	中央値	\tilde{x}	2.9250
平均値	\bar{x}	2.8660	第3四分位数	Q_3	2.9913
最大値	max	3.5100	第1四分位数	Q_1	2.8275
最小値	min	1.6100	四分位範囲	IQR	0.1638
範囲	R	1.9000	0.7413 IQR		0.1214
標準偏差	s	0.3424			
変動係数	(%)	11.9			
分散	s^2	0.11721			
ゆがみ	b_1	-2.03			
とがり	b_2	7.76			

L-1のデータ(外れ値1ヶ)を除いたヒストグラムを図2に示した。表5にはGrubbsの標準化係数を記載し、このときの統計計算結果を表6に示した。

表5 A試料(外れ値除き)－Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ番号	平均(mg/L) x_i	u_i (STANDARDIZE)	Zスコア
L-2	2.850	-0.323	-0.698
L-3	2.845	-0.346	-0.744
L-4	2.995	0.340	0.651
L-5	2.925	0.020	0.000
L-6	2.960	0.180	0.326
L-7	3.040	0.546	1.070
L-8	3.150	1.050	2.093
L-9	2.775	-0.667	-1.395
L-10	2.925	0.020	0.000
L-11	2.985	0.295	0.558
L-12	2.910	-0.049	-0.140
L-13	2.600	-1.468	-3.024
L-14	2.515	-1.857	-3.814
L-15	2.850	-0.323	-0.698
L-16	2.865	-0.255	-0.558
L-17	2.990	0.318	0.605
L-18	3.510	2.698	5.442
L-19	3.245	1.485	2.977
L-20	3.065	0.661	1.302
L-21	2.945	0.111	0.186
L-22	2.725	-0.896	-1.861
L-23	2.540	-1.743	-3.582
L-24	2.965	0.203	0.372

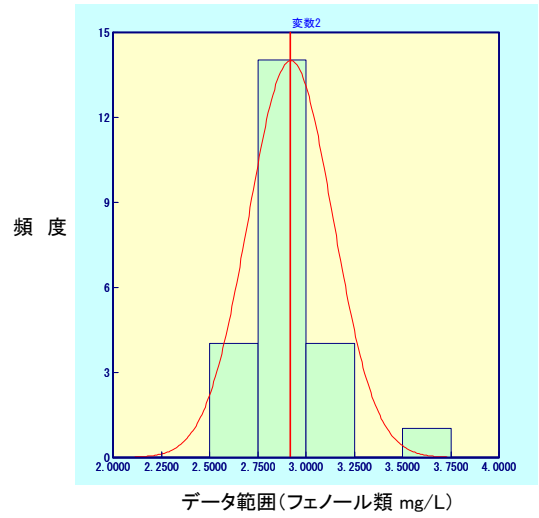


図2 A試料(外れ値除き)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(23;0.05)=2.781

外れ値が1つの場合の基準(23;0.01)=3.087

表6 A試料(外れ値除き)－統計量計算結果

データ数	n	23	中央値	\tilde{x}	2.9250
平均値	\bar{x}	2.9207	第3四分位数	Q_3	2.9925
最大値	max	3.5100	第1四分位数	Q_1	2.8475
最小値	min	2.5150	四分位範囲	IQR	0.1450
範囲	R	0.9950	0.7413 IQR		0.1075
標準偏差	s	0.2184			
変動係数	(%)	7.5			
分散	s^2	0.04771			
ゆがみ	b_1	0.43			
とがり	b_2	1.68			

B試料の平均値(全データ)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、統計計算結果を表8に示した。A試料のときと同じくL-1のデータが危険率1%有意で棄却された。

表7 B試料(全データ)－Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ番号	平均(mg/L) x_i	u_i (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	1.2500	-3.875	-10.909
L-2	2.3300	-0.167	-0.774
L-3	2.3600	-0.064	-0.493
L-4	2.4300	0.177	0.164
L-5	2.3650	-0.047	-0.446
L-6	2.4800	0.348	0.633
L-7	2.4850	0.366	0.680
L-8	2.7000	1.104	2.698
L-9	2.5200	0.486	1.009
L-10	2.4150	0.125	0.023
L-11	2.4850	0.366	0.680
L-12	2.3450	-0.115	-0.633
L-13	2.1550	-0.768	-2.416
L-14	2.1300	-0.853	-2.651
L-15	2.6350	0.881	2.088
L-16	2.4100	0.108	-0.023
L-17	2.4250	0.160	0.117
L-18	2.9150	1.842	4.716
L-19	2.3500	-0.098	-0.587
L-20	2.5050	0.434	0.868
L-21	2.4500	0.245	0.352
L-22	2.2600	-0.407	-1.431
L-23	2.2900	-0.304	-1.150
L-24	2.3950	0.057	-0.164
Σ	57.0850		

←最小値(**)

←最大値

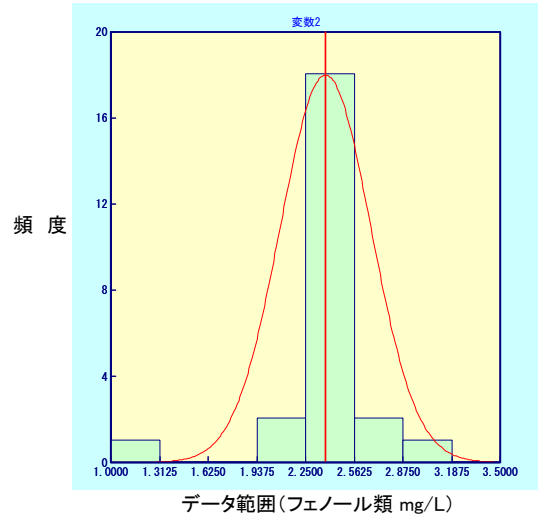


図3 B試料(全データ)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値
 外れ値が1つの場合の基準(24;0.05)=2.802
 外れ値が1つの場合の基準(24;0.01)=3.112

表8 B試料(全データ)－統計量計算結果

データ数	n	24	中央値	\tilde{x}	2.4125
平均値	\bar{x}	2.37854	第3四分位数	Q_3	2.4850
最大値	max	2.915	第1四分位数	Q_1	2.3413
最小値	min	1.250	四分位範囲	IQR	0.1438
範囲	R	1.665	0.7413 IQR		0.1066
標準偏差	s	0.291			
変動係数	(%)	12.2			
分散	s^2	0.084801			
ゆがみ	b_1	-2.41			
とがり	b_2	10.13			

L-1 のデータ (外れ値1ヶ) を除いたヒストグラムを図4に示した。表9には Grubbs の標準化係数を記載し、統計計算結果を表10に示した。

表9 B試料(外れ値除き)－Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ番号	平均(mg/L) x_i	u_i (STANDARDIZE)	Zスコア
L-2	2.330	-0.581	-0.834
L-3	2.360	-0.402	-0.540
L-4	2.430	0.014	0.147
L-5	2.365	-0.373	-0.491
L-6	2.480	0.312	0.638
L-7	2.485	0.341	0.687
L-8	2.700	1.621	2.796
L-9	2.520	0.550	1.030
L-10	2.415	-0.075	0.000
L-11	2.485	0.341	0.687
L-12	2.345	-0.492	-0.687
L-13	2.155	-1.622	-2.551
L-14	2.130	-1.771	-2.796
L-15	2.635	1.234	2.158
L-16	2.410	-0.105	-0.049
L-17	2.425	-0.016	0.098
L-18	2.915	2.900	4.905
L-19	2.350	-0.462	-0.638
L-20	2.505	0.460	0.883
L-21	2.450	0.133	0.343
L-22	2.260	-0.997	-1.521
L-23	2.290	-0.819	-1.226
L-24	2.395	-0.194	-0.196

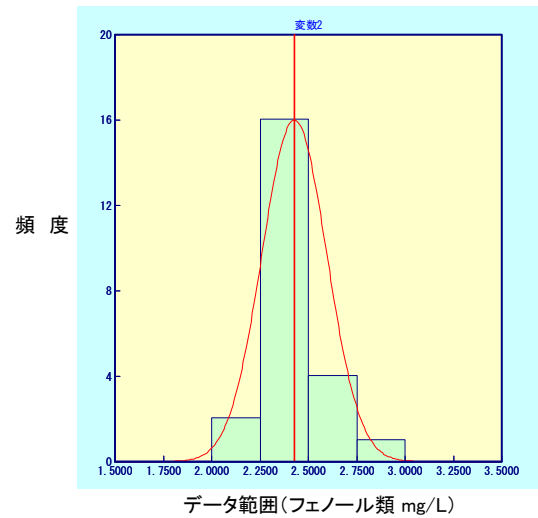


図4 B試料(外れ値除き)のヒストグラム

Grubbs検定の棄却限界値
 外れ値が1つの場合の基準(23;0.05)=2.781
 外れ値が1つの場合の基準(23;0.01)=3.087

表10 B試料(外れ値除き)－統計量計算結果

データ数	n	23	中央値	\tilde{x}	2.4150
平均値	\bar{x}	2.4276	第3四分位数	Q_3	2.4850
最大値	max	2.9150	第1四分位数	Q_1	2.3475
最小値	min	2.1300	四分位範囲	IQR	0.1375
範囲	R	0.7850			
標準偏差	s	0.1681	0.7413 IQR		0.1019
変動係数	(%)	6.9			
分散	s^2	0.028247			
ゆがみ	b_1	0.95			
とがり	b_2	2.43			

3. 1. 3 所内精度及び再現精度の算出

所内精度（同じ分析所で繰り返し測定した値の一致の程度）及び再現精度（異なる分析所間で測定した値の一致の程度）を算出するため、分析所を因子として分散分析を行った。試料Aの全データの場合を表11に、外れ値1ケを除いた場合を表12に示す。試料Bの全データの場合については表13に、外れ値1ケを除いた場合を表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。所内精度及び再現精度ともに、比較的よい数値である。また、試料AとBとの差異もほとんど見られない。フェノール単品（試料A）であっても、クレゾール異性体が共存（試料B）していても、分析精度上の違いはないようである。結果、許容差は十分に小さく、現状のフェノール類分析値の信頼性が高いことが分かった。

表11 A試料の分散分析表(全データ)

単位:mg/L

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	P値(上側)
1	要因A	5.3915	23	0.23441	26.989	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_A^2$
	誤差e	0.20845	24	0.00869			σ_e^2
	合計	5.59995	47				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{0.00869} = 0.09$ mg/L再現精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{(V_L/r)} = 0.34$ mg/L

表12 A試料の分散分析表(外れ値除き)

単位:mg/L

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	P値(上側)
1	要因A	2.04643	20	0.10232	39.354	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_A^2$
	誤差e	0.0546	21	0.0026			σ_e^2
	合計	2.10103	41				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{0.0026} = 0.05$ mg/L再現精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{(V_L/r)} = 0.23$ mg/L

表13 B試料の分散分析表(全データ)

単位:mg/L

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	P値(上側)
1	要因A	3.90085	23	0.1696	58.694	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_A^2$
	誤差e	0.06935	24	0.00289			σ_e^2
	合計	3.9702	47				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{0.00289} = 0.05$ mg/L再現精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{(V_L/r)} = 0.29$ mg/L

表14 B試料の分散分析表(外れ値除き)

単位:mg/L

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	P値(上側)
1	要因A	1.08775	21	0.0518	23.472	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_A^2$
	誤差e	0.04855	22	0.00221			σ_e^2
	合計	1.1363	43				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{0.00221} = 0.05$ mg/L再現精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{(V_L/r)} = 0.16$ 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
A試料	平均値	\bar{x}	2.87	2.92
	所内繰り返し精度	σ_w	0.09	0.05
	再現(所間)精度	σ_x	0.34	0.23
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.25	0.14
	再現(所間)許容差	$D_2(0.95)\sigma_x$	0.94	0.64
B試料	平均値	\bar{x}	2.38	2.43
	所内繰り返し精度	σ_w	0.05	0.05
	再現(所間)精度	σ_x	0.29	0.16
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.14	0.14
	再現(所間)許容差	$D_2(0.95)\sigma_x$	0.38	0.44

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

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

右上がりに相関性高くプロットが展開している。A試料とB試料の測定値が同じような（A試料が高ければB試料も高く、A試料が低ければB試料も低い）傾向が強いことを示している。キャリブレーションに由来する誤差（系統誤差）が、その他の誤差（偶然誤差）よりも大きいと思われる。ただし、環境分析全般から見て特段に系統誤差が大きいと云うレベルではない。

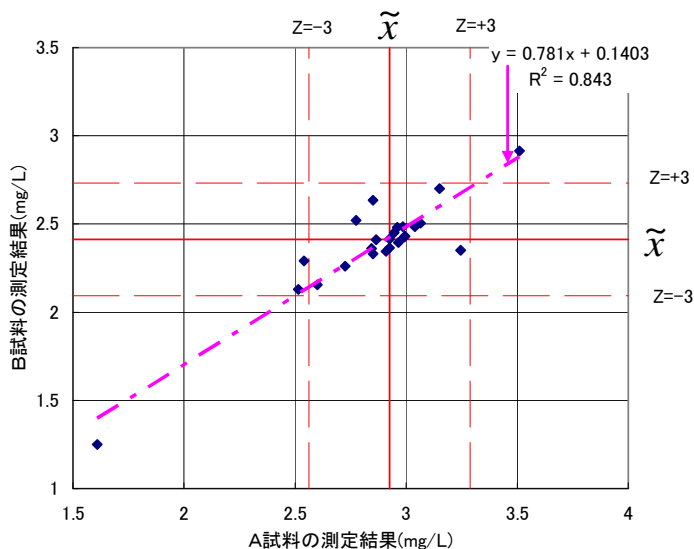


図5 ユーデンプロット(全データ)

3. 3 分析条件上の問題検討

(1) フェノール及びクレゾール異性体の発色率検証

Edword 等が 4-アミノアンチピリン法におけるフェノール及びクレゾール異性体の発色率を報告したのは約 50 年前である。分析技術全般及び化学物質の高純度化が進んだことから、発色率数値の検証（見直し）が必要と考えた。幹事の 1 社により個々の化合物の検量線が作成され、そのデータより発色率を算出した。結果を図 6 及び表 16 に示す。

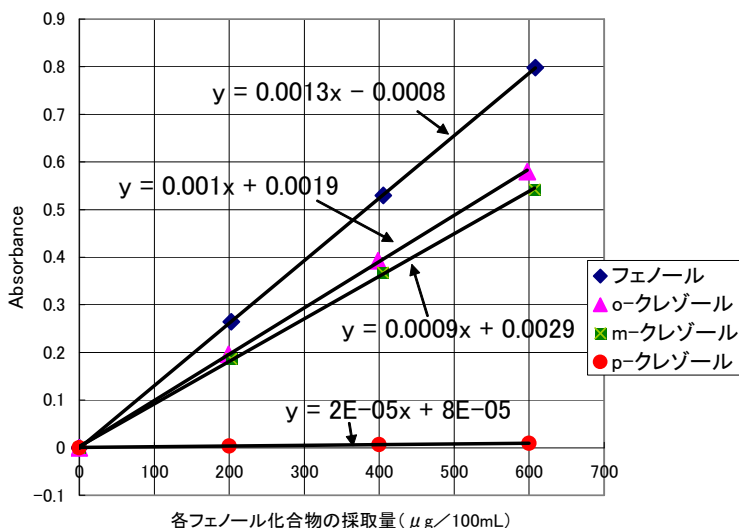


図6 各フェノール化合物の発色比較

大きくは違わなかった。古い文献ではあるが、現在も十分通用する内容であることが分かった。

(2) 調製試料の保存安定性

各ラボでの分析着手までの日数と定量値との関係をプロットし（図 7）、共同実験試料溶液の保存安定性を調査した。

フェノール類は揮発性であり、易分解性でもあると思われるが、保存安定性は十分であった。

表 16 フェノール及びクレゾール異性体の発色率

	発色率 (%)	
	今回の実験値	文献値 1)
フェノール	100	100
o-クレゾール	75	77
m-クレゾール	69	66
p-クレゾール	1.2	2

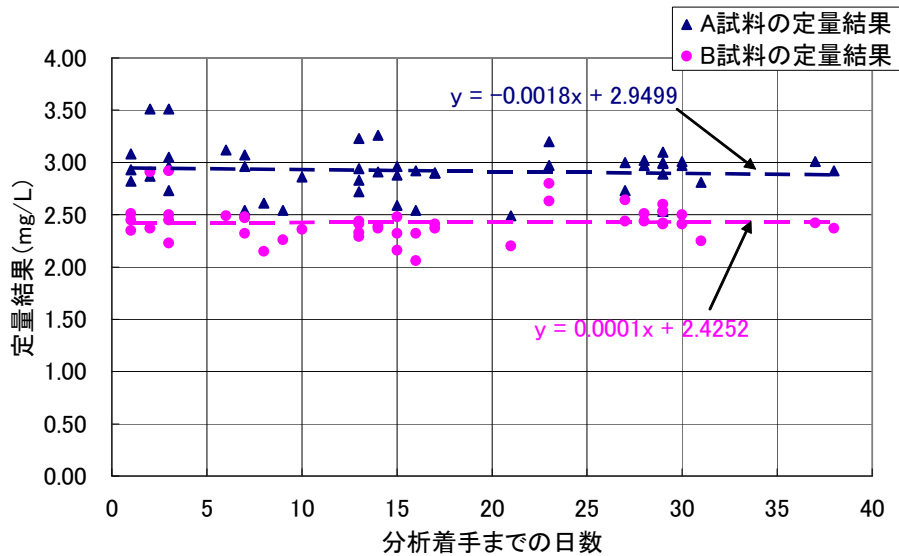


図7 分析着手までの日数と定量値の関係

4. まとめ

フェノールを含む水溶液試料（試料 A）と、クレゾール異性体が共存する水溶液試料（試料 B）とを調製し、フェノール類定量共同実験を行った。

- (1) 所内精度及び再現精度ともに、比較的よい数値（平均値 2.4～2.9mg/L に対し、所内精度 0.05mg/L、再現精度 0.2mg/L）であった。許容差は十分に小さく、現状のフェノール類分析値の信頼性が高いことが分かった。
- (2) フェノール単品（試料 A）であっても、クレゾール異性体が共存（試料 B）していても、分析精度上の違いは殆どなかった。
- (3) ユーデンプロットによる解析から、系統誤差（キャリブレーションに由来する誤差）がやや大きかったが、他の分析項目に比較して特段に問題と思われるレベルではなかった。
- (4) 4-アミノアンチピリン法におけるフェノール及びクレゾール異性体の発色率を検証したが、文献値は十分信頼できることが分かった。
- (5) 調製した試料の保存安定性は、1ヶ月余経過しても十分であった。

参考文献

- 1) Edward F. Mohler, Jr., Lawrence N. Jacob : Ana. Chem., 29, 9, 1369-1374(1957) .
- 2) 並木博：詳解工場排水試験方法 [改訂 3 版]、p. 139(1999) .

以上

所属機関

竹森利則：協和化工(株)、箕田芳幸：(株)産業分析センター、長岡千津子：三菱マテリアル資源開発(株)、倭文秀一：関東化学(株)、天野朋子：共和技術(株)、吉田拓也：(株)環境テクノ、岩本幸代：北炭化成工業(株)、小泉四郎：猪俣工業(株)、渡辺季之：(社)埼玉県環境検査研究協会、浄土真佐実：(株)東京久栄、齋藤友子：松田産業(株)、村井幸男：(株)ジャパンエナジー