

水試料中の溶存マンガ定量共同実験

技術委員会

1. はじめに

マンガンは重金属としては鉄について多量に地殻中に存在し、平均存在量は 950 質量分率 ppm でありながら、通常、自然水中には 0.0n~0.n mg/L の量しか溶存しない。ただし、地下水や有機汚濁の進んだ河川、富栄養湖の底層水など溶存酸素の欠乏しがちな水域や、工場排水や鉱山排水が流入する水域では、溶存マンガが数 mg/L 存在することもある¹⁾。マンガンは生物にとって必須元素の一つで、その毒性が問題になることは一般にはない。しかし、マンガンによる障害は、鉄と同様、臭味や着色 (black water trouble)、スケールなどによるもので、水質基準値もやはり健康被害の面よりも利水面から決められている。また工業用水としては、マンガがさまざまな化学反応に触媒として作用して障害を与えることがあるので、業種によってはマンガ濃度 0~0.05mg/L 以下の水準が要求されることがある²⁾。

水道水質基準及び工業用水基準は全マンガであるが、排出基準では「溶解性マンガ」として溶存マンガが規制されている。厳密な定義では、「溶存マンガ」が溶解して存在するマンガに対し、「溶解性マンガ」は法律の規程 (実質的には JIS K 0102) に従い過ぎた“ろ液”から定量されるマンガであり、違いがある³⁾。今回の共同実験は、各事業所で採用している条件下で溶解して存在しているマンガの濃度を照合するので用語としては「溶存マンガ」を用いるのが相応しいと考えた。自然水の環境調査では、溶存マンガ (溶解性マンガ) と全マンガの両項目が定量されることが多い。上述の目的から溶存マンガ (溶解性マンガ) は頻度多く測定され、定量値の信頼性確保は重要である。

溶存マンガの定量ではろ過操作が特徴でありながら、ろ過操作に関する課題の有無は明らかではない。また、微量分析においてマンガはコンタミネーションを受けやすい元素の一つであり、定量値の信頼性担保を疎かに出来ない。そもそも、これまでに溶存マンガの定量に関わる複数機関による測定精度に関する共同実験を行ったとの報告は見当たらない。懸濁状態のマンガ化合物 (酸化マンガや水酸化マンガのコロイド、粘土粒子など) と溶存状態のマンガ化合物 (有機酸マンガ、2 価のマンガイオンなど) とを含む水試料を配布した共同実験において、どの程度の所間再現性があるか、更にはろ過操作に問題/課題がないかを把握する必要がある。

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 20 年度第 1 回は溶存鉄共同実験を行ったが、第 2 回は上述の観点から“懸濁及び溶存状態のマンガ化合物を含む水試料中の溶存マンガ定量共同実験”を取り上げた。

2. 共同実験の実施内容

2. 1 予察実験

溶存マンガンの共同実験の先行例はなく、適切な試料調製法を探る必要がある。先の溶存鉄共同実験では、硫酸アンモニウム鉄（Ⅲ）の沈殿化が予想を超えて進行して目的とする精度把握ができなかった。溶存量の共同実験においては、確実に溶存し保存安定性がよい物質を選択する必要があることを学んだ。溶存マンガンの定量共同実験では、溶存酸素の影響で沈殿する恐れがある 2 価のマンガンイオン等よりも有機酸マンガン、具体的には酢酸マンガン（Ⅱ）四水和物を水に溶かす調製法を採用することにした。一方、懸濁物質は手元に二酸化マンガン、四三酸化マンガン及び三二酸化マンガンがあり、懸濁状態がよい、即ち各ラボに均質な濃度で配布できるものを選択しようと考えた。これらを踏まえて、予察実験として幹事会社で 3 種類の試料を調製、配布し、溶存マンガンを定量し

表1 3種類の試料調製法による予察実験結果

	試料調製法	予想濃度 (as s-Mn mg/L)	予想濃度 (as 懸濁 Mn mg/L)	s-Mn定量結果(予察実験)			T-Mn定量結果(予察実験)		
				ラボ-1	ラボ-2	ラボ-3	ラボ-1	ラボ-2	ラボ-3
予察試料1	酢酸マンガン(Ⅱ)四水和物0.0892gを水に溶かし、2Lメスフラスコに移し入れ水で定容とした。この溶液250mLをメスシリンダーで250mLアイボ-イ採取し、母液とした。 二酸化マンガン(MnO ₂)1.585gをビーカーに採り、水200mLを加え、スターラーで攪拌した。攪拌中の液中からマイクロピペットで1mLを採取し、上記の母液に追加した。	$89.2\text{mg} \times 54.938 \div 245.09 \div 2 = 10.0$	$1585\text{mg} \times 54.938 \div 86.94 \div 200 = 5.0\text{mg/mL}$ $5.0\text{mg} \times 1000 \div 250\text{mL} = 20$	7.96 7.90	10.2 9.6 9.0	7.783	10.1 10.5	10.1 10.6 10.7	9.863 (沈殿含む) 10.123 (沈殿含まず)
予察試料2	酢酸マンガン(Ⅱ)四水和物0.0892gを水に溶かし、2Lメスフラスコに移し入れ水で定容とした。この溶液250mLをメスシリンダーで250mLアイボ-イ採取し、母液とした。 四三酸化マンガン(Mn ₃ O ₄)1.388gをビーカーに採り、水200mLを加え、スターラーで攪拌した。攪拌中の液中からマイクロピペットで1mLを採取し、上記の母液に追加した。	$89.2\text{mg} \times 54.938 \div 245.09 \div 2 = 10.0$	$1388\text{mg} \times 54.938 \times 3 \div 228.811 \div 200 = 5.0\text{mg/mL}$ $5.0\text{mg} \times 1000 \div 250\text{mL} = 20$	8.08 8.06	8.7 8.5 9.7	7.47	10.5 10.5	12.7 11.9 11.7	11.585 (沈殿含む) 11.314 (沈殿含まず)
予察試料3	酢酸マンガン(Ⅱ)四水和物0.0892gを水に溶かし、2Lメスフラスコに移し入れ水で定容とした。この溶液250mLをメスシリンダーで250mLアイボ-イ採取し、母液とした。 三二酸化マンガン(Mn ₂ O ₃)1.437gをビーカーに採り、水200mLを加え、スターラーで攪拌した。攪拌中の液中からマイクロピペットで1mLを採取し、上記の母液に追加した。	$89.2\text{mg} \times 54.938 \div 245.09 \div 2 = 10.0$	$1437\text{mg} \times 54.938 \times 2 \div 157.874 \div 200 = 5.0\text{mg/mL}$ $5.0\text{mg} \times 1000 \div 250\text{mL} = 20$	8.12 8.04	9.3 9.1 9.4		10.7 10.8	23.5 21.7 22.2	

た。結果を表1に示す。

溶存マンガンの定量値は、予察試料 1~3 の何れについても予想濃度（調製目標値）の 75~100% であり基本的に問題なく、全事業所参加の共同実験に採用できると考えた。しかし、全マンガンの定量値は予想濃度（調製目標値）に対して低いことと、ラボ間の差も大きかった。懸濁状態の不均一性に由来するが、3 試料の中では予察試料 2（酢酸マンガン+四三酸化マンガン）が最も均一な試料を

調製できると判断した。

実際の共同実験配布試料の調製は、予察試料 2 をベースに、約 40 試料を用意するためにスケールアップすることとした。

2. 2 共同実験配布試料の調製

(1) 試料 A

関東化学製試薬特級酢酸マンガンの(II)四水和物 1.338g をビーカーに採りイオン交換純水に溶かし、ポリ容器に移し入れイオン交換純水で 25L に定容とした。この溶液を個々の容器 (500mL の PE 瓶) に 500mL ずつ小分けして、各社配布の共同実験試料とした。溶存マンガンの(及び全マンガンの)調製目標濃度は次の計算により 12.0mg/L になる。

$$1.338\text{g} \times 54.938 \div 245.09 \times 1000 \div 25 = 12.0 \text{ mg/L}$$

(試薬採取量) (Mn の原子量) (試薬の分子量) (単位換算) (溶解水の量)

(2) 試料 B

関東化学製試薬特級酢酸マンガンの(II)四水和物 1.115g をビーカーに採りイオン交換純水に溶かし、ポリ容器に移し入れイオン交換純水で 25L に定容とした。この溶液を個々の容器 (500mL の PE 瓶) に 500mL ずつ小分けして、母液とした。添川理化学製四三酸化マンガンの (Mn_3O_4) 1.388g をビーカーに採り、水 200mL を加え、スターラーで比較的強く攪拌した。攪拌中の液中からチップの先を太くしたマイクロピペットで 1mL を採取し、前述の母液に追加した。溶存マンガンの調製目標濃度は次の計算により 10.0mg/L になる。

$$1.115\text{g} \times 54.938 \div 245.09 \times 1000 \div 25 = 10.0 \text{ mg/L}$$

(試薬採取量) (Mn の原子量) (試薬の分子量) (単位換算) (溶解水の量)

全マンガンの調製目標濃度は次のとおり 20.0mg/L である。

$$10.0\text{mg/L} + 1.388\text{g} \times 54.938 \times 3 \div 228.811 \times 1000 \div 200 \div 0.5 = 20.0 \text{ mg/L}$$

(s-Mn) (試薬採取量) (Mn の原子量) (試薬の分子量) (溶解水の量)

2. 3 共同実験参加事業所

今回の共同実験には、埼玉県内から 23 事業所の参加があった。機関名は表 2 のとおりである。

表2 共同実験(水試料中の溶存マンガン分析)参加事業所

番号	事業所名	番号	事業所名
1	アルファー・ラボラトリー(株) 分析センター	13	(株)武田エンジニアリング
2	エヌエス環境(株) 東京支社 東京技術センター	14	(株)東京久栄
3	(株)環境管理センター 北関東支社	15	東邦化研(株)
4	(株)環境技研	16	内藤環境管理(株)
5	(株)環境工学研究所	17	日本化学産業(株) 分析センター 技術課
6	(株)環境総合研究所	18	日本環境(株) 東京試験所
7	(株)環境テクノ	19	日本総合住生活(株) 技術開発研究所
8	関東化学(株) 草加工場	20	(株)放技研
9	協和化工(株)	21	松田産業(株) 開発センター
10	(社)埼玉県環境検査研究協会	22	三菱マテリアルテクノ(株) 環境技術センター
11	(株)産業分析センター	23	山根技研(株)
12	(株)ジャパンエナジー 精製技術センター		

2. 4 実験要領

(1) 配布試料

2.1 で調製した試料 A 及び B を、各事業所宛に各 1 本配布した。

(2) 分析項目及び分析方法

配布した水試料中の溶存鉄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欲しいと要請した。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)を報告してもらった。

(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3のとおりであった。なお、表2と表3の分析機関の並びは全く関連していない。

表3 水試料中の溶存マンガン定量共同実験結果一覧

分析機関	試料A(mg/L)				試料B(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	9.12	9.15	9.14	0.03	7.23	7.22	7.23	0.01	1/20
L-2	12.5	12.0	12.3	0.5	10.2	9.88	10.0	0.32	2/4	2/9
L-3	12.2	10.7	11.5	1.5	10.4	8.90	9.65	1.50	1/27	1/29
L-4	10.3	10.0	10.1	0.3	8.73	8.70	8.72	0.03	—	—
L-5	10.8	11.6	11.2	0.8	8.73	9.33	9.03	0.60	1/23	1/29
L-6	10.5	10.5	10.5	0.0	8.21	8.41	8.31	0.20	1/21	1/29
L-7	11.6	11.3	11.5	0.3	9.33	9.06	9.20	0.27	—	—
L-8	11.6	11.8	11.7	0.2	9.10	9.69	9.40	0.59	1/16	1/27
L-9	10.5	10.6	10.6	0.1	8.78	8.96	8.87	0.18	1/21	1/29
L-10	9.30	9.63	9.47	0.33	6.78	6.73	6.76	0.05	2/2	2/10
L-11	12.0	11.2	11.6	0.8	9.12	9.13	9.13	0.01	1/21	2/3
L-12	12.0	12.1	12.1	0.1	9.84	9.89	9.87	0.05	1/23	1/26
L-13	12.2	12.0	12.1	0.2	10.1	9.50	9.80	0.60	1/17	1/19
L-14	10.1	10.3	10.2	0.2	9.01	8.94	8.98	0.07	2/2	2/6
L-15	11.7	11.6	11.7	0.1	9.53	9.43	9.48	0.10	1/16	1/19
L-16	13.1	12.3	12.7	0.8	11.0	10.6	10.8	0.4	1/27	2/6
L-17	11.8	11.9	11.9	0.1	9.54	9.69	9.62	0.15	2/3	2/5
L-18	11.3	11.3	11.3	0.0	9.26	9.23	9.25	0.03	1/26	1/27
L-19	11.1	11.1	11.1	0.0	8.71	8.66	8.69	0.05	2/9	2/10
L-20	11.9	11.8	11.9	0.1	10.0	9.82	9.91	0.18	1/28	2/2
L-21	7.04	7.03	7.04	0.01	5.94	5.73	5.84	0.21	1/30	2/5
L-22	12.1	12.1	12.1	0.0	10.0	9.99	10.0	0.01	1/16	1/20
L-23	12.8	12.3	12.6	0.5	10.5	10.3	10.4	0.2	1/28	1/29
総平均	11.20	11.06	11.13		9.13	9.03	9.08			

参考) L-22より、全Mnを定量したところ、試料A: 12.6mg/L、試料B: 14.7mg/Lとの報告があった。

3. 1. 2 ヒストグラム及び統計計算結果

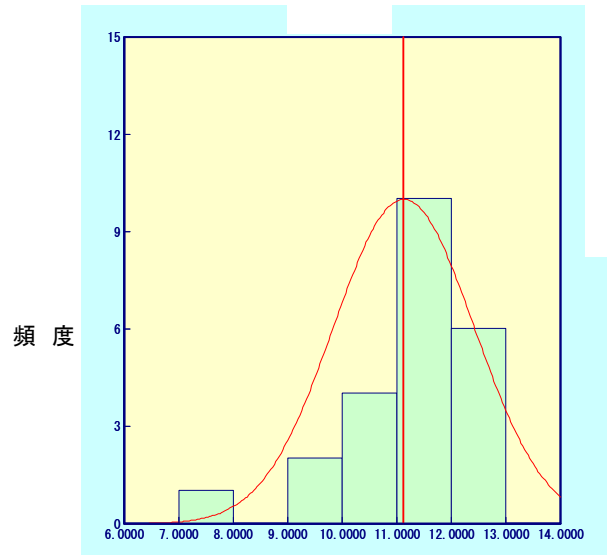
各事業所が報告した試料 A の平均値をヒストグラムとして図 1 に示した。表 4 には JIS Z 8402:1999 による Grubbs の標準化係数及び Z スコア、表 5 に統計計算のまとめを示した。

表4 試料A(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	標準化係数 (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	9.135	-1.543	-2.192
L-2	12.250	0.870	0.757
L-3	11.450	0.250	0.000
L-4	10.130	-0.772	-1.250
L-5	11.200	0.057	-0.237
L-6	10.500	-0.485	-0.899
L-7	11.450	0.250	0.000
L-8	11.700	0.444	0.237
L-9	10.550	-0.447	-0.852
L-10	9.465	-1.287	-1.879
L-11	11.600	0.367	0.142
L-12	12.050	0.715	0.568
L-13	12.100	0.754	0.615
L-14	10.200	-0.718	-1.183
L-15	11.650	0.405	0.189
L-16	12.700	1.218	1.183
L-17	11.850	0.560	0.379
L-18	11.300	0.134	-0.142
L-19	11.100	-0.021	-0.331
L-20	11.850	0.560	0.379
L-21	7.035	-3.169	-4.179
L-22	12.100	0.754	0.615
L-23	12.550	1.102	1.041
Σ	243.37		

←最大値

※※←最小値



データ範囲(溶存マンガン mg/L)

図1 試料Aのヒストグラム(全データ)

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5 試料A(全データ)－統計量計算結果

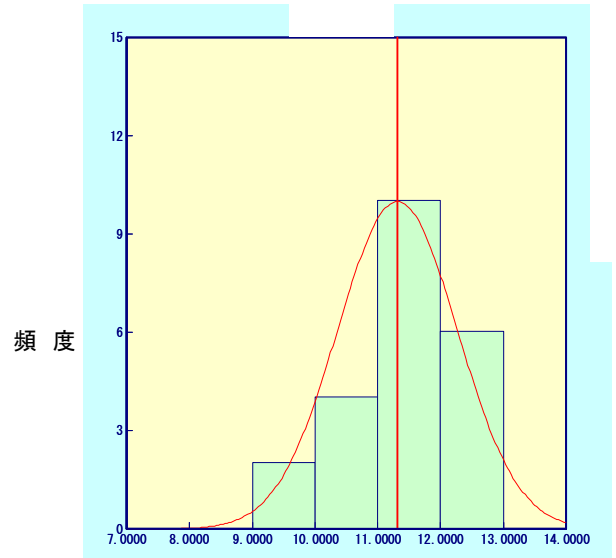
データ数	n	23	中央値	\tilde{x}	11.450
平均値	\bar{x}	11.127	第3四分位数	Q_3	11.950
最大値	max	12.700	第1四分位数	Q_1	10.525
最小値	min	7.035	四分位範囲	IQR	1.425
範囲	R	5.665		$0.7413 IQR$	1.056
標準偏差	s	1.291			
変動係数	(%)	11.6			
分散	s^2	1.667			
ゆがみ	b_1	-1.65			
とがり	b_2	3.44			

L-21 の標準化係数が棄却限界値 (危険率 1%) を超え、Grubbs 検定の外れ値となった。Z スコアとしても L-21 だけが 3 を超えた。

外れ値 (L-21) 除きの試料 A の平均値ヒストグラムを図 2 に示した。表 6 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、表 7 に統計

表6 試料A(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	標準化係数 (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	9.135	-1.543	-2.192
L-2	12.250	0.870	0.757
L-3	11.450	0.250	0.000
L-4	10.130	-0.772	-1.250
L-5	11.200	0.057	-0.237
L-6	10.500	-0.485	-0.899
L-7	11.450	0.250	0.000
L-8	11.700	0.444	0.237
L-9	10.550	-0.447	-0.852
L-10	9.465	-1.287	-1.879
L-11	11.600	0.367	0.142
L-12	12.050	0.715	0.568
L-13	12.100	0.754	0.615
L-14	10.200	-0.718	-1.183
L-15	11.650	0.405	0.189
L-16	12.700	1.218	1.183
L-17	11.850	0.560	0.379
L-18	11.300	0.134	-0.142
L-19	11.100	-0.021	-0.331
L-20	11.850	0.560	0.379
L-22	12.100	0.754	0.615
L-23	12.550	1.102	1.041
Σ	236.33		



データ範囲 (溶存マンガン mg/L)

図2 試料Aのヒストグラム(外れ値除き)

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7 試料A(外れ値除き)－統計量計算結果

データ数	n	22	中央値	\tilde{x}	11.525
平均値	\bar{x}	11.313	第3四分位数	Q_3	12.000
最大値	max	12.700	第1四分位数	Q_1	10.688
最小値	min	9.135	四分位範囲	IQR	1.313
範囲	R	3.565	0.7413 IQR		0.973
標準偏差	s	0.955			
変動係数 (%)		8.4			
分散	s^2	0.913			
ゆがみ	b_1	-0.81			
とがり	b_2	0.06			

計算のまとめを示した。

試料 B の平均値のヒストグラムを図 3 に示した。表 8 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 9 に示した。L-21 の標準化係数だけが棄却限界値 (危険率 5%) を超え、Grubbs 検定の外れ値となった。Z スコアとしても L-21 だけが 3 を超えた。

表8 試料B(全データ)－Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ番号	平均(μ g/L) x_i	標準化係数 (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	7.23	-1.604	-2.620
L-2	10.04	0.826	1.031
L-3	9.65	0.489	0.525
L-4	8.72	-0.318	-0.687
L-5	9.03	-0.046	-0.279
L-6	8.31	-0.668	-1.213
L-7	9.20	0.096	-0.065
L-8	9.40	0.269	0.195
L-9	8.87	-0.184	-0.486
L-10	6.76	-2.010	-3.230
L-11	9.13	0.036	-0.156
L-12	9.87	0.675	0.804
L-13	9.80	0.619	0.720
L-14	8.98	-0.093	-0.350
L-15	9.48	0.343	0.305
L-16	10.80	1.482	2.017
L-17	9.62	0.459	0.480
L-18	9.25	0.140	0.000
L-19	8.69	-0.344	-0.726
L-20	9.91	0.714	0.863
L-21	5.84	-2.805	-4.423
L-22	10.00	0.787	0.973
L-23	10.40	1.137	1.498
Σ	198.52		

←最大値

※←最小値

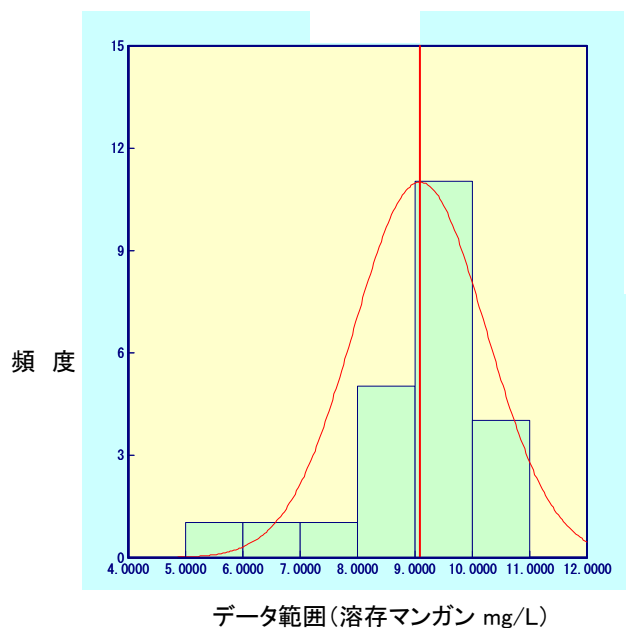


図3 試料Bのヒストグラム(全データ)

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

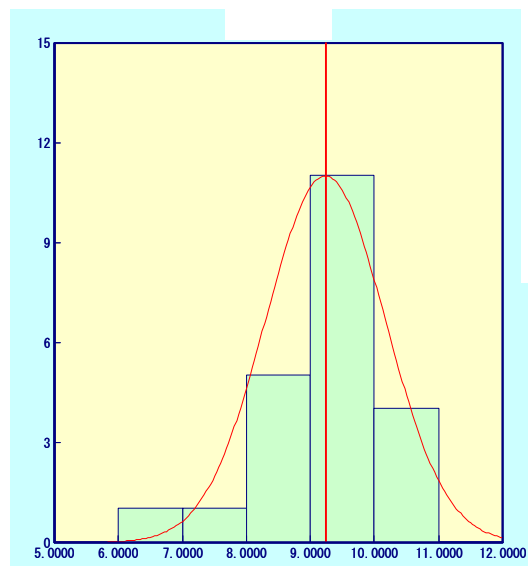
表9 試料B(全データ)－統計量計算結果

データ数	n	23	中央値	\tilde{x}	9.25
平均値	\bar{x}	9.08	第3四分位数	Q_3	9.83
最大値	max	10.80	第1四分位数	Q_1	8.79
最小値	min	5.84	四分位範囲	IQR	1.04
範囲	R	4.97	0.7413 IQR		0.77
標準偏差	s	1.16			
変動係数	(%)	12.8			
分散	s^2	1.34			
ゆがみ	b_1	-1.38			
とがり	b_2	2.11			

外れ値 (L-21) 除きの試料 B の平均値ヒストグラムを図 4 に示した。表 10 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、表 11 に統計計算のまとめを示した。

表10 試料B(外れ値除き)－Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ番号	平均(μ g/L) x_i	標準化係数 (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	7.23	-1.604	-2.620
L-2	10.04	0.826	1.031
L-3	9.65	0.489	0.525
L-4	8.72	-0.318	-0.687
L-5	9.03	-0.046	-0.279
L-6	8.31	-0.668	-1.213
L-7	9.20	0.096	-0.065
L-8	9.40	0.269	0.195
L-9	8.87	-0.184	-0.486
L-10	6.76	-2.010	-3.230
L-11	9.13	0.036	-0.156
L-12	9.87	0.675	0.804
L-13	9.80	0.619	0.720
L-14	8.98	-0.093	-0.350
L-15	9.48	0.343	0.305
L-16	10.80	1.482	2.017
L-17	9.62	0.459	0.480
L-18	9.25	0.140	0.000
L-19	8.69	-0.344	-0.726
L-20	9.91	0.714	0.863
L-22	10.00	0.787	0.973
L-23	10.40	1.137	1.498
Σ	192.68		



データ範囲(溶存マンガン mg/L)

図4 試料Bのヒストグラム(外れ値除き)

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11 試料B(外れ値除き)－統計量計算結果

データ数	n	22	中央値	\tilde{x}	9.32
平均値	\bar{x}	9.23	第3四分位数	Q_3	9.85
最大値	max	10.80	第1四分位数	Q_1	8.90
最小値	min	6.76	四分位範囲	IQR	0.95
範囲	R	4.05	$0.7413 IQR$		0.71
標準偏差	s	0.94			
変動係数 (%)		10.2			
分散	s^2	0.88			
ゆがみ	b_1	-1.08			
とがり	b_2	1.75			

3. 1. 3 所内繰り返し精度及び所間再現精度の算出

所内繰り返し精度 (同じ事業所で繰り返し分析した値の一致の程度) 及び所間再現精度 (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結果を表 1 2 に、外れ値除きデータについての分散分析表を表 1 3 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 1 4 に、外れ値除きデータについて表 1 5 に示した。

表12 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	73.4	22	3.33	29.75	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_b^2$
誤差e	2.6	23	0.11			σ_e^2
合計	75.9	45				

$$\text{所内繰り返し精度} : \sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{0.11} = 0.33 \text{ mg/L}$$

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

$$\text{所間再現精度} : \sigma_L = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{\{(V_L - V_e)/2 + V_e/2\}} = \sqrt{(V_L/2)} = 1.29 \text{ mg/L}$$

表13 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	38.3	21	1.83	15.58	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_b^2$
誤差e	2.6	22	0.12			σ_e^2
合計	40.9	43				

$$\text{所内繰り返し精度} : \sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{0.12} = 0.34 \text{ mg/L}$$

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

$$\text{所間再現精度} : \sigma_L = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{\{(V_L - V_e)/2 + V_e/2\}} = \sqrt{(V_L/2)} = 0.96 \text{ mg/L}$$

表14 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	59.0	22	2.68	31.73	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_b^2$
誤差e	1.9	23	0.08			σ_e^2
合計	61.0	45				

$$\text{所内繰り返し精度} : \sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{0.08} = 0.29 \text{ mg/L}$$

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

$$\text{所間再現精度} : \sigma_L = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{\{(V_L - V_e)/2 + V_e/2\}} = \sqrt{(V_L/2)} = 1.16 \text{ mg/L}$$

表15 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	37.0	21	1.76	20.14	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_b^2$
誤差e	1.9	22	0.09			σ_e^2
合計	38.9	43				

$$\text{所内繰り返し精度} : \sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{0.09} = 0.30 \text{ mg/L}$$

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

$$\text{所間再現精度} : \sigma_L = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{\{(V_L - V_e)/2 + V_e/2\}} = \sqrt{(V_L/2)} = 0.94 \text{ mg/L}$$

表12～15で算出された分析精度及びこれらから算出される許容差のまとめを表16に示す。所内繰り返し精度は、平均値9～12mg/Lに対し0.29～0.34mg/Lであり、良い数値であった。ただ、所内繰り返し精度・許容差に比べて所間再現精度・許容差が3～4倍もあることが判明した。

項目	記号	全データ	外れ値除き	
試料A	平均値	\bar{x}	11.1	11.3
	所内繰り返し精度	σ_w	0.33	0.34
	所間再現精度	σ_L	1.29	0.96
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.91	0.95
	所間再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	3.57	2.65
試料B	平均値	\bar{x}	9.1	9.2
	所内繰り返し精度	σ_w	0.29	0.30
	所間再現精度	σ_L	1.16	0.94
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.80	0.82
	所間再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	3.21	2.60

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、各事業所のデータをプロットし、図5のユーデンプロットを作成した。

右肩上がりに相関性が強くプロットが展開している。試料Aと試料Bの測定値が同様の傾向を示している(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)。各事業所において発生する系統誤差がその他の誤差(偶然誤差)よりも格段に大きいためと思われ、系統誤差が何に由来しているのかの究明が必要であると考えられた。

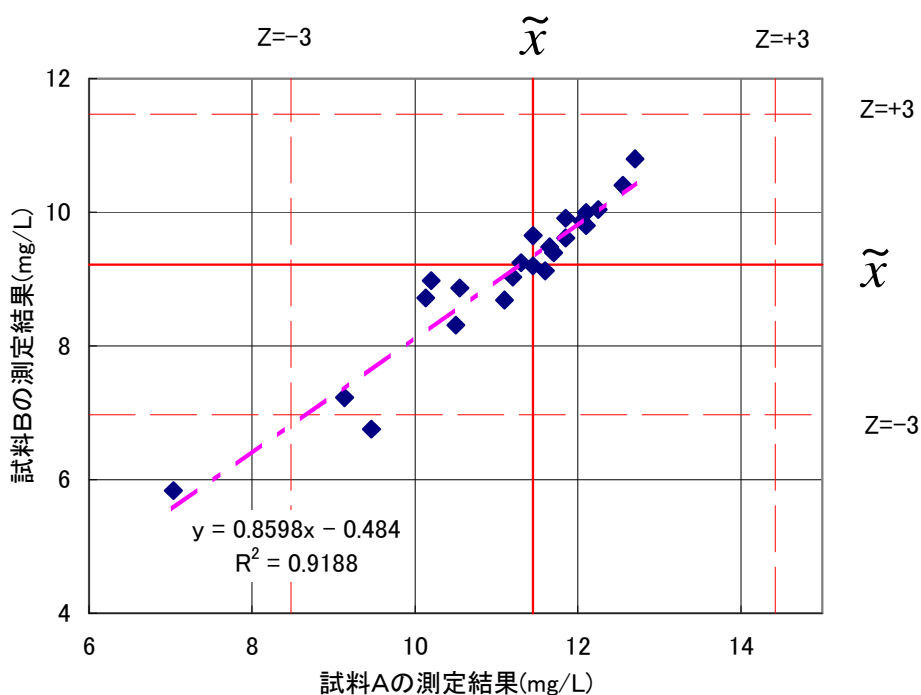


図5 ユーデンプロット(全データ)

3. 3 考察（アンケート回答と定量結果）

(1) 「初めのろ液」として捨てる量

JIS³⁾の3.2項には、「試料採取後、直ちにろ紙5種Cでろ過し、初めのろ液約50mLを捨て、その後のろ液を試料とする」と規定されている。しかし、「初めのろ液」として捨てる量が50mLでなかったとき、どの程度の影響があるかについての解説記述やデータは見当たらない。また、事業所によって乾燥/湿したろ紙を用いる場合があると推察された。そこで、共同実験終了後、追加検証実験として、幹事会社において乾燥ろ紙及び湿したろ紙を用いて、「初めのろ液」として捨てる量を段階的に変えたときの溶存マンガン定量値を調べた。結果を図6に示す。

「初めの」ろ液を捨てない場合には定量値が低くなり、多くの量をすてた場合には定量値が高くなり、一定値で安定する傾向にある。これは、溶存マンガンがろ紙に吸着することによるものと思われる。今回の共同実験は酢酸マンガンを用いているが、溶存しているマンガンの形態によって吸着の程度が変わることは十分考えられる。ろ紙の状態については、乾燥ろ紙と湿したろ紙の差はあるが大きくはない。一方、「初めのろ液」として捨てる量によって定量値が、10%以上変わる。且つ、「初めのろ液」を少量捨てれば分析値が一定になると言えない。「初めのろ液」として捨てる量(50mL)を出来るだけ統一すれば、所間再現精度・許容差を小さくできる可能性が高い。「初めのろ液」として捨てる量が50mL以下の場合には定量値が低めに出ることが想定されるので、「初めのろ液」として捨てる量を確実に50mLとすることが必要である。

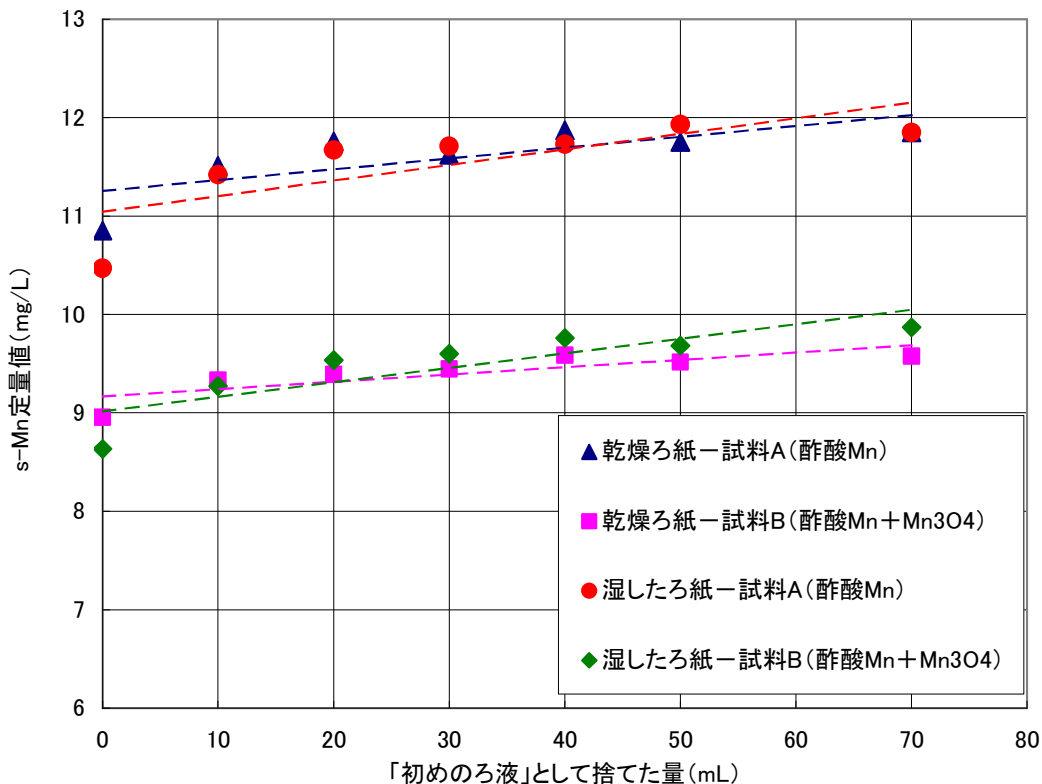


図6 s-Mnのろ紙への吸着現象把握実験

ろ紙 : アドバンテック製、5C、12.5cm ; 乾燥ろ紙 : 市販品をそのまま用いた ; 湿したろ紙 : 市販品を純水で湿し、余分な水を切って用いた ; ろ液の採取 : 「初めのろ液」を捨て→その後のろ液の100mLを採取 ; 試料の前処理 : 試料(ろ液)100mLに硝酸5mLを添加→加熱して煮沸→放冷後、100mLに定容 ; 定量法 : ICP-AES

(2) アンケート回答の解析

(a) ろ過材

JIS³⁾規定の 5 種 C がほとんど (21 事業所) で、様々な寸法 90~185mm のものが用いられた。他には、2 種及びガラス繊維ろ紙 (GS-25) がそれぞれ 1 事業所であった。ガラス繊維ろ紙 (GS-25) を用いた L-21 の測定結果は 2 試料ともに外れ値として棄却されており、溶存マンガンのろ過操作にガラス繊維ろ紙 (GS-25) を用いることは問題がありそうである。ただし、GS-25 は有機バインダー処理が施された製品であり、ガラス繊維と有機バインダーのどちらが影響しているのか、あるいは孔径や構造上の違いに由来するのかなどの具体的な内容は不明である。

(b) 前処理

塩酸又は硝酸による煮沸分解が最も多く、13 事業所で用いられた。次いで、塩酸又は硝酸分解が 9 事業所、硝酸と過塩素酸による分解も 1 事業所で採用された。

(c) 定量系

ICP 発光がやや多く、12 事業所で用いられた。次いで、フレイム AAS が 11 事業所、今回は電気加熱 AAS 及び ICP 質量は採用されなかった。定量系の違いが定量結果に与える影響は、今回の共同実験では、よく分からなかった。

(d) 検量線用標準

関東化学及び和光純薬製を中心に、ほとんどが JCSS 品のマンガン標準液が用いられた。

4. まとめ

酢酸マンガン水溶液及び四三酸化マンガン (粉末) を含む溶液を共同実験試料として配布し、溶存マンガン定量共同実験を行った。

- (1) 所内繰り返し精度は、平均値 9~12mg/L に対し 0.29~0.34mg/L (相対値として 3%) であり、問題はなかった。
- (2) 所内繰り返し精度・許容差に比べて所間再現精度・許容差が 3~4 倍も大きく、ユーデンプロットによる解析から系統誤差がその他の誤差 (偶然誤差) よりも格段に大きかった ($R^2=0.9188$)。
- (3) 幹事会社の追加検証実験によって、「初めのろ液」を捨てない場合には定量値が低く、多くの量をすてた場合には定量値が高くなり、一定値で安定する傾向にあった。溶存マンガンがろ紙に吸着する現象がある。再現精度を向上させるためには、「初めのろ液」として捨てる量 (50mL) を出来るだけ統一すべきである。
- (4) 前処理では塩酸又は硝酸による煮沸が、定量系では ICP 発光が、最も多く用いられた。検量線用標準はほとんどが、JCSS 品であった。

参考文献

- 1) 地質調査所, 「水の分析方法 1.36 マンガン」, 地球科学的試料の化学分析法 2, P.516 (1983 年).
- 2) 国土交通省河川局, 「水文水質観測の概要」, <http://www1.river.go.jp/100306.html>
- 3) JIS K 0102 (2008 年).

表 17 溶存マンガ定量共同実験の条件報告一覧

分析機関	ろ過材			前処理	定量系	検量線用標準		
	種類	メーカー	寸法 (ろ紙の直径)			メーカー	種類	濃度 (mg/L)
L-1	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	SPEX	Mn標準液 (JCSS)	10
L-2	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸分解	フレイムAAS	和光	Mn標準液 (JCSS)	100
L-3	2種	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS	和光	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-4	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	関東	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-5	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	Merck	ICP発光分光分析用 標準溶液IV	1000
L-6	5種C	東洋 (ADVANTEC)	125mm	塩酸又は硝酸分解	フレイムAAS	和光	Mn標準液 (JCSS)	—
L-7	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	関東	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-8	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸分解	ICP発光	関東	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-9	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸分解	フレイムAAS	関東	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-10	5種C	東洋 (ADVANTEC)	125mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	関東	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-11	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS	和光	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-12	5種C	東洋 (ADVANTEC)	185mm	塩酸又は硝酸分解	ICP発光	関東	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-13	5種C	東洋 (ADVANTEC)	125mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS	和光	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-14	5種C	東洋 (ADVANTEC)	90mm	硝酸と過塩素酸分解	ICP発光	和光	Mn標準液 (JCSS)	100
L-15	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS	関東	Mn標準液 (JCSS)	100
L-16	5種C	東洋 (ADVANTEC)	150mm	塩酸又は硝酸分解	フレイムAAS	関東	Mn標準液 (JCSS)	100
L-17	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸分解	ICP発光	関東	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-18	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	関東	Mn標準液 (JCSS)	100
L-19	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS	関東	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-20	5種C	東洋 (ADVANTEC)	185mm	塩酸又は硝酸煮沸	ICP発光	関東	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-21	ガラス繊維 GS-25	東洋 (ADVANTEC)	47mm	塩酸又は硝酸分解	フレイムAAS	関東	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-22	5種C	東洋 (ADVANTEC)	110mm	塩酸又は硝酸分解	ICP発光	和光	Mn標準液 (JCSS)	1000
L-23	GF/C	WHATMAN	47mm	塩酸又は硝酸煮沸	フレイムAAS	関東	Mn標準液 (JCSS)	—

以上