

# 水試料中のふっ素及びほう素の共同実験について（訂正版）

（一社）埼玉県環境計量協議会 技術委員会 共同実験ワーキンググループ

・浄土真佐実<sup>1</sup>・佐藤友宣<sup>2</sup>・持田隆行<sup>3</sup>・大谷内彰<sup>4</sup>・池田昭彦<sup>5</sup>・清水圭介<sup>6</sup>・齋藤友子<sup>7</sup>

1株式会社久栄 2協和化工(株) 3株式会社環境テクノ 4株式会社環境技研戸田テクニカルセンター 5東邦化研(株) 6内藤環境管理(株) 7松田産業(株)

## 1. はじめに

平成25年9月20日付でJIS K 0102（工場排水試験法）が改定された。今回の改定では分析技術の向上、利用者ニーズへの対応及び環境配慮対応に主眼が置かれ、大幅な内容の変更がなされた。特に「流れ分析」「キレート樹脂濃縮固相抽出法」といった、分析の省力化が見込める方法の追加は大変注目されている。

そこで今回の共同実験では、新たに流れ分析法が追加になったふっ素を取り上げ、流れ分析法採用の動向を探るとともに、従来法との比較を目的とした。また液性は海域の影響等塩濃度が高い場合の分析を想定して、塩化ナトリウムを共存物質として添加した。同時にふっ素同様の健康項目として、ほう素についても行う事にした。なお、オートアナライザーを所有している機関には、可能な限り手分析とオートアナライザーの両方での分析をお願いした。

## 2. 試料の調製方法

ワーキンググループで設計した試料について、関東化学株式会社に調製、試料配布を委託した。

調製方法は以下のとおりである。

試料A：ふっ化物イオン標準液 1002mg/L（JCSS）：55.888g、  
ほう素標準液（JCSS） 997mg/L：160.48g、塩化ナトリウム（特級）99.9%：  
200.20gを量りとり、超純水に溶解して全量を40Lとした。

試料B：ふっ化物イオン標準液 1002mg/L（JCSS）：47.904g、  
ほう素標準液（JCSS） 997mg/L：140.42g、塩化ナトリウム（特級）99.9%：  
200.20gを量りとり、超純水に溶解して全量を40Lとした。

調製設計濃度は以下のとおりである。

試料A：ふっ素：1.4mg/L、ほう素：4.0mg/L、塩化ナトリウム：5000mg/L

試料B：ふっ素：1.2mg/L、ほう素：3.5mg/L、塩化ナトリウム：5000mg/L

試料の作成時、関東化学株式会社が分析した結果は以下のとおりであった。

試料A：ふっ素：1.4mg/L、ほう素：3.9mg/L

試料B：ふっ素：1.2mg/L、ほう素：3.5mg/L

## 3. 共同実験の参加機関

今回の共同実験には、24機関に参加していただき、ふっ素については、24機関から26の報告を、ほう素については、22機関から23の報告をいただいた。

表1に参加機関の一覧を示した。

表-1 共同実験参加機関（\*順不同）

中央開発（株）ジオ・ソリューション事業部	エスエス環境(株)東京支社東京分析センター
(株)東京久栄	(一社)埼玉県環境検査研究協会
松田産業(株) 開発センター	(株)熊谷環境分析センター
(株)環境技研 戸田テクニカルセンター	協和化工(株)
東邦化研(株) 環境分析センター	(株)高見沢分析化学研究所
さいたま市健康科学研究センター	前澤工業（株）
日本総合住生活(株) 技術開発研究所	内藤環境管理(株)
ラボテック(株)	(株)環境総合研究所
(株)環境テクノ	(株)環境管理センター 北関東支社
三菱マテリアル(株) セメント事業カンパニー セメント研究所	三菱マテリアルテクノ(株) 環境技術センター
ビーエルテック（株）	(株)東京建設コンサルタント
山根技研(株)	アルファールラボラトリー（株）

なお、後述の結果一覧表の並び順との関連はない。

#### 4. 安定性・均質性の検討

ワーキンググループ内の試験所において、試験開始時及び約2週間後にそれぞれ独立した5つの試料瓶からn=2で分析を実施した。試験結果を表-2に示す。

表-2-1 ふっ素の安定性・均質性試験結果（試料A）

(単位:mg/L)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	1.370	1.396	1.383	1.392
	No. 2	1.382	1.392	1.387	
	No. 3	1.393	1.397	1.395	
	No. 4	1.401	1.392	1.397	
	No. 5	1.416	1.384	1.400	
約2週間後	No. 6	1.410	1.388	1.399	1.399
	No. 7	1.411	1.389	1.400	
	No. 8	1.389	1.394	1.391	
	No. 9	1.387	1.391	1.389	
	No. 10	1.410	1.419	1.415	

表-2-2 ふっ素の安定性・均質性試験結果（試料B）

(単位:mg/L)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	1.146	1.143	1.144	1.149
	No. 2	1.133	1.156	1.145	
	No. 3	1.159	1.148	1.154	
	No. 4	1.152	1.151	1.151	
	No. 5	1.148	1.153	1.151	
約2週間後	No. 6	1.169	1.158	1.164	1.155
	No. 7	1.163	1.137	1.150	
	No. 8	1.159	1.149	1.154	
	No. 9	1.163	1.156	1.159	
	No. 10	1.143	1.150	1.147	

表-2-3 ほう素の安定性・均質性試験結果（試料A）

(単位:mg/L)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	4.004	4.061	4.033	3.938
	No. 2	3.928	3.918	3.923	
	No. 3	3.868	3.941	3.905	
	No. 4	3.908	3.862	3.885	
	No. 5	3.924	3.962	3.943	
約2週間後	No. 6	3.922	4.016	3.969	3.986
	No. 7	3.860	3.991	3.926	
	No. 8	3.921	4.092	4.007	
	No. 9	4.096	4.024	4.060	
	No. 10	3.951	3.988	3.970	

表-2-4 ほう素の安定性・均質性試験結果 (試料B)

(単位:mg/L)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	3.525	3.588	3.557	3.517
	No. 2	3.480	3.514	3.497	
	No. 3	3.508	3.441	3.475	
	No. 4	3.481	3.461	3.471	
	No. 5	3.587	3.587	3.587	
約2週間後	No. 6	3.478	3.556	3.517	3.549
	No. 7	3.524	3.584	3.554	
	No. 8	3.552	3.491	3.522	
	No. 9	3.491	3.669	3.580	
	No. 10	3.556	3.587	3.572	

これらの結果から、(一社)日本環境測定分析協会の「均質性・安定性試験実施要綱」にしたがって安定性の評価を行った。結果を表-3に示す。

表-3 安定性試験評価結果

(単位:mg/L)

試験項目	試料	$\chi_{\max} - \chi_{\min}$	$0.3\sigma R$	$\chi_{\max} - \chi_{\min} \leq 0.3\sigma R$
フッ素	A	0.00654	0.03586	○
	B	0.00584	0.03778	○
ほう素	A	0.04849	0.06116	○
	B	0.03160	0.06005	○

$\chi_{\max}$ :安定性期間内各試験日における測定値の平均値の最大値

$\chi_{\min}$ :安定性期間内各試験日における測定値の平均値の最小値

$\sigma R$ :技能試験標準偏差 (正規四分位数範囲)

同様に、同一日に測定した安定性試験の結果を用い、容器間標準偏差を求めて均質性試験の評価を行った (n=5, 繰り返し2回)。結果を表-4に示す。

表-4 均質試験評価結果

(単位:mg/L)

試験項目	試料	$s_s$	$0.3\sigma R$	$s_s \leq 0.3\sigma R$
フッ素	A	0.00947	0.03586	○
	B	0.00510	0.03778	○
ほう素	A	0.05165	0.06116	○
	B	0.04685	0.06005	○

$s_s$ :容器間標準偏差

$\sigma R$ :技能試験標準偏差 (正規四分位数範囲)

$\sigma R$ は後述の表-7、表-10に示す正規四分位数範囲の値である。

安定性試験結果の評価は、安定性が要求される期間内の試験各回の平均値の差が、技能試験標準偏差 $\sigma R$ の0.3倍を超えない事とした。結果は判定基準を満たしているので、試験作製後2週間は安定性に問題ないと判断した。

均質性試験の評価は、容器間標準偏差が技能試験標準偏差 $\sigma R$ の0.3倍を超えない事とした。結果は判定基準を満たしているので、均質性に問題ないと判断した。

## 5. 調査結果

今回の報告値および付随するアンケートの結果を表-5、表-6に示す。なお、掲載の都合上、集計した一部内容を割愛して記載した。

## 6. 統計的な検討

ふっ素の基本的な統計量を表-7に示す(2個のデータの平均値を使用)。評価に用いる付与された値として、全報告値の中央値を採用した。また、すべてのデータを用いての分散分析表を表-8に示す。

ふっ素のヒストグラムを図-1、図-2に示す。

試料A、試料B、試験所間、試験所内の各Zスコアを表-9に示す。Grubbsの方法により外れ値の検定をした( $\alpha=0.05$ )ところ、試料A,Bとも外れ値はないと判定された。

ふっ素の複合評価図を図-3に示す。

回帰式は、(試料Bの値) $=0.745 \times$ (試料Aの値) $+0.153$  ( $r=0.787$ )となった。

次に、ほう素の基本的な統計量を表-10に示す(2個のデータの平均値を使用)。また、全てのデータと棄却後のデータを用いての分散分析表を表-11に示す。

ほう素のヒストグラムを図-4、図-5に示す。

試料A、試料B、試験所間、試験所内の各Zスコアを表-12に示す。Grubbsの方法により外れ値の検定をした( $\alpha=0.05$ )ところ、試料A、試料Bともに最小の値が外れ値であると判定された。

ほう素の複合評価図を図-6に示す。

回帰式は、(試料Bの値) $=0.864 \times$ (試料Aの値) $+0.066$  ( $r=0.979$ )となった。

複合評価図の各区画の意味を日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説より引用し、参考として表-13に添付した。

なお、同一の事業所から異なる分析方法により複数の結果が報告されている場合について、個々の報告は統計処理上異なる事業所の報告として取り扱った。

また、ほう素について1回目のみ報告された1機関のデータに関しては、統計処理の便宜上、1回目と同一の数値を2回目にも代入して取りまとめた。

表-5-1 調査結果一覧表(ふっ素 ; 1/2)

事業所	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13	
A試料 結果	1回目	1.500	1.010	1.350	1.060	1.430	1.130	1.220	1.210	1.430	1.290	1.200	1.290	
	2回目	1.440	1.020	1.390	1.140	1.310	1.140	1.160	1.160	1.440	1.280	1.000	1.390	
	平均	1.470	1.015	1.370	1.100	1.370	1.215	1.135	1.190	1.185	1.435	1.285	1.100	1.340
	Zスコア	1.631	-2.175	0.795	-1.464	0.795	-0.502	-1.171	-0.711	-0.753	1.339	0.084	-1.464	0.544
	1回目	1.170	0.860	1.210	0.978	1.210	1.090	0.990	0.942	0.945	1.250	1.110	1.300	1.120
B試料 結果	2回目	1.150	0.840	1.220	0.999	1.130	0.960	0.947	0.974	1.230	1.120	1.100	1.200	
	平均	1.160	0.850	1.215	0.989	1.170	0.975	0.945	0.960	1.240	1.115	1.200	1.160	
	Zスコア	0.437	-2.025	0.874	-0.925	0.516	-0.238	-1.032	-1.275	-1.155	1.072	0.079	0.754	0.437
	(Ai+Bi)/√2	1.860	1.319	1.828	1.477	1.796	1.619	1.492	1.509	1.516	1.892	1.697	1.626	1.768
	Zスコア	1.025	-1.751	0.862	-0.940	0.699	-0.209	-0.862	-0.773	-0.737	1.189	0.191	-0.172	0.554
試験所内	(Bi-Ai)/√2	-0.219	-0.117	-0.110	-0.079	-0.141	-0.113	-0.174	-0.159	-0.138	-0.120	0.071	-0.127	
	Zスコア	-3.680	0.332	0.609	1.812	-0.636	1.024	0.470	-1.895	-0.498	0.194	7.665	-0.083	
	1回目	10/18	10/25	10/29	10/04	10/21	10/10	10/16	10/23	10/08	10/08	10/04	10/08	10/17
	2回目	10/21	10/29	10/30	10/08	10/22	10/15	10/21	10/24	10/11	10/18	10/07	10/20	10/18
	測定	31	1	5	18	6	12	1	13	5	1	10	2	5
使用した水	蒸留水	蒸留水	超純水	蒸留水	超純水	RO水	イオン交換水	超純水	蒸留水	超純水	イオン交換水	蒸留水	超純水	
	測定機器	吸光度法	吸光度法	オートアナライザ	吸光度法	吸光度法	吸光度法	オートアナライザ	吸光度法	オートアナライザ	吸光度法	吸光度法	吸光度法	
ブラック値 の確認	濃度	0.0000	—	—	—	—	—	—	—	0.0224	<0.05	0.0290	0.0068	
	補正有無	自動補正	毎回の確認無	毎回の確認無	—	計算時無補正	計算時無補正	計算時無補正	毎回の確認無	計算時補正	計算時無補正	計算時補正	計算時補正	
検量線	標準液	自社調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	
	検量点	4	6	5	7	5	7	4	3	5	5	8	6	
	最低濃度	4	0.05	0.1	2	0.05	0.1	4μg	0.0501	0.2	0.2	0.05	0.05	
	指示値	0.055	0.0326	0.0089	0.028	0.0173	0.067	0.053	0.026	0.146	0.19582	0.036	0.019	0.027
	最高濃度	20	1	2	40	1	0.8	50μg	0.2505	0.8	2	0.5	0.05	1
	指示値	0.28	0.7444	0.206	0.586	0.39	0.548	0.71	0.151	0.572	2.00266	0.367	0.721	0.734
	試料A	0.164	0.093	0.133	0.182	0.052	0.202	0.128	0.071	0.210	1.428	0.301	0.220	0.479
試料B	0.196	0.079	0.118	0.168	0.043	0.176	0.112	0.055	0.163	1.247	0.261	0.232	0.415	

表-5-2 調査結果一覧表(ふっ素；2/2)

事業所	S-14	S-15	S-16	S-17	S-18	S-19	S-20	S-21	S-22	S-23	S-24	S-25	S-26	
A試料 結果	1回目	1.380	1.280	1.070	1.380	1.180	1.230	1.330	1.330	1.150	1.360	1.300	1.320	
	2回目	1.000	1.360	1.270	1.140	1.380	1.170	1.320	1.340	1.310	1.250	1.160	1.300	
	平均	1.050	1.370	1.275	1.105	1.380	1.175	1.275	1.335	1.230	1.305	1.230	1.310	
	Zスコア	-1.882	0.795	0.000	-1.422	0.878	-0.837	0.000	0.502	0.167	-0.376	0.251	-0.376	0.293
B試料 結果	1回目	0.880	1.200	1.120	0.919	1.180	1.030	1.050	1.150	1.000	1.360	1.130	1.120	
	2回目	0.920	1.180	1.160	0.943	1.170	1.020	1.140	0.946	1.060	1.210	1.060	1.130	
	平均	0.900	1.190	1.140	0.931	1.175	1.025	1.095	1.145	1.030	1.285	1.095	1.125	
	Zスコア	-1.628	0.675	0.278	-1.382	0.556	-0.635	-0.079	0.318	-0.611	-0.596	1.429	-0.079	0.159
試験所間	(Ai+Bi)/√2	1.379	1.810	1.708	1.440	1.807	1.556	1.676	1.754	1.598	1.831	1.644	1.722	
	Zスコア	-1.443	0.771	0.245	-1.131	0.753	-0.535	0.082	0.481	-0.089	0.880	-0.082	0.318	
試験所内	(Bi-Ai)/√2	-0.106	-0.127	-0.095	-0.123	-0.145	-0.106	-0.127	-0.134	-0.141	-0.014	-0.095	-0.131	
	Zスコア	0.747	-0.083	1.162	0.083	-0.775	0.747	-0.083	-0.360	-0.636	4.344	1.162	-0.221	
	1回目	10/18	10/08	10/19	10/06	10/09	10/09	10/09	10/10	10/08	10/15	10/29	10/30	
2回目	10/23	10/09	10/21	10/09	10/11	10/15	10/21	10/17	10/09	01/16	10/31	10/31	10/22	
経過年数	測定	20	1	4	5	0	1	14	3	2	3	3	1	
使用した水	超純水	超純水	蒸留水	超純水	超純水	超純水	蒸留水	蒸留水	超純水	イオン交換水	超純水	イオン交換水	超純水	
	吸光光度法	オートアナライザ <sup>®</sup>	吸光光度法	イオン交換水	オートアナライザ <sup>®</sup>	イオン交換水	オートアナライザ <sup>®</sup>	オートアナライザ <sup>®</sup>	吸光光度法	吸光光度法	吸光光度法	オートアナライザ <sup>®</sup>	オートアナライザ <sup>®</sup>	
分析法の確認	濃度	0.0003	-0.0106	0.0860	0.3300	—	0.0006	—	—	—	—	—	—	
	補正有無	計算時補正	計算時無補正	計算時無補正	計算時無補正	計算時無補正	計算時無補正	計算時無補正	計算時無補正	計算時無補正	計算時無補正	計算時無補正	計算時無補正	
検量線	標準液	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	
	検量点	6	6	8	5	5	6	6	3	5	4	4	8	
	最低濃度	0.04	0.08	0.08	0.05	0.1	0.05	0.08	0.08	0.1	0.1	0.1	0.2	
	指示値	0.054	0.0177	0.0529	8049	0.0128	0.0517	0.002	0.008	0.053	0.568	0.03839	0.023	16.29
	最高濃度	0.8	2	0.4	3.5	2	5	2	2	1	1	0.3	2.5	
試料A	指示値	0.835	0.2637	0.2799	720915	0.283	5.145	0.235	0.227	0.462	1.113	0.49136	0.064	67.08
	試料B	0.116	0.186	0.106	214802	0.195	0.123	0.144	0.150	13.807	0.123	0.056	40.390	
	指示値	0.093	0.162	0.088	184410	0.166	0.106	0.124	0.129	12.034	0.123	0.050	36.090	

表-6-1 調査結果一覧表(ホウ素 ; 1/2)

事業所		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11	S-13
A試料 結果	1回目	3.810	4.000	3.690	4.200	4.030	2.650	3.590	3.910	4.280	4.090	4.110	3.810
	2回目	3.760	3.910	3.680	4.080	3.990	2.660	3.480	—	4.360	4.050	4.110	3.900
	平均	3.785	3.955	3.685	4.140	4.010	2.655	3.535	3.910	4.320	4.070	4.110	3.855
	Zスコア	-0.736	0.098	-1.226	1.006	0.368	-6.279	-1.962	-0.123	1.889	0.662	0.858	-0.392
B試料 結果	1回目	3.330	3.470	3.330	3.680	3.580	2.340	3.080	3.520	3.770	3.550	3.610	3.610
	2回目	3.200	3.480	3.320	3.580	3.600	2.370	3.090	—	3.860	3.560	3.620	3.480
	平均	3.265	3.475	3.325	3.630	3.590	2.355	3.085	3.520	3.815	3.555	3.615	3.545
	Zスコア	-1.249	-0.200	-0.949	0.575	0.375	-5.796	-2.148	0.025	1.499	0.200	0.500	0.150
試験所間	$(A_i+B_i)/\sqrt{2}$	4.985	5.254	4.957	5.494	5.374	3.543	4.681	5.254	5.752	5.392	5.462	5.233
	Zスコア	-0.995	0.000	-1.100	0.891	0.445	-6.339	-2.122	0.000	1.847	0.511	0.773	-0.079
試験所内	$(B_i-A_i)/\sqrt{2}$	-0.368	-0.339	-0.255	-0.361	-0.297	-0.212	-0.318	-0.276	-0.357	-0.364	-0.350	-0.219
	Zスコア	-0.526	0.000	1.579	-0.395	0.790	2.369	0.395	1.184	-0.329	-0.461	-0.197	2.237
	1回目	10/15	10/24	10/24	10/07	10/11	10/19	10/07	10/22	10/16	10/09	10/18	10/17
測定日	2回目	10/18	10/25	10/25	10/15	10/18	10/24	10/10	01/00	10/21	10/16	10/22	10/22
	測定	31	6	6	5	3	1	5	13	1	2	10	5
経験年数	使用した水	蒸留水	超純水	超純水	超純水	超純水	RO水	超純水	超純水	蒸留水	超純水	イオン交換水	超純水
	分析法	吸光度法	ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	吸光度法
フランク値 の確認	濃度	—	0.0090	0.0001	0.0000	—	—	0.0407	#REF!	0.0040	—	<0.01	—
	補正有無	自動補正	計算時補正	計算時補正	計算時無補正	毎回の確認無	毎回の確認無	計算時補正	計算時補正	計算時補正	毎回の確認無	計算時無補正	毎回の確認無
検量線	標準液	自社調製品	メカ調製品	メカ調製品	メカ調製品	メカ調製品	メカ調製品	メカ調製品	メカ調製品	メカ調製品	メカ調製品	メカ調製品	メカ調製品
	検量点	5	6	7	6	5	4	6	4	5	6	4	7
	最低濃度	5	0.2	0.005	0.5	0.005	0.1	0.01	0.201	0.05	0.02	0.2	0.1
	指示値	0.108	38754	21979.59	0.00487	0.0153	27969	5365	2080	1376.2	185.86	178956	0.009
	最高濃度	20	1	0.25	2	0.5	8	0.2	1.007	0.5	1	0.6	5
	指示値	0.426	63341227	940185.5	0.12708	1.28	113803	85428	10401	35641.8	8040.8	297961	0.597
試料A	0.245	25082623	276195	0.0279	1.027	標準添加法	31397	4480	20888	0.410	標準添加法	0.456	
試料B	0.214	21714408	249601	0.0247	0.913	標準添加法	26654	4085	27241	0.356	標準添加法	0.432	

表-6-2 調査結果一覧表(ホウ素 ; 2/2)

事業所	S-14	S-15	S-16	S-17	S-18	S-19	S-20	S-21	S-22	S-23	S-25	
A試料 結果	1回目	3.300	3.910	4.070	4.560	4.102	3.800	4.130	3.910	3.840	4.030	
	2回目	3.300	3.960	4.040	4.560	4.141	3.990	4.091	3.780	3.910	4.030	
	平均	3.300	3.935	4.055	4.560	4.122	3.895	4.111	3.845	3.875	4.030	
	Zスコア	-3.115	0.000	0.589	3.066	0.915	-0.196	0.861	-0.441	-0.294	-0.834	0.466
B試料 結果	1回目	2.900	3.530	3.610	4.000	3.627	3.290	3.490	3.430	3.280	3.500	
	2回目	2.900	3.520	3.580	4.040	3.636	3.500	3.389	3.440	3.360	3.530	
	平均	2.900	3.525	3.595	4.020	3.632	3.395	3.440	3.435	3.320	3.515	
	Zスコア	-3.073	0.050	0.400	2.523	0.582	-0.600	-0.377	-0.400	-0.974	-1.149	0.000
試験所間	(Ai+Bi)/√2	4.384	5.275	5.409	6.067	5.482	5.155	5.339	5.148	5.088	5.335	
	Zスコア	-3.222	0.079	0.576	3.012	0.846	-0.367	0.314	-0.393	-0.616	-0.995	0.301
試験所内	(Bi-Ai)/√2	-0.283	-0.290	-0.325	-0.382	-0.346	-0.354	-0.474	-0.290	-0.392	-0.364	
	Zスコア	1.053	0.921	0.263	-0.790	-0.132	-0.263	-2.514	0.921	-0.987	-0.461	
	1回目	10/18	10/10	10/08	10/03	10/25	10/08	10/18	10/10	10/08	10/30	
測定日	2回目	10/23	10/24	10/09	10/09	10/28	10/25	10/18	10/09	10/17	10/31	
経過年数	測定	20	20	10	4	9	21	3	14	3	25	
使用した水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	イオン交換水	超純水	超純水	超純水	超純水	
分析法	測定機器	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES								
	濃度	0.0000	-0.0370	0.0049	0.0360	—	0.0165	—	0.0000	—	—	
アラック値 の確認	補正有無	計算時無補正	計算時補正	計算時補正	計算時無補正	毎回の確認無	計算時無補正	計算時補正	計算時無補正	計算時無補正	毎回の確認無	
	標準液	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品								
検量線	検量点	6	5	5	5	4	7	6	3	6	5	
	最低濃度	0.1	0.1	0.1	0.5	1	0.05	0.5	0.1	0.02	1	
	指示値	121	1044	2728.79	29963	0.147	728.4	3690668	0.002911	264	234.3	2775.3
	最高濃度	10	2	1	10	5	2	1.5	1	5	4	
試料A	指示値	13002	238737	26067.5	180130	0.676	23567.5	6459274	0.264612	2034	325342.3	
	試料B	4405	98087	10805	93240	0.562	4616	2291292	0.1041	838.0	3857	
試料B	3894	89409	9588	84237	0.497	4026	2007602	0.0912	728.0	3473	1.750	

表-7 基本的な統計量(ふっ素：全データ)

		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	26	26	メジアン	1.660	-0.125
平均値	$\bar{x}$	1.252	1.085	第1四分位	1.526	-0.141
最大値	max	1.470	1.285	第3四分位	1.789	-0.106
最小値	min	1.015	0.850	IQR	0.263	0.034
範囲	R	0.455	0.435	IQR× 0.7413	0.195	0.026
標準偏差	s	0.120	0.113			
変動係数	RSD%	9.6	10.4			
中央値(メジアン)	$x$	1.275	1.105			
第1四分位数	$Q_1$	1.178	0.998			
第3四分位数	$Q_3$	1.339	1.168			
四分位数範囲	IQR	0.161	0.170			
正規四分 位数範囲	IQR× 0.7413	0.120	0.126			
ロバストな変動係数		9.4	11.4			

表-8 分散分析表(ふっ素の全データ)

試料A	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	0.7181	25	0.0287	8.719	**	2.507E-07
残差	0.0857	26	0.0033			
合計	0.8037	51				
平均値	$\bar{x}$	1.252	RSD%			
併行精度	$\sigma_w$	0.0574	4.6			
再現精度	$\sigma_L$	0.1265	10.1			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.1590				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	0.3505				
試料B	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	0.6422	25	0.0257	10.45	**	3.637E-08
残差	0.0639	26	0.0025			
合計	0.7062	51				
平均値	$\bar{x}$	1.085	RSD%			
併行精度	$\sigma_w$	0.0496	4.6			
再現精度	$\sigma_L$	0.1186	10.9			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.1374				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	0.3286				

$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

データ区間	頻度	相対度数 (%)
1.00以上～1.07未満	2	7.7
1.07以上～1.14未満	4	15.4
1.14以上～1.21未満	3	11.5
1.21以上～1.28未満	5	19.2
1.28以上～1.35未満	6	23.1
1.35以上～1.42未満	4	15.4
1.42以上～1.49未満	2	7.7

中央値	1.28
Z= 3	1.76
Z=-3	0.92

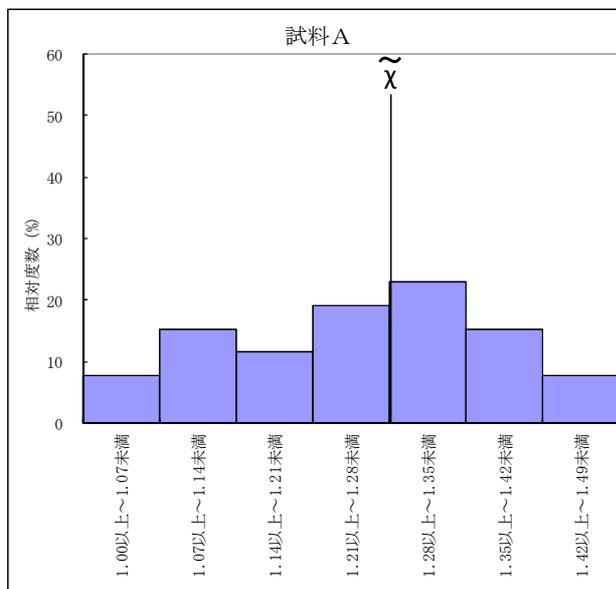


図-1 試料Aの頻度分布 (ふっ素)

データ区間	頻度	相対度数 (%)
0.8以上～0.87未満	1	3.8
0.87以上～0.94未満	2	7.7
0.94以上～1.01未満	4	15.4
1.01以上～1.08未満	4	15.4
1.08以上～1.15未満	6	23.1
1.15以上～1.22未満	7	26.9
1.22以上～1.29未満	2	7.7

中央値	1.11
Z= 3	1.61
Z=-3	0.73

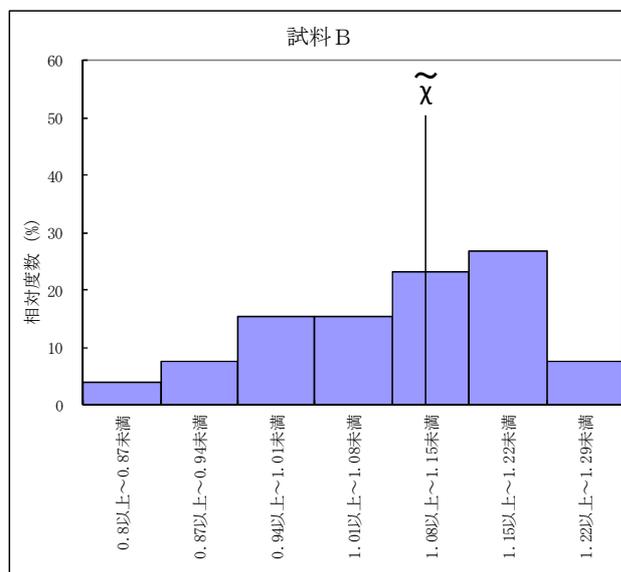


図-2 試料Bの頻度分布 (ふっ素)

表-9 ふっ素の各Zスコア

No.	試料A	試料B	試験所間	試験所内	No.	試料A	試料B	試験所間	試験所内
1	1.631	0.437	1.025	-3.680	14	-1.882	-1.628	-1.443	0.747
2	-2.175	-2.025	-1.751	0.332	15	0.795	0.675	0.771	-0.083
3	0.795	0.874	0.862	0.609	16	0.000	0.278	0.245	1.162
4	-1.464	-0.925	-0.940	1.812	17	-1.422	-1.382	-1.131	0.083
5	0.795	0.516	0.699	-0.636	18	0.878	0.556	0.753	-0.775
6	-0.502	-0.238	-0.209	1.024	19	-0.837	-0.635	-0.535	0.747
7	-1.171	-1.032	-0.862	0.470	20	0.000	-0.079	0.082	-0.083
8	-0.711	-1.275	-0.773	-1.895	21	0.502	0.318	0.481	-0.360
9	-0.753	-1.155	-0.737	-1.342	22	0.167	-0.611	-0.089	-2.490
10	1.339	1.072	1.189	-0.498	23	-0.376	-0.596	-0.318	-0.636
11	0.084	0.079	0.191	0.194	24	0.251	1.429	0.880	4.344
12	-1.464	0.754	-0.172	7.665	25	-0.376	-0.079	-0.082	1.162
13	0.544	0.437	0.554	-0.083	26	0.293	0.159	0.318	-0.221
						z   = 2 ~ 3		z   > 3	

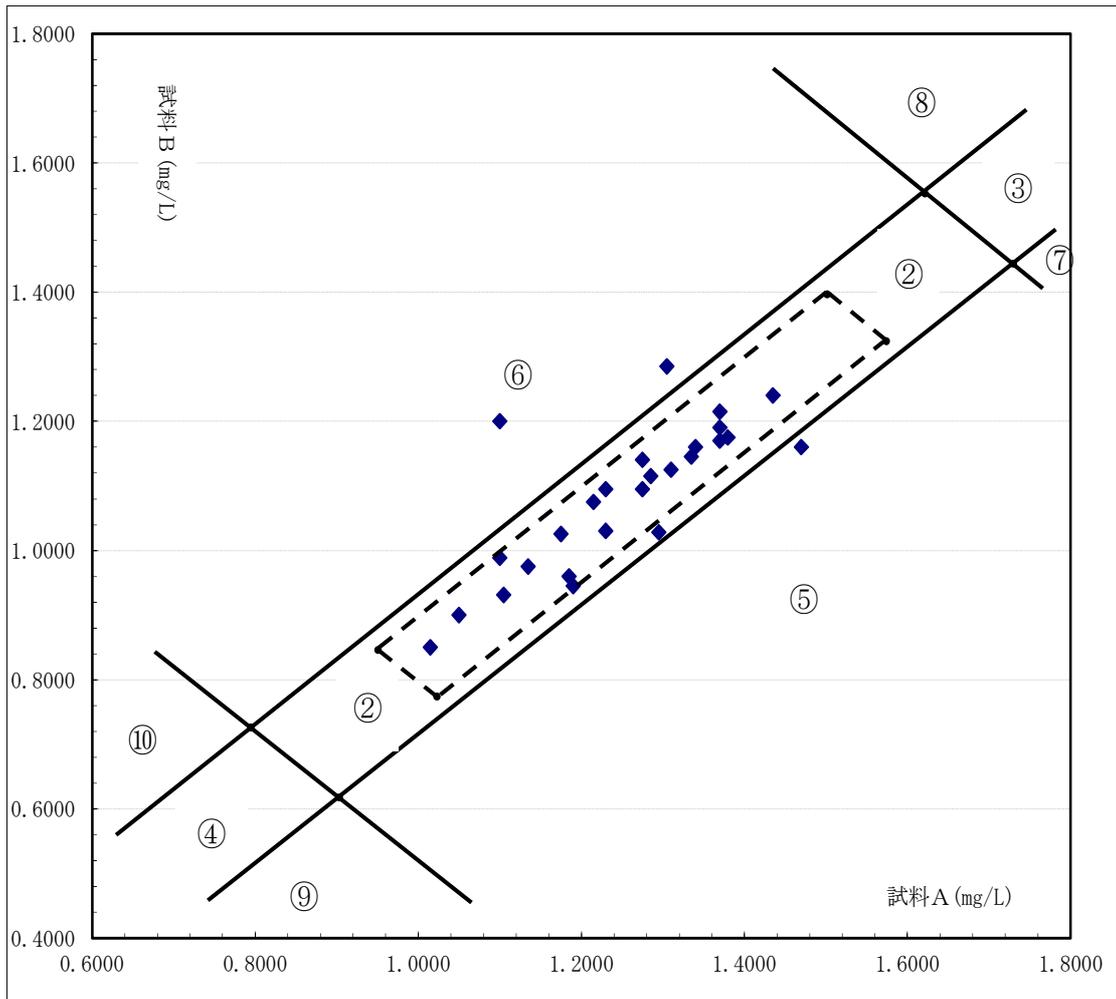


図-3 複合評価図 (ふっ素)

表-10 基本的な統計量(ほう素：全データ)

		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	23	23	メジアン	5.254	-0.339
平均値	$\bar{x}$	3.892	3.428	第1四分位	5.036	-0.362
最大値	max	4.560	4.020	第3四分位	5.401	-0.290
最小値	min	2.655	2.355	IQR	0.364	0.072
範囲	R	1.905	1.665	IQR× 0.7413	0.270	0.054
標準偏差	s	0.370	0.327			
変動係数	RSD%	9.5	9.5			
中央値(メジアン)	$x$	3.935	3.515			
第1四分位数	Q <sub>1</sub>	3.815	3.323			
第3四分位数	Q <sub>3</sub>	4.090	3.593			
四分位数範囲	IQR	0.275	0.270			
正規四分 位数範囲	IQR× 0.7413	0.204	0.200			
ロバストな変動係数		5.2	5.7			

表-11-1 分散分析表(ほう素の全データ)

試料A	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	6.037	22	0.2744	99.05	**	7.184E-18
残差	0.064	23	0.0028			
合計	6.101	45				
平均値	$\bar{x}$	3.892	RSD%			
併行精度	$\sigma_w$	0.0526	1.4			
再現精度	$\sigma_L$	0.3723	9.6			
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.1458				
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	1.0312				
試料B	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	4.695	22	0.2134	51.40	**	1.112E-14
残差	0.095	23	0.0042			
合計	4.790	45				
平均値	$\bar{x}$	3.428	RSD%			
併行精度	$\sigma_w$	0.0644	1.9			
再現精度	$\sigma_L$	0.3298	9.6			
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.1785				
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.9136				

$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

表-11-2 分散分析表(ほう素の外れ値棄却後のデータ)

試料A	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	2.836	21	0.1351	46.67	**	1.154E-13
残差	0.064	22	0.0029			
合計	2.900	43				
平均値	$\bar{x}$	3.949	RSD%			
併行精度	$\sigma_w$	0.0538	1.4			
再現精度	$\sigma_L$	0.2626	6.7			
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.1490				
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.7275				
試料B	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	2.289	21	0.1090	25.23	**	6.958E-11
残差	0.095	22	0.0043			
合計	2.384	43				
平均値	$\bar{x}$	3.476	RSD%			
併行精度	$\sigma_w$	0.0657	1.9			
再現精度	$\sigma_L$	0.2380	6.8			
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.1821				
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.6593				

$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

データ区間	頻度	相対度数 (%)
2.65以上～2.93未満	1	4.3
2.93以上～3.21未満	0	0.0
3.21以上～3.49未満	2	8.7
3.49以上～3.77未満	2	8.7
3.77以上～4.05未満	10	43.5
4.05以上～4.33未満	7	30.4
4.33以上～4.61未満	1	4.3

中央値	3.94
Z= 3	4.55
Z=-3	3.32

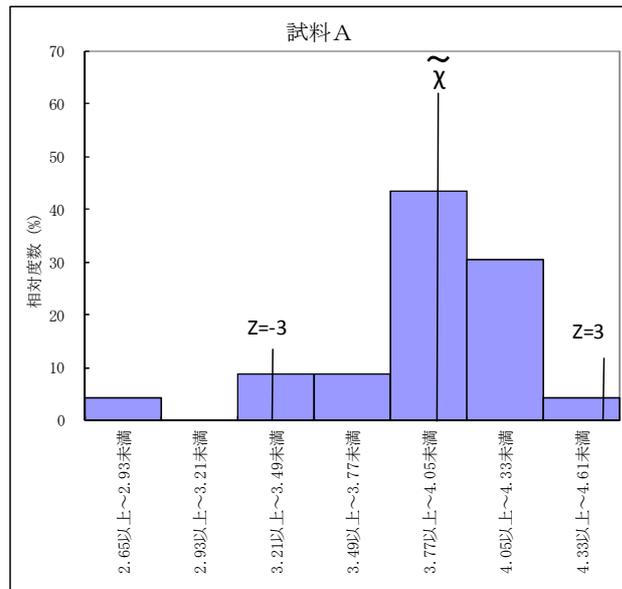


図-4 試料Aの頻度分布 (ほう素)

データ区間	頻度	相対度数 (%)
2.35以上～2.59未満	1	4.3
2.59以上～2.83未満	0	0.0
2.83以上～3.07未満	1	4.3
3.07以上～3.31未満	3	13.0
3.31以上～3.55未満	10	43.5
3.55以上～3.79未満	6	26.1
3.79以上～4.03未満	2	8.7

中央値	3.52
Z= 3	4.12
Z=-3	2.91

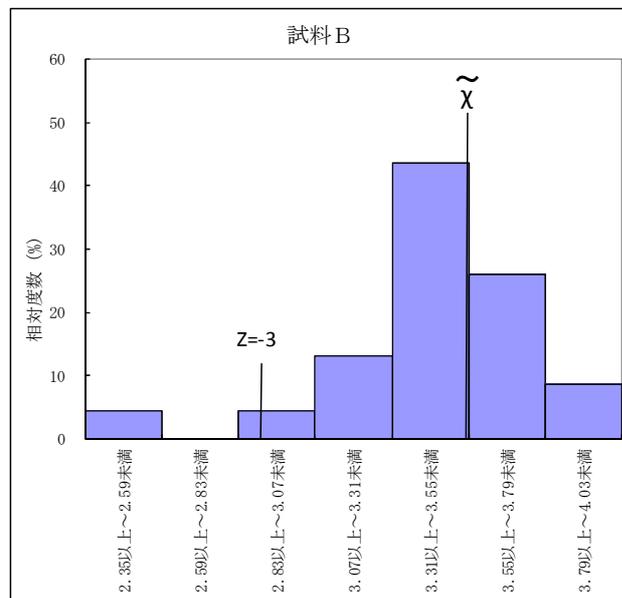


図-5 試料Bの頻度分布 (ほう素)

表-12 ほう素の各Zスコア

No.	試料A	試料B	試験所間	試験所内	No.	試料A	試料B	試験所間	試験所内
1	-0.736	-1.249	-0.995	-0.526	13	-3.115	-3.073	-3.222	1.053
2	0.098	-0.200	0.000	0.000	14	0.000	0.050	0.079	0.921
3	-1.226	-0.949	-1.100	1.579	15	0.589	0.400	0.576	0.263
4	1.006	0.575	0.891	-0.395	16	3.066	2.523	3.012	-0.790
5	0.368	0.375	0.445	0.790	17	0.915	0.582	0.846	-0.132
6	-6.279	-5.796	-6.339	2.369	18	-0.196	-0.600	-0.367	-0.263
7	-1.962	-2.148	-2.122	0.395	19	0.861	-0.377	0.314	-2.514
8	-0.123	0.025	0.000	1.184	20	-0.441	-0.400	-0.393	0.921
9	1.889	1.499	1.847	-0.329	21	-0.294	-0.974	-0.616	-0.987
10	0.662	0.200	0.511	-0.461	22	-0.834	-1.149	-0.995	0.000
11	0.858	0.500	0.773	-0.197	23	0.466	0.000	0.301	-0.461
12	-0.392	0.150	-0.079	2.237		z   = 2 ~ 3		z   > 3	

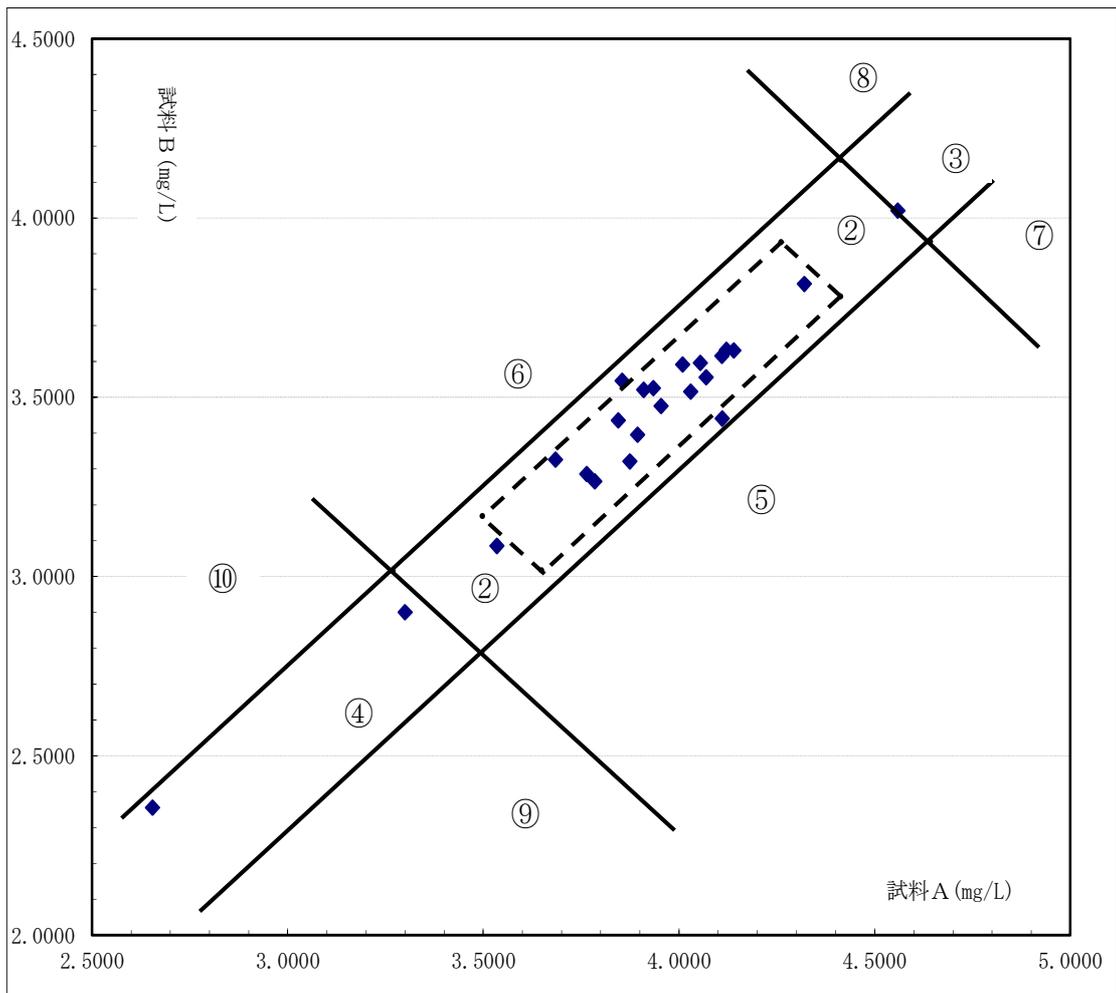


図-6 複合評価図 (ほう素)

表-13 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 $2 <  z_w  < 3$		かたよるか、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のあるが、 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のあるが、 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 (A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑥	$-3 < z_B < 3$	$z_w \geq 3$	
⑦	$z_B \geq 3$	$z_w \leq -3$	大きい方にかたよりのあり、ばらつきも大きい (A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑧	$z_B \geq 3$	$z_w \geq 3$	
⑨	$z_B \leq -3$	$z_w \leq -3$	小さい方にかたよりのあり、ばらつきも大きい (A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑩	$z_B \leq -3$	$z_w \geq 3$	

- (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：日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説

得られた中央値を設計濃度と比較すると、ふっ素については試料 A で-8.9%、試料 B で-7.9%と、低めの値となった。試料 A, B ともに外れ値は無いと判定されたが、ばらつきをみるとかなり大きくなっている。塩濃度の高さが影響しているのかもしれないが、詳細は不明である。また、ほう素については試料 A で-1.6%、試料 B で+0.4%と、試料 A, B ともに中央値はほぼ設計濃度に近い値となり、良好な一致が見られた。また、試料 A, B ともに最小値が外れであると判定されたが、外れ値棄却後のばらつきはそれほど大きくなかった。

複合評価図からは、大部分の機関においてかたより、ばらつきともない又はかたよりか、ばらつきのいずれか、又は両方に疑わしい点があると評価され、残りの機関においてはかたよりがあるか、ばらつきが大きいと評価される。だが、今回の共同実験においては特に問題ない結果と考えられる。複合評価図の位置についても、試験所内評価の軸については参考程度と捉えていただきたい。

以上、ここで挙げた統計量はあくまで規定の Z スコアの手法に当てはめて算出したものなので、数値の評価については値を機械的に運用することなく、各試験所それぞれで統計手法の意味と限界を理解した上で結果を吟味し、分析手法、分析技術の改善に役立てていただけることを願っている。

## 7. その他アンケート結果による値の分布状況

値の報告と共に、アンケートとして詳細な分析条件の情報を回答いただいている。

図-7～図-20 にその内容を示す。

ふっ素の分析では、26 機関中 14 機関（約 54%）が吸光光度法を採用していた。次いで 7 機関（約 27%）がオートアナライザーを、5 機関（約 19%）がイオンクロマトグラフィーを採用していた。オートアナライザーによる分析値は全体の中では比較的高めに分布していたが、調製濃度には近くばらつきも小さい結果であった。オートアナライザーと他法の両方の分析を報告いただいた機関は 2 つに止まり、傾向を示せるほどのデータ数とは言えない為、ここでは特に示していない。オートアナライザーを採用した機関が、もっと多くなると予想していたが、実際には全体の 3 割程度に留まった。

ほう素の分析では 23 機関中 17 機関（約 74%）が ICP 発光分光分析法を採用していた。次いで 4 機関（約 13%）が ICP 質量分析法を、3 機関（約 9%）が吸光光度法を採用していた。ICP 発光分光分析法による分析値は外れ値を除くと中央値に対してほぼプラスマイナス均等に分布していた。全体の約 3/4 の機関が採用し、他の分析法に対して多いので分析法別の相違については述べず、あくまでも傾向としての報告に留めたい。

ふっ素について、蒸留処理の有無について特に傾向は認められなかった。

使用した水の違いによる分布は、ふっ素・ほう素ともほぼ中央値を中心にばらついた結果を示したが、ほう素で RO 水を用いた 1 機関の報告値が低くなっていた。蒸留水、イオン交換水、超純水で特に傾向は認められなかったが、RO 水を使用した報告は棄却値なので水以外の要因もあると考えられるが、データ数が 1 なので判断はできない。

経験年数別による分析値の分布については、ふっ素・ほう素とも、特に傾向は見られなかった。

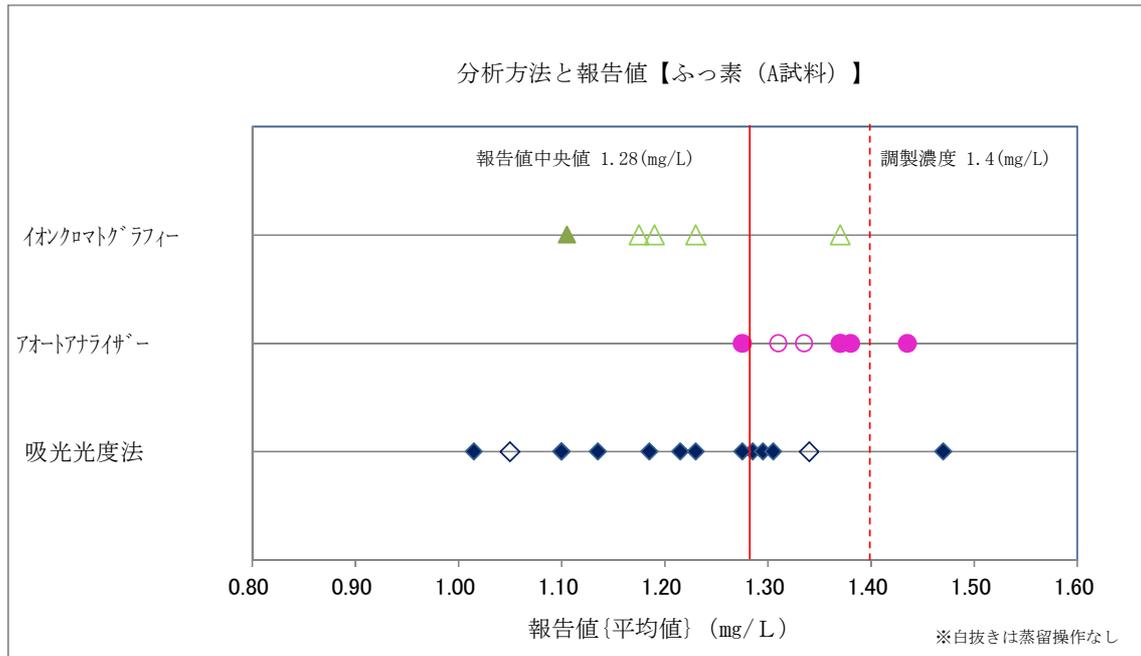


図-7 分析方法別による分布 (ふっ素・試料A)

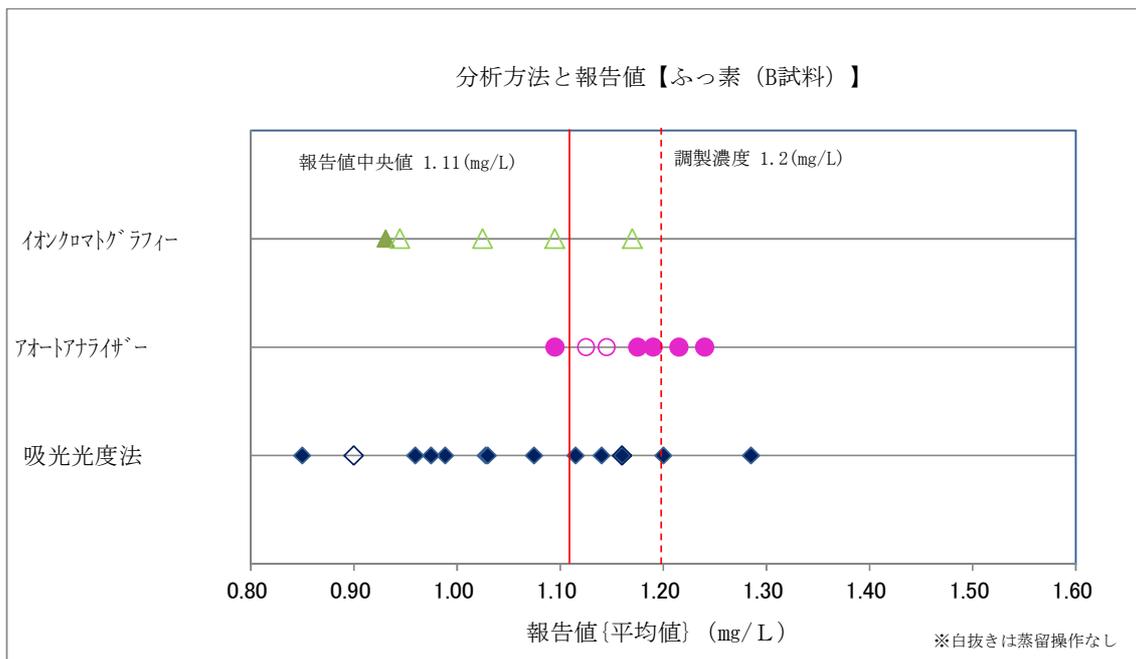


図-8 分析方法別による分布 (ふっ素・試料B)

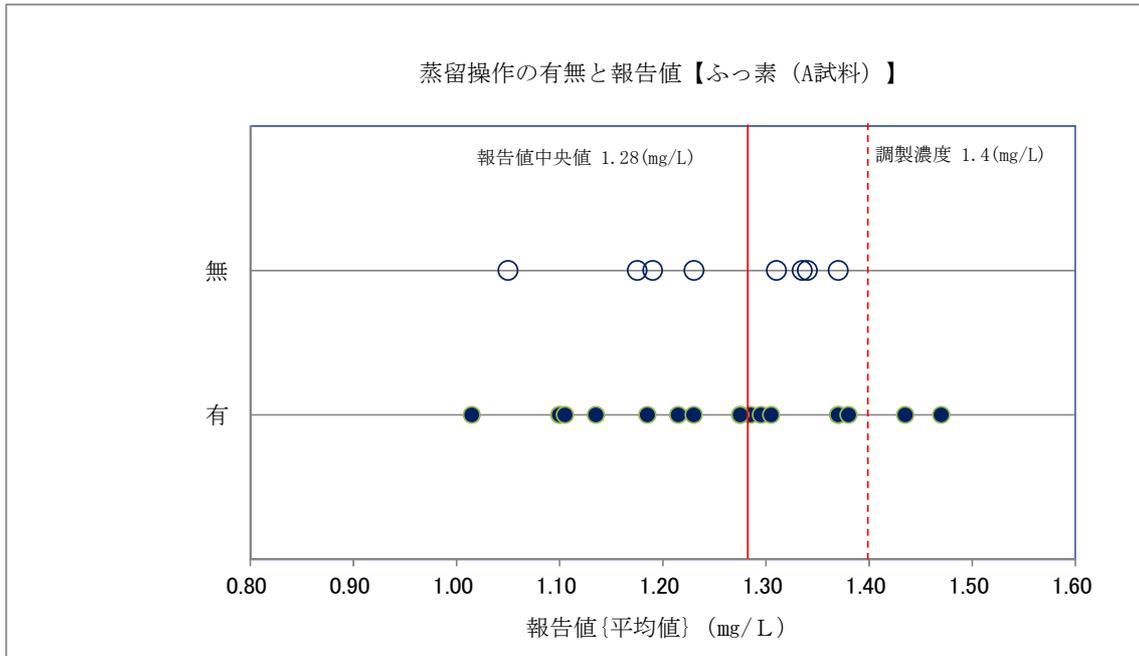


図-9 蒸留操作の有無による分布 (ふっ素・試料A)

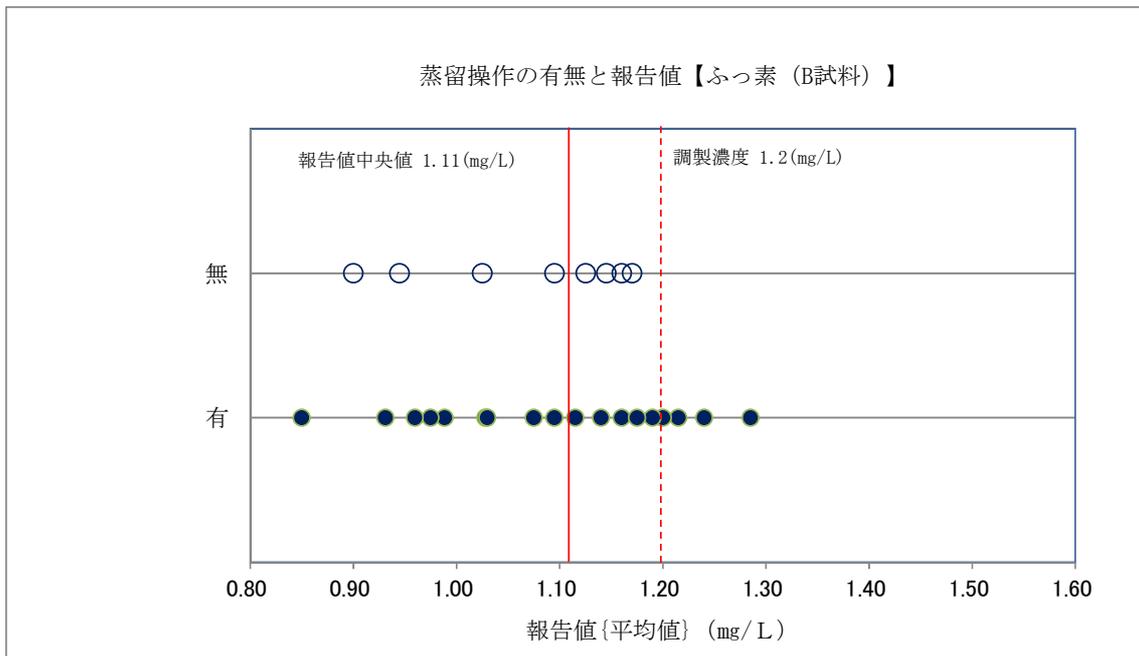


図-10 蒸留操作の有無による分布 (ふっ素・試料B)

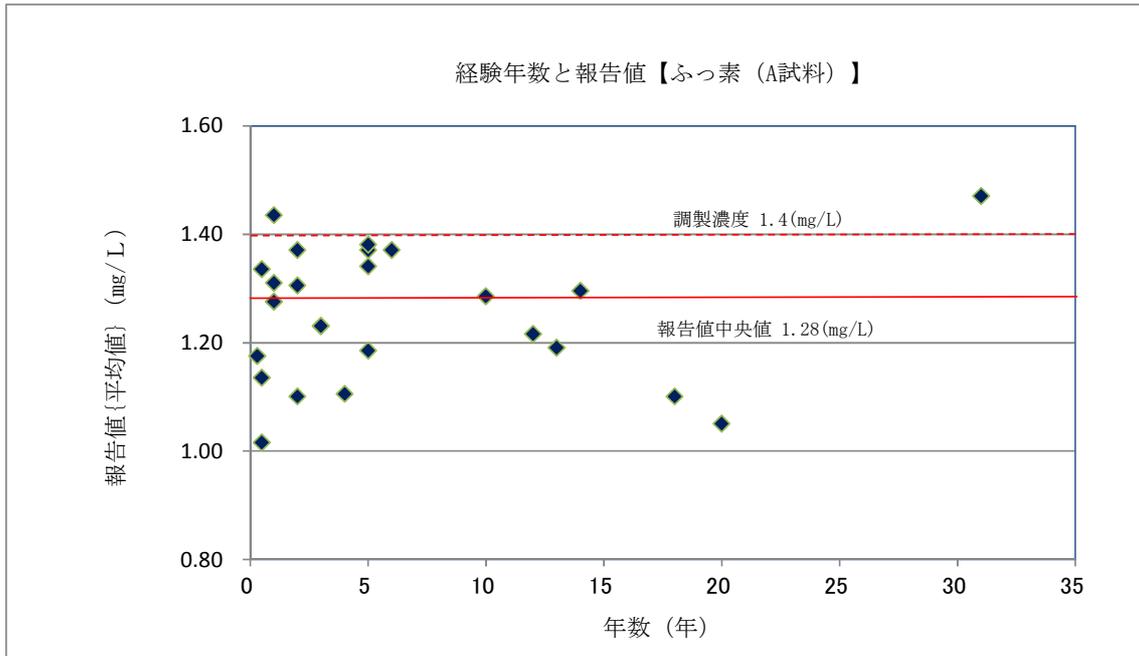


図-11 経験年数別による分布 (ふっ素・試料A)

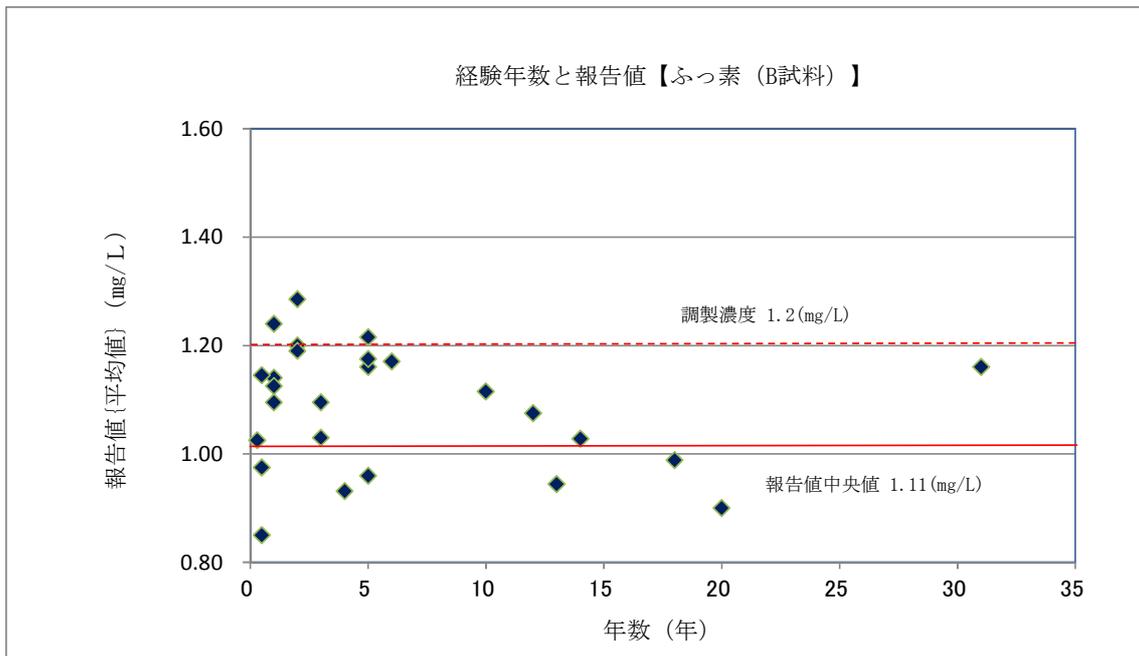


図-12 経験年数別による分布 (ふっ素・試料B)

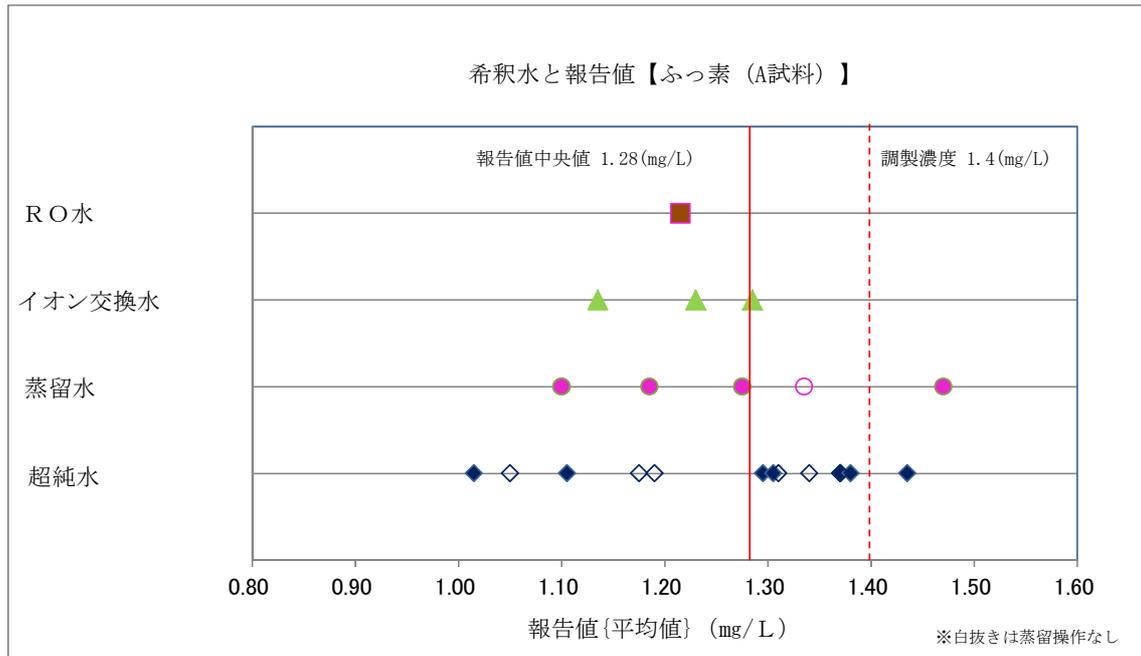


図-13 希积水別の分布 (ふっ素・試料A)

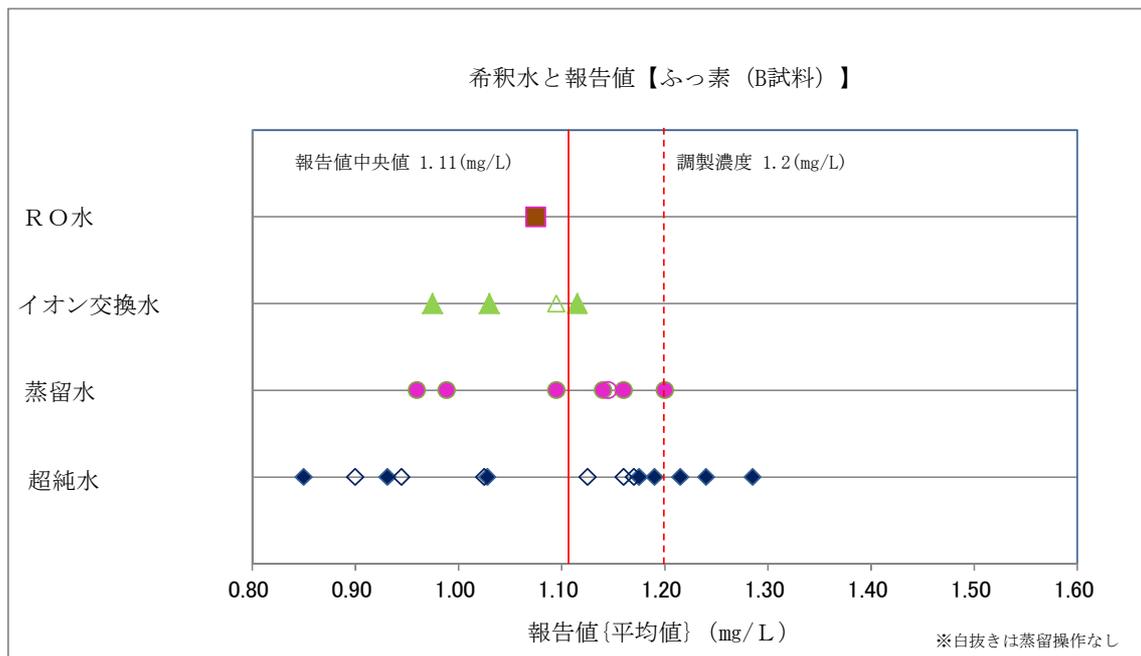


図-14 希积水別の分布 (ふっ素・試料B)

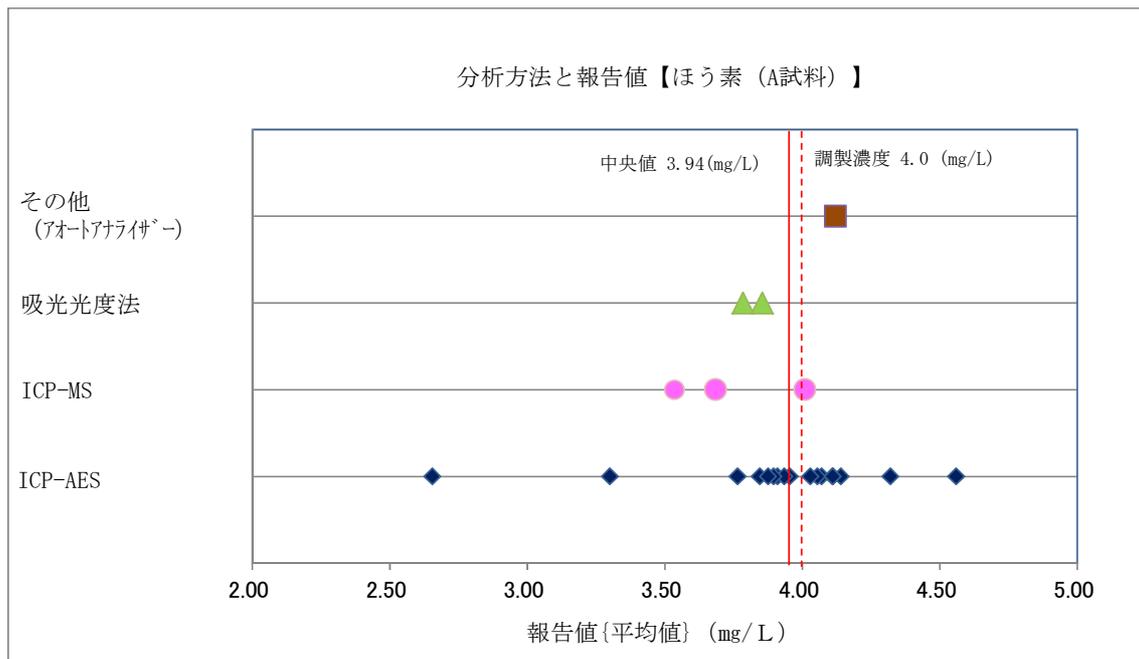


図-15 分析方法別による分布 (ほう素・試料A)

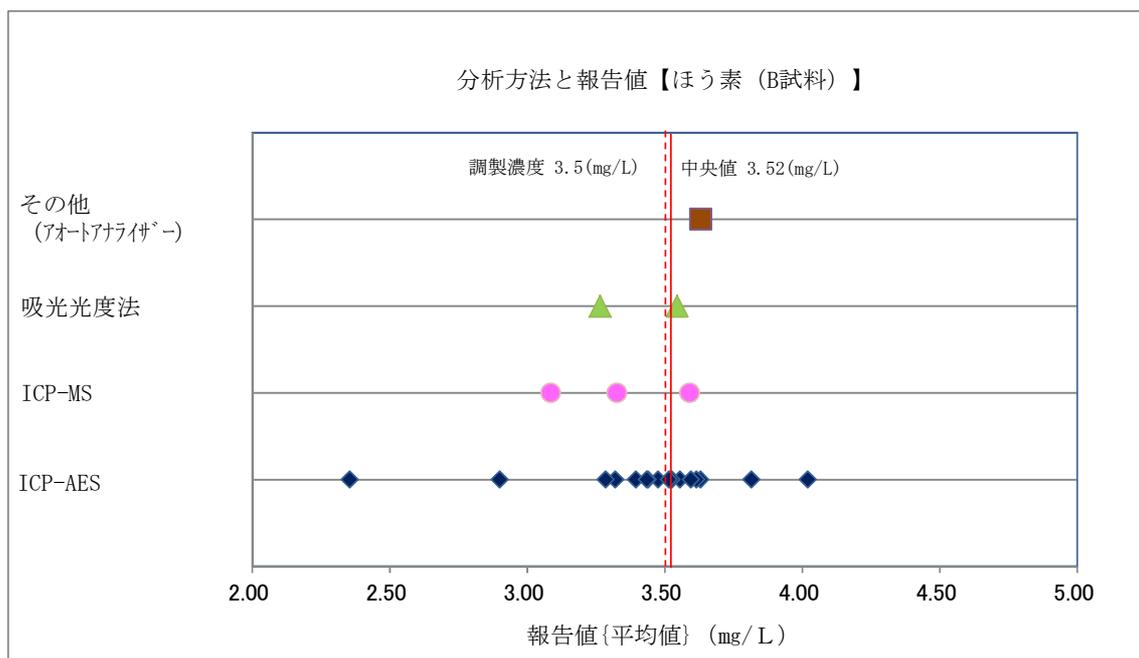


図-16 分析方法別による分布 (ほう素・試料B)



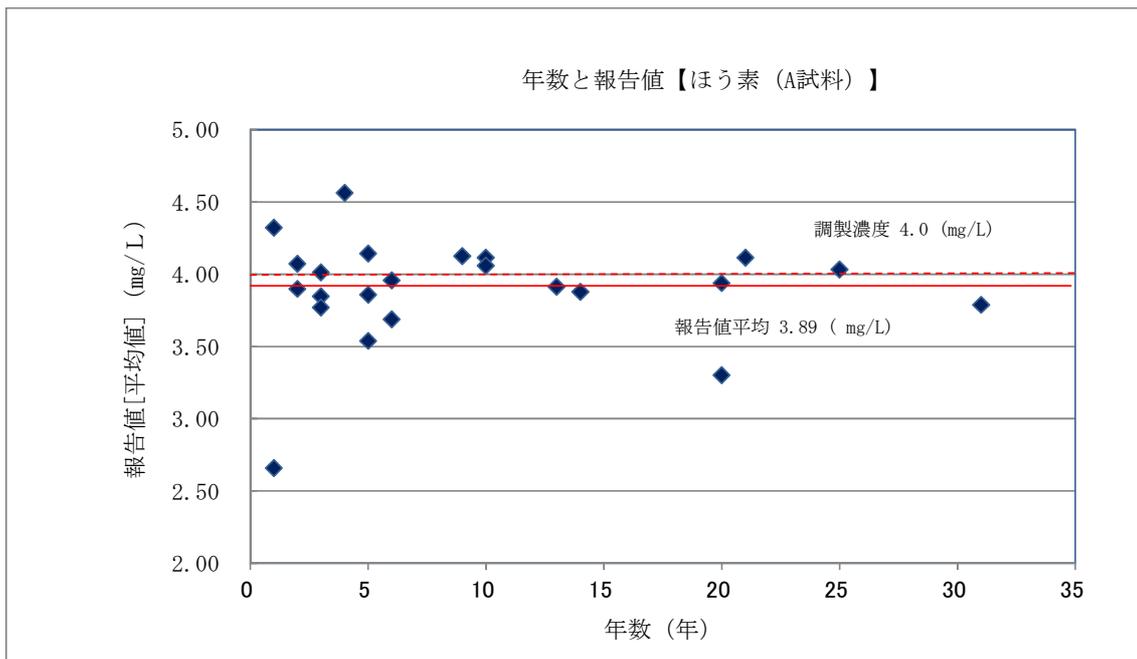


図-19 経験年数による分布 (ほう素・試料A)

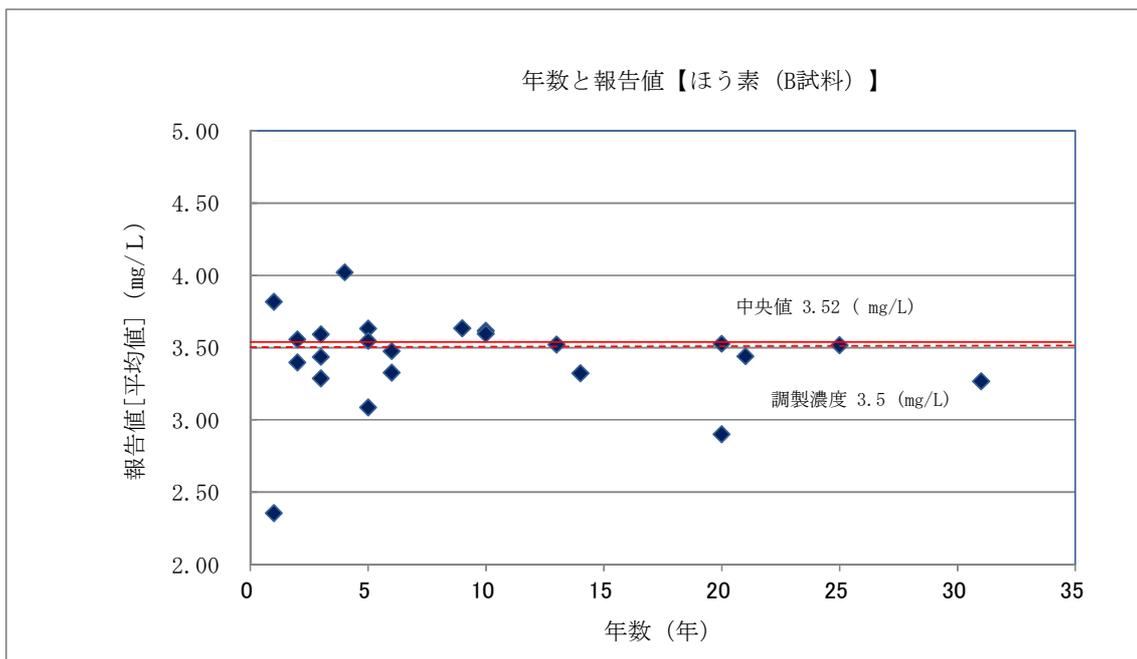


図-20 経験年数による分布 (ほう素・試料B)

## 9. まとめ

今回の共同実験は、JIS K 0102 の改定に伴って新たに採用された流れ分析法について、従来からの方法と比較する事を目的として、ふっ素の分析を念頭に高塩濃度試料について実施した。ふっ素の共同実験例としては、日本環境測定分析協会による技能試験にて定期的に行われており、過去10年間でも7回ほど実施されている（日環-26、37、47、55、57、62、68）。この時のロバストな変動係数は約4～7%であったのに対し、今回の結果は9.4～11.4%とばらつきは大きくなった。また、同協会によるほう素の共同実験例は過去10年間に行われていないが、外れ値棄却後のロバストな変動係数は5.6～5.7%とばらつきはそれほど大きくなかった。なお、ほう素の分析においては、特にICP発光分光分析法にて塩類濃度が高い場合には検量線法が適用できず、標準添加法を適用する事とJISに記載されているが、ICP発光分光分析法を採用した機関の中で標準添加法を採用した機関はわずか2機関であった。これは塩類濃度がそこまで高濃度ではなく、検量線法の適用範囲内であったか、もしくは希釈操作により塩類濃度が下がり、塩類による妨害の影響がみられなかったと考えられる。よって塩類濃度の影響を十分に与えるには設定時にさらに高濃度の塩類を添加することが必要と考えられる。

### 【参考資料】

- 1) 工場排水試験法 JIS K 0102 : 2013 (平成25年9月20日改正) 一般財団法人日本規格協会, ISO/IEC17043 (JIS Q 17043)に基づく技能試験結果の解説(改訂版),
- 2) 社団法人 日本環境測定分析協会 HP  
[https://prc.jemca.or.jp/other\\_pdf/explanation.pdf](https://prc.jemca.or.jp/other_pdf/explanation.pdf)
- 3) 藤森利美, 分析技術者のための統計的方法 第2版・改訂増補, 2008, 日本環境測定分析協会

(以上)