

8. 測定データのまとめ方

精度管理目標値は調査目的によって異なる。DQO値（管理目標値）はプログラムで要求される望ましい正確さ及び精度を与えるものである。陸水モニタリングの主たる目的は、陸水水質の経年変化の把握及び水質変動モデルの検証であると考えられる。これらの目的のためにはDQO値は湿性沈着モニタリングにおけるものと同じ値が準用されることが望まれる。この目標値を達成するため、「10. QA/QC活動の実施」に述べるQA/QC活動を行う必要がある。試料採取及び分析担当機関は、このDQO値を達成するように努力することが期待される。

8.1 有効試料の判定

個々の測定値は、次に述べる検出下限、定量下限値、標準参照試料の測定、繰り返し測定、平均値比率測定などのDQO値、およびイオンバランス（ R_1 ）、ECの計算値と測定値の比較（ R_2 ）などの基準によりチェックを行い、必要であれば再度分析を行って測定値を再確認する。なお、各イオンの濃度やその標準偏差が、今までに測定した実績値から大きく外れている場合は、その原因を調べる必要がある。

1) 検出下限、定量下限値の基準

陸水中のイオン種の濃度測定に用いる測定方法（イオンクロマトグラフ法、吸光光度法、原子吸光光度法）に関し、検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の標準溶液について、所定の操作により5回以上繰り返し測定を行い、そのときの標準偏差（ s ）を算出し、次式のようにその3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とする。（ s の単位はそれぞれの測定成分の濃度の単位とする）

$$\text{検出下限値} = 3s$$

$$\text{定量下限値} = 10s$$

定量下限値は、使用する測定機器や条件によって異なるため、機器の分析条件を設定および変更した場合等には、必要に応じて測定し、得られた定量下限値が表-8.1のDQO値（管理目標値）以下であることを確認する。

表 - 8 . 1 測定成分における検出下限値，定量下限値のDQO値（管理目標値）

項目	検出下限値		定量下限値	
	μ mol/L	mg/L	μ mol/L	mg/L
SO ₄ ²⁻	0.3	0.03	1.0	0.10
NO ₃ ⁻	0.5	0.03	1.5	0.10
Cl ⁻	0.5	0.02	1.5	0.05
NH ₄ ⁺	0.8	0.01	3.0	0.05
Na ⁺	0.3	0.01	1.0	0.03
K ⁺	0.3	0.01	1.0	0.04
Ca ²⁺	0.2	0.01	0.6	0.03
Mg ²⁺	0.3	0.01	1.0	0.03
NO ₂ ⁻	0.3	0.01	-	-
PO ₄ ³⁻	0.2	0.01	-	-
pH	RMによる繰り返し測定値が ±0.05 以内で一致すること。			
EC	電気伝導率 0.15mS/m(1.5 μS/cm)未満の純水について繰り返し測定された値が ±0.02mS/m(0.2 μS/cm)以内で一致すること。			

RM：模擬陸水として調整した標準参照試料（ワーキングスタンダード）

注）記載のない項目についての管理目標値は特に指定しない。

2) 正確さおよび精度の確認と管理基準

検量線を作成する毎に、標準参照試料を同時に測定する。次に試料採取および分析における変動を評価するために、採取した2試料を、それぞれ3回繰り返し測定を行い、それぞれの基準を満足しているか確認する。基準を超える場合は、その原因を取り除き再度測定を行う。

標準参照試料の測定基準

下記計算式により、標準参照試料の保証値と測定値の差A(%)が、表 - 8 . 2の正確さのDQO値（管理目標値）内であることを確認する。

$$A(\%) = (\text{保証値} - \text{分析値}) / \text{保証値} \times 100$$

繰り返し測定基準

下記計算式により、試料1、試料2それぞれ3回の繰り返し測定値の変動係数B(%)が、表-8.2の精度のDQO値(管理目標値)内であることを確認する。

$$B(\%) = (\text{繰り返し測定の標準偏差}) / (\text{繰り返し測定の平均値}) \times 100$$

表-8.2 陸水モニタリングにおけるDQO値(管理目標値)

分析の正確さ及び精度(単位: %)

正確さ	精度
± 15	± 15

平均値比率基準

下記計算式により、試料1, 試料2それぞれ3回の繰り返し測定値の平均値比率Cが0.85~1.15内であることを確認する。

$$\text{平均値比率} = (\text{試料1の平均値}) / (\text{試料2の平均値})$$

3) イオンバランス R_1 の基準

電気的中性の原理により、陸水中の陰イオン当量濃度の合計は、陽イオン当量濃度の合計と等しく、両者の比が1である必要がある。

イオンバランスは、以下の式にしたがって計算する。

各陰イオンの濃度C(μeq/L)及びアルカリ度(ALK: μeq/L)から、それらの当量濃度(μeq/L)の総和(A)を算出する。アルカリ度は、炭酸水素イオン(HCO₃⁻)濃度に相当するものとする。

$$A(\mu\text{eq/L}) = C(\text{SO}_4^{2-}) + C(\text{NO}_3^-) + C(\text{Cl}^-) + (\text{ALK})$$

同様に各陽イオンについて、次式によりその当量濃度(μeq/L)の総和(C)を算出する。

$$C(\mu\text{eq/L}) = 10^{(6-\text{pH})} + C(\text{NH}_4^+) + C(\text{Na}^+) + C(\text{K}^+) + C(\text{Ca}^{2+}) + C(\text{Mg}^{2+})$$

次式によりイオンバランス(R_1)を計算する。

$$R_1 = 100 \times (C - A) / (C + A)$$

で得られた R_1 を表-8.3の基準値と比較する。基準が満たされない場合には、再分析や標準試料での確認、検量線の検討などの適切な対応が必要である。

イオンの濃度が(mg/L)表示のときは次式により当量濃度(μeq/L)に変換する。

$$\mu \text{ eq/L} = (\text{mg/L}) \times (1000 / \text{グラム当量})$$

したがって陰イオン、陽イオンの当量濃度の総和は以下のようになる。

$$A (\mu \text{ eq/L}) = \{ C(\text{SO}_4^{2-}) / 48.03 + C(\text{NO}_3^-) / 62.01 + C(\text{Cl}^-) / 35.45 \} \times 1000 + (\text{ALK})$$

$$C (\mu \text{ eq/L}) = 10^{(6 - \text{pH})} + \{ C(\text{NH}_4^+) / 18.04 + C(\text{Na}^+) / 22.99 + C(\text{K}^+) / 39.10 + C(\text{Ca}^{2+}) / 20.04 + C(\text{Mg}^{2+}) / 12.16 \} \times 1000$$

ここでCはかっこ内のイオン濃度 (mg/L)、それぞれの定数はグラム当量を示す。

表 - 8 . 3 異なる濃度範囲において R₁ に関して必要とされる基準

(C+A) (μ eq/L)	R ₁
< 50	± 30
50 ~ 100	± 15
> 100	± 8

4) E C の計算値と測定値の比較 R₂ の基準

希薄な溶液(例えば 10⁻³mol/L 未満)では、個々のイオンのモル濃度と(無限大希釈における)モルイオン導電率または当量イオン導電率から、全体の E C (または比伝導率:)を以下の ~ にしたがって計算する。得られた R₂ を基準値と比較する。基準が満たされない場合には、再分析や標準試料での確認、検量線の検討など適切な対応が必要である。または結果が基準を満たされなかったことを示すフラッグを記入する。

各イオンの当量イオン濃度(μeq/L)に当量イオン導電率を乗じて全体の E C (または比導電率)の計算値(calc)を算出する。すなわち、

$$\text{calc} (\mu \text{ S/cm})$$

$$= \{ 349.7 \times 10^{(6 - \text{pH})} + 80.0 \times C(\text{SO}_4^{2-}) + 71.5 \times C(\text{NO}_3^-) + 76.3 \times C(\text{Cl}^-) + 73.5 \times C(\text{NH}_4^+) + 50.1 \times C(\text{Na}^+) + 73.5 \times C(\text{K}^+) + 59.8 \times C(\text{Ca}^{2+}) + 53.3 \times C(\text{Mg}^{2+}) + 44.5 (\text{ALK}) \} / 1000$$

ここでCは()内のイオンの当量イオン濃度(μeq/L) それぞれの定数は無限大希釈における 25 での当量イオン導電率(表 - 8 . 4 参照)である。

アルカリ度 (ALK : $\mu\text{eq/L}$) は、炭酸水素イオン (HCO_3^-) 濃度に相当するものとする。

S 単位には $\text{calc (mS/m)} = \text{calc } (\mu\text{S/cm}) \times 1/10$ で換算する。
次式により比導電率の計算値と陸水試料の測定値 (meas) との比 (R_2) を計算する。

$$R_2 = 100 \times (\text{calc} - \text{meas}) / (\text{calc} + \text{meas})$$

で得られた R_2 を表 - 8.5 の基準値と比較する。 R_2 がこの範囲にあるものは、そのまま次のデータの評価を行うが、基準が満たされない場合には、再分析や標準試料での確認、検量線の検討などの適切な対応が必要である。

表 - 8.4 陽イオンと陰イオンのグラム当量 (eq-wt) と当量イオン導電率 (25)

陽イオン	グラム当量	当量イオン導電率 ($\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{eq}$)	陰イオン	グラム当量	当量イオン導電率 ($\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{eq}$)
H^+	1.008	349.7	Cl^-	35.45	76.3
NH_4^+	18.04	73.5	NO_3^-	62.01	71.5
Na^+	22.99	50.1	SO_4^{2-}	48.03	80.0
K^+	39.10	73.5	HCO_3^-	61.02	44.5
Ca^{2+}	20.04	59.8	HCOO^-	45.0	54.6
Mg^{2+}	12.16	53.3	CH_3COO^-	59.1	40.9
			F^-	19.00	55.5
			Br^-	79.90	78.1
			NO_2^-	46.01	71.8
			PO_4^{3-}	31.66	69.0

出典：化学便覧、p. -460、第3版、1984、丸善（東京）

表 - 8.5 異なる EC (測定値) 範囲において R_2 に関して必要とされる基準

meas, mS / m	R_2
< 0.5	± 20
0.5 ~ 3	± 13
> 3	± 9

8.2 数値の丸め方

数値の丸め方は、JIS Z 8401 (数値の丸め方) に従う。

- 1) $(n + 1)$ 桁目以下の数値が、 n 桁目の 1 単位の $1 / 2$ 未満の場合は切り捨てる。
- 2) $(n + 1)$ 桁目以下の数値が、 n 桁目の 1 単位の $1 / 2$ を超える場合には、 n 桁目を 1 単位だけ増す。
- 3) $(n + 1)$ 桁目の数値が、 n 桁目の 1 単位の $1 / 2$ であったことが分かっているかまたは $(n + 1)$ 桁目以下の数値が切り捨てたものか切り上げたものか分からない場合には、以下の a) 又は b) のようにする。
 - a) n 桁目の数値が 0, 2, 4, 6, 8 ならば、切り捨てる
 - b) n 桁目の数値が 1, 3, 5, 7, 9 ならば、 n 桁目を 1 単位だけ増す。
- 4) $(n + 1)$ 桁目以下の数値が切り捨てたものか、切り上げたものであることが分かっている場合には、1) 又は 2) の方法によらなければならない。

例)

- 1.2344 を有効数字 3 桁に丸めれば、1) の方法により 1.23 となる。
- 1.2501 を有効数字 2 桁に丸めれば、1) の方法により 1.3 となる。
- 1.450 (この数値は有効数字 3 桁目が正しく、有効数字 2 桁目の 1 単位の $1/2$ であることがわかっているか、又は切り上げたものか、わからないとする) を有効数字 2 桁に丸めれば、3) a) の方法により 1.4 となる。
- 0.0955 (この数値は有効数字 3 桁目が正しく 5 であることがわかっているか、又は切り捨てたものか切り上げたものか、わからないものとする) を有効数字 2 桁に丸めれば、3) b) の方法により 0.096 となる。
- 2.35 (この数値は 2.347 を切り上げたものであるとわかっているものとする) を有効数字 2 桁に丸めれば、1) の方法により 2.3 となる。
- 2.45 (この数値は 2.452 を切り捨てたものであることがわかっているものとする) を有効数字 2 桁に丸めれば、2) の方法により 2.5 となる。

8.3 異常値，欠測値の取扱い

繰り返し測定の結果が大きく異なる場合、イオンバランスやE Cの測定値と計算値の比が基準から大きく外れる場合は、測定値の信頼性に問題があるため再測定を行う。再測定しても外れる場合は、測定分析結果表に下記に示すフラグをたてる。明らかに試料に汚染が認められる場合には欠測扱いとする。

このような問題が起こると、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく、異常値や欠測値が多くなると調査結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行って、異常値や欠測値を出さないように注意する必要がある。また、異常値や欠測値が出た場合には、出た経緯を十分に検討し、記録に残して以後の再発防止に役立てることが重要である。

フラグの書式

999：欠測（原因不明を含む）

899：測定不可

783：試料液不足

782：希釈後測定

781：検出下限未満

701：測定精度不良（定量下限未満）

699：機器不調

599：試料汚染

478：イオンバランス R1 が基準値を超えた

477：E Cの計算値と測定値の比較 R2 が基準値を超えた