

第5節 測定結果の取り扱い

1 測定値の有効性の検討

1.1 イオンバランス(R_1)の算出

(1) 第4節で得られた各陰イオンの濃度 C ($\mu\text{mol/L}$)からその当量濃度($\mu\text{eq/L}$)の和(A)を算出する(注1)。

$$A(\mu\text{eq/L}) = \sum n C_{A_i}(\mu\text{mol/L}) = 2C(\text{SO}_4^{2-}) + C(\text{NO}_3^-) + C(\text{Cl}^-)$$

n, C_{A_i} : i 種の陰イオンのイオンの価数および濃度($\mu\text{mol/L}$)

(2) 同様に各陽イオンについて、次式によりその当量濃度($\mu\text{eq/L}$)の和(C)を算出する。

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

n, C_{C_i} : i 種の陽イオンのイオンの価数および濃度($\mu\text{mol/L}$)

(3) 次式によりイオンバランス(R_1)を計算する。

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

(4) (3)で得られた R_1 を表Ⅱ-4の基準値と比較する。 R_1 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。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(注2)。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データベースに記入する。

表Ⅱ-4 R_1 に関して必要とされる基準

$(C+A)/\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$	R_1
< 50	± 30
50~100	± 15
> 100	± 8

1.2 電気伝導率の計算値と測定値の比較(R_2)

(1) 各イオンのモル濃度にイオンの価数と当量イオン導電率を乗じて全体の電気伝導率の計算値(Λ_{calc})を算出する。すなわち、

$$\Lambda_{\text{calc}}(\mu\text{S/cm}) = 349.7 \times 10^{3-\text{pH}} + \{80.0 \times 2C(\text{SO}_4^{2-}) + 71.5 C(\text{NO}_3^-) + 76.3 C(\text{Cl}^-) \\ + 73.5 C(\text{NH}_4^+) + 50.1 C(\text{Na}^+) + 73.5 \times C(\text{K}^+) + 59.8 \times 2C(\text{Ca}^{2+}) \\ + 53.3 \times 2C(\text{Mg}^{2+})\} / 1000$$

ここで C はかっこ内のイオンのモル濃度($\mu\text{mol/L}$)、それぞれの定数は無限大希釈における 25°C での当量イオン導電率(表Ⅱ-5参照)である。

なお、 SI 単位には $\Lambda_{\text{calc}}(\text{mS/m}) = \Lambda_{\text{calc}}(\mu\text{S/cm}) \times 1/10$ で換算する。

(2) 次式により比伝導率の計算値と降水試料の測定値(Λ_{meas})との比(R_2)を計算する。

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

(3) (2)で得られた R_2 を表Ⅱ-6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。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（注2）。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データベースに記入する。

表Ⅱ-5 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 $\lambda/S \cdot \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$	陰イオン	グラム当量	当量イオン導電率 $\lambda/S \cdot \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$
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 ₃ COO ⁻	59.1	40.9
			F ⁻	19.00	55.5
			Br ⁻	79.904	78.1
			NO ₂ ⁻	46.01	71.8
			PO ₄ ³⁻	26.324	69.0

出典：化学便覧，p.Ⅱ-460，第3版，1984，丸善（東京）

表Ⅱ-6 R₂に関して必要とされる基準

$\Lambda_{\text{meas}}/\text{m S m}^{-1}$	R ₂
< 0.5 (< 5)	± 20
0.5 ~ 3 (5 ~ 30)	± 13
> 3 (> 30)	± 9

()内は $\mu \text{ S cm}^{-1}$

(注1) イオンの濃度が(mg/L)表示のときは次式によりモル濃度($\mu \text{ mol/L}$)に変換する。

$$\mu \text{ mol/L} = \text{mg/L} \times (1000/\text{モル数})$$

(注2) pHが6より大きく、R₁が著しく0より大きい場合は、炭酸水素イオン(HCO₃⁻)濃度の評価を行い、炭酸水素イオンの寄与を含めてR₁とR₂を計算する。ぎ酸、酢酸、または両者が測定される場合には、R₁とR₂の評価にHCOO⁻およびCH₃COO⁻を考慮する。これらの弱酸の濃度($\mu \text{ eq/L}$)は、解離定数K_aとpHから、以下のように計算される。

$$[\text{HCO}_3^-] = P_{\text{co,Hco}} K_{a1} / [\text{H}^+] = (360 \times 10^{-6}) (3.4 \times 10^{-2}) \times 10^{\text{pH} - 6.3578} \\ = 1.24 \times 10^{\text{pH} - 5.35}$$

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{HCOOH}] K_a / [\text{H}^+] = [\text{HCOOH}] \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} = [\text{HCOOH}] \times 10^{\text{pH} - 3.55}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]K_a / [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}] \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} = [\text{CH}_3\text{COOH}] \times 10^{\text{pH} - 4.56}$$

空気中の二酸化炭素濃度は360 ppmであると仮定する。pKaで表した炭酸、ぎ酸、酢酸の解離定数は、それぞれ、6.35、3.55、4.56である。

調査地点によっては、フッ化物イオン(F⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、亜硝酸イオン(NO₂⁻)が、主要な陰イオンに比してかなりの寄与を与える。その場合にはそれらのイオン種を測定するなどしてR₁とR₂の計算にこれらの陰イオンを含める必要がある。

2 フラッグの付与

測定値にはデータの精度を付与したものであることが望ましく、この役割を果たすものがフラッグである。報告書式としては、試料捕集の状況、降水量、分析終了日、成分濃度及びそれらに付与されるフラッグからなる。次の項目が書式に含まれるべきである。書式例を次に示す。

- *試料捕集情報（地点名、試料捕集装置名、捕集器の直径、試料捕集担当機関名、担当者、試料捕集開始日時、終了日時）
- *試料分析機関情報（試料分析担当機関名、分析者、報告者）
- *試料毎の情報（試料番号、試料捕集開始日時、同終了日時、分析開始日時、同終了日時）
- * SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 濃度

[単位: μ mol/l, 形式: #####, 例 121.2]

フラッグ:

- 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 検出下限界未満
- 701 測定精度不良
- 699 機器不調
- 599 試料汚染

- * NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 濃度

[単位: μ mol/l, 形式: #####, 例 121.2]

フラッグ:

- 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 検出下限界未満
- 701 測定精度不良

699 機器不調

599 試料汚染

*電気伝導率

[単位: mS/m, 形式: ##.##, 例 3.25]

フラッグ:

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 検出下限界未満

701 測定精度不良

699 機器不調

599 試料汚染

*pH

[Unit: pH unit, 形式: ##.##, 例 4.25]

フラッグ:

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 検出下限界未満

701 測定精度不良

699 機器不調

599 試料汚染

*R: イオンバランスチェック

[単位: %, 様式: #####, 例 103.0]

フラッグ:

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 検出下限界未満

701 測定精度不良

699 機器不調

599 試料汚染

478 イオンバランスが許容範囲を超えた。

***R:** 電気伝導率チェック

[単位: %, 形式: ####.#, 例 93.1]

フラッグ:

- 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 検出下限界未満
- 701 測定精度不良
- 699 機器不調
- 599 試料汚染
- 477 測定電気伝導率と推定電気伝導率の比が許容範囲を超えた。

*** 試料液量**

[単位: g, 形式: #####.#, 例 302.0]

フラッグ:

- 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
- 701 測定精度不良
- 699 機器不調

*** 降水量 (降水量計による測定値)**

[単位: mm, 形式: ####.#, 例 32.5]

フラッグ:

- 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
- 701 測定精度不良
- 699 機器不調

3. 測定データの評価

3.1 有効データの判定

個々の測定値は、1.1、1.2の R_1 、 R_2 等によりイオンバランスのチェック等を受け、必要ならば再分析等を行って確認されている。しかし、一定期間のイオンの濃度の測定値分布を見ると各イオンの濃度が分布から大きく外れていたり、その時の標準偏差(σ)に対して、測定値が 3σ ないし 4σ 以上のものについてその原因を調べる必要がある。

3.2 測定期間の完全度の評価

一般にデータの完全度は、一定期間の降水量の総量の内、有効な試料量（有効な分析値を得られた降水量）の割合によって評価する。

完全度は、一定期間（年、季節）中の降水量の内、有効試料と判断されたものの降水量（ $\sum V_i$ ）を求め、下記の式によりその期間の総雨量（ V ）で除して算出する。

$$\text{完全度}(\%) = \{(\sum V_i)/V\} \times 100(\%)$$

データの完全度の目標値は、対象期間が年か季節かで異なるが、本手引き書ではDQ0から80%以上とする。