

平成24年度精度管理結果報告書

(ふっ素及びほう素)

平成25年1月

一般社団法人 静岡県計量協会

環境計量証明部会 技術グループ第I委員会

1. 実施年月

平成25年1月

2. 参加事業所数

ふっ素 21事業所

ほう素 24事業所

3. 配布試料

産業廃棄物処分場の排水を使用し、試料Aの方が薄くなるように希釈調整した。

濃度はふっ素が2～3ppm程度

ほう素は7～8ppm程度

4. 分析方法

分析方法は下記の分析方法から各事業所が選択して実施した。

ふっ素	事業所数	ほう素	事業所数
JIS K 0102 34.1	18	JIS K 0102 47.1	0
JIS K 0102 34.2	1	JIS K 0102 47.2	2
JIS K 0102 34.1C及び告示付表6	2	JIS K 0102 47.3	18
		JIS K 0102 47.4	4
参加事業所数	21	参加事業所数	24

5. 分析結果

	ふっ素		ほう素	
	試料A	試料B	試料A	試料B
報告数	21	21	24	24
最大値(mg/L)	2.88	3.44	7.51	9.27
最小値(mg/L)	1.85	2.30	5.98	7.36
変動係数(%)	11.9%	8.8%	4.6%	4.9%
中央値(mg/L)	2.36	2.88	7.05	8.52

6. 評価結果

(1) 報告値の解析方法

各事業所の報告値から Z スコアを算出した。この方法は、ISO/IEC ガイド 43-1(JIS Q 0043-1)付属書 A に記載されている統計手法である。Z スコアの算出にはメジアン及び正規四分位法(ロバスト法)を用いた。

(2) 判定基準

Z スコアの判定基準は、ISO/IEC ガイド 43-1 に従い下記の通りとした。

$ Z \leq 2$	満足
$2 < Z < 3$	疑わしい
$3 \leq Z $	不満足

(3) Z スコアによる評価結果の概要

☆ ふっ素

Zスコアの範囲	試料A	試料B	試験所間	試験所内
$ Z \leq 2$	21	18	20	20
$2 < Z < 3$	0	3	1	1
$3 \leq Z $	0	0	0	0

☆ ほう素

Zスコアの範囲	試料A	試料B	試験所間	試験所内
$ Z \leq 2$	22	22	22	23
$2 < Z < 3$	1	2	1	1
$3 \leq Z $	1	0	1	0

① 試料、試験所間、または試験所内の Z スコアについての単純評価

試料と試験所間の Z スコアに関しては、

$3 \leq Z$ の場合は大きい方に偏っている。

$Z \leq -3$ の場合は小さい方に偏っている。

また、試験所内の Z スコアに関しては、

$3 \leq |Z|$ の場合はばらつきが大きい。

(4) 各事業所報告値の統計解析結果について

① ふっ素の分析方法は JIS K 0102-34.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン 吸光光度法が 18 事業所、34.2 イオン電極法が 2 事業所、付表 6 イオンクロマトグラフ法が 1 事業所であった。平成 17 年度にもふっ素の精度管理を実施したがその時はランタン-アリザリンコンプレキソン 吸光光度法が 13 事業所、イオン電極法が 1 事業所、付表 6 イオンクロマトグラフ法が 14 事業所であった。

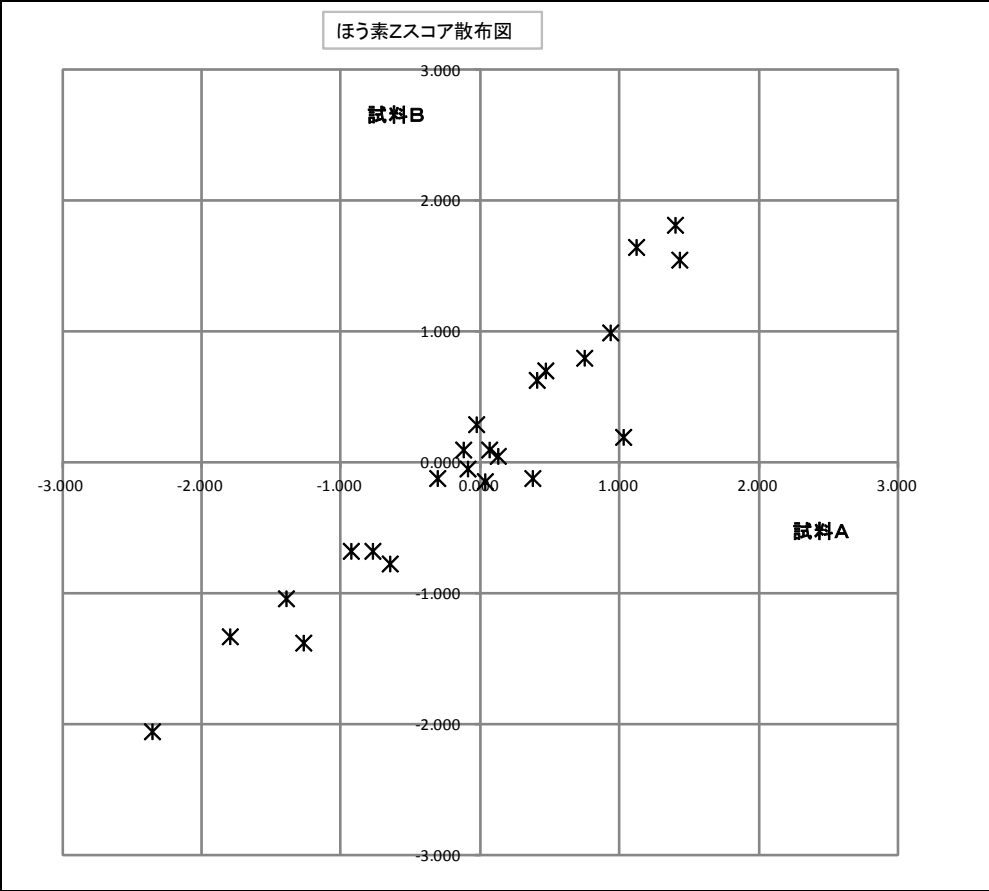
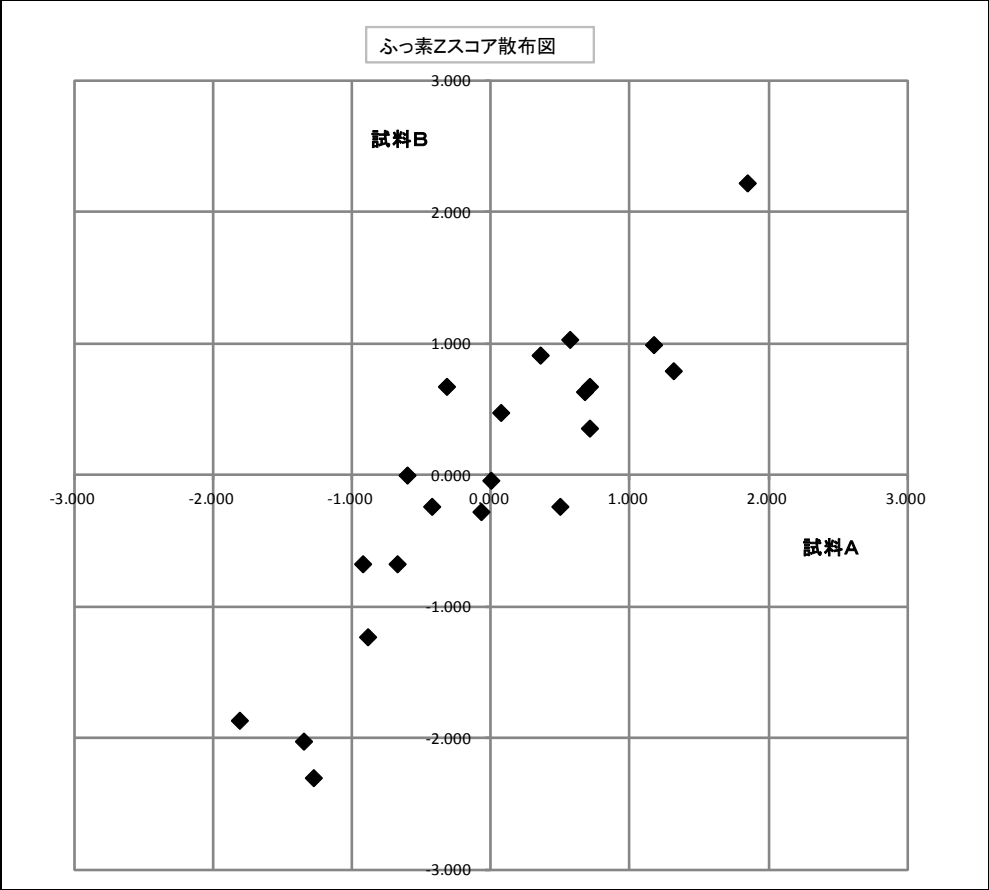
- ② ほう素の分析方法は JIS K 0102 47.2 アゾメチンH吸光光度法が2社、47.3 ICP 発光分析法が18社、47.4 ICP 質量分析法が4社であった。
- ③ 中央値はふっ素が試料A：2.36 mg/L、試料B：2.88 mg/Lであり、ほう素は試料A：7.05 mg/L、試料B：8.52 mg/Lであった。
- ④ 変動係数は、ふっ素が試料A：11.9%、試料B：8.8%であり、ほう素は試料A：4.6%、試料B：4.9%であり、ふっ素でバラツキがみられた。
- ⑤ 正規四分位数範囲は、ふっ素が試料A：0.282、試料B：0.252であり、ほう素は試料A：0.322、試料B：0.413であり、良好な値であった。
- ⑥ Zスコアによる判定ではふっ素は試料Aで21事業所すべてで「満足」、試料Bで18事業所が「満足」、3事業所が「疑わしい」という結果であった。ほう素は試料Aで22事業所が「満足」、1事業所が「疑わしい」、1事業所が「不満足」であり、試料Bでは22事業所が「満足」、2事業所が「疑わしい」という結果であった。
- ⑦ ふっ素についてバラツキがでた原因として、濃縮があげられる。今回の試料は廃棄物処分場の排水であり、カルシウムが多く入っている。カルシウムはふっ素と結合すると、水への溶解度が非常に低い化合物を作ることが分かっている。濃縮操作をした際、ビーカーの器壁にざらざらした物質が付着することがあり、この物質がカルシウムとふっ素の化合物であると推定された。事業所により濃縮を行った事業所と濃縮を行わなかった事業所があり、結果濃縮を行った事業所が低値になったと考えられる。この物質を生成させないために濃縮時10%のEDTA溶液を10mL添加すると妨害が除去できるとの文献があった。
- ⑧ ほう素は、バラツキも少なく概ね良好な値が得られた。ほう素については、希釈率の高いものからの算出濃度が、希釈率の低いものからの算出濃度より高い結果となることがある。また妨害物の高いサンプルについては、測定波長の違いがでることがあり、測定波長249.773では鉄・ニッケルの波長と重なる。今回の試料は廃棄物処分場の排水であり、凝集処理に塩化第二鉄を使っており、鉄の影響が考えられる。
- ⑨ ほう素に限らないが、ICP発光分光分析法においては、塩濃度が高い試料を測定する場合に物理干渉が起こる可能性がある。これは塩濃度が高くなることにより、検液の粘性が高くなるためであるが、ICP発光装置は原子吸光装置などに比べてキャリアーガスの流量が小さいため、ネプライザーの吸引力が弱く、設定量の試料を吸引できないことがある。この場合内標準法は有効な手法となる。

表1. ふっ素の測定値とZスコア

試料 番号	試料A(低濃度)			試料B(高濃度)			試験所間			試験所内			分析 方法
	報告値1	昇順	Zスコア	報告値2	昇順	Zスコア	報告値(1+2)	昇順	Zスコア	報告値(2-1)	昇順	Zスコア	
1	2.00	3	-1.278	2.30	1	-2.301	4.300	2	-1.938	0.300	1	-1.666	2
2	2.56	17	0.710	3.05	15	0.674	5.610	17	0.551	0.490	9	-0.159	1
4	2.52	15	0.568	3.14	20	1.032	5.660	18	0.646	0.620	17	0.873	1
5	2.17	6	-0.674	2.71	5	-0.674	4.880	6	-0.836	0.540	12	0.238	3
9	2.10	4	-0.923	2.71	5	-0.674	4.810	5	-0.969	0.610	16	0.794	1
10	2.46	13	0.355	3.11	18	0.913	5.570	15	0.475	0.650	19	1.111	1
11	2.11	5	-0.887	2.57	4	-1.230	4.680	4	-1.216	0.460	7	-0.397	3
12	2.88	21	1.846	3.44	21	2.222	6.320	21	1.900	0.560	13	0.397	1
13	2.55	16	0.674	3.04	14	0.635	5.590	16	0.513	0.490	10	-0.159	1
14	1.98	2	-1.349	2.37	2	-2.023	4.350	3	-1.843	0.390	4	-0.952	1
21	2.34	10	-0.071	2.81	7	-0.278	5.150	9	-0.323	0.470	8	-0.317	1
22	2.27	9	-0.319	3.05	15	0.674	5.320	11	0.000	0.780	21	2.143	1
23	2.69	19	1.171	3.13	19	0.992	5.820	20	0.950	0.440	6	-0.555	1
24	2.56	17	0.710	2.97	12	0.357	5.530	14	0.399	0.410	5	-0.794	1
25	1.85	1	-1.810	2.41	3	-1.865	4.260	1	-2.014	0.560	13	0.397	1
27	2.73	20	1.313	3.08	17	0.794	5.810	19	0.931	0.350	3	-1.270	1
28	2.19	7	-0.603	2.88	11	0.000	5.070	8	-0.475	0.690	20	1.428	1
29	2.24	8	-0.426	2.82	8	-0.238	5.060	7	-0.494	0.580	15	0.555	1
30	2.38	12	0.071	3.00	13	0.476	5.380	13	0.114	0.620	17	0.873	1
32	2.36	11	0.000	2.87	10	-0.040	5.230	10	-0.171	0.510	11	0.000	1
33	2.50	14	0.497	2.82	8	-0.238	5.320	11	0.000	0.320	2	-1.508	1
Q ₁	2.170			2.710			4.880			0.440			
Q ₂	2.360			2.880			5.320			0.510			
Q ₃	2.550			3.050			5.590			0.610			
IQR	0.380			0.340			0.710			0.170			
IQR× 0.7413	0.282			0.252			0.526			0.126			
変動係 数%	11.9			8.8			9.9			24.7			

表2. ほう素の測定値とZスコア

試料 番号	試料A(低濃度)			試料B(高濃度)			試験所間			試験所内			分析 方法
	報告値1	昇順	Zスコア	報告値2	昇順	Zスコア	報告値(1+2)	昇順	Zスコア	報告値(2-1)	昇順	Zスコア	
1	6.95	9	-0.310	8.47	10	-0.121	15.420	9	-0.253	1.520	15	0.213	4
2	7.02	11	-0.093	8.50	12	-0.048	15.520	10	-0.112	1.480	10	-0.071	3
3	7.41	22	1.116	9.20	23	1.645	16.610	22	1.419	1.790	24	2.130	3
4	7.09	15	0.124	8.54	13	0.048	15.630	13	0.042	1.450	9	-0.284	3
5	6.64	5	-1.271	7.95	3	-1.379	14.590	4	-1.419	1.310	3	-1.278	3
9	7.18	17	0.403	8.78	18	0.629	15.960	17	0.506	1.600	19	0.781	3
10	6.75	6	-0.930	8.24	7	-0.678	14.990	6	-0.857	1.490	11	0.000	2
11	7.38	21	1.023	8.60	16	0.194	15.980	18	0.534	1.220	1	-1.917	3
12	6.47	3	-1.799	7.97	4	-1.331	14.440	3	-1.630	1.500	14	0.071	3
13	7.06	13	0.031	8.46	9	-0.145	15.520	10	-0.112	1.400	7	-0.639	3
14	7.50	23	1.395	9.27	24	1.815	16.770	24	1.644	1.770	23	1.988	3
20	7.51	24	1.427	9.16	22	1.549	16.670	23	1.504	1.650	22	1.136	3
21	7.29	19	0.744	8.85	20	0.799	16.140	20	0.759	1.560	17	0.497	3
22	7.20	18	0.465	8.81	19	0.702	16.010	19	0.576	1.610	21	0.852	4
23	7.35	20	0.930	8.93	21	0.992	16.280	21	0.956	1.580	18	0.639	3
24	7.04	12	-0.031	8.64	17	0.290	15.680	16	0.112	1.600	20	0.781	3
25	6.29	2	-2.357	7.67	2	-2.057	13.960	2	-2.305	1.380	5	-0.781	3
27	6.84	8	-0.651	8.20	6	-0.774	15.040	7	-0.787	1.360	4	-0.923	3
28	5.98	1	-3.318	7.36	1	-2.807	13.340	1	-3.176	1.380	5	-0.781	3
29	6.60	4	-1.395	8.09	5	-1.040	14.690	5	-1.279	1.490	11	0.000	4
30	6.80	7	-0.775	8.24	7	-0.678	15.040	7	-0.787	1.440	8	-0.355	3
31	7.07	14	0.062	8.56	14	0.097	15.630	14	0.042	1.490	11	0.000	4
32	7.01	10	-0.124	8.56	14	0.097	15.570	12	-0.042	1.550	16	0.426	3
33	7.17	16	0.372	8.47	10	-0.121	15.640	15	0.056	1.300	2	-1.349	2
Q ₁	6.788			8.230			15.028			1.395			
Q ₂	7.050			8.520			15.600			1.490			
Q ₃	7.223			8.788			15.988			1.585			
IQR	0.435			0.557			0.960			0.190			
IQR× 0.7413	0.322			0.413			0.712			0.141			
変動係 数%	4.6			4.9			4.6			9.5			



☆ほう素処理技術

ほう素等処理技術には、イオン吸着方式、凝集沈殿方式、減圧蒸発固化方式、膜分離方式、溶媒抽出方式およびこれらの組み合わせ方式がある。現在のところ、イオン吸着方式や凝集沈殿方式が主流となっている。

方式	原理
イオン吸着方式	キレート樹脂やイオン交換樹脂がほう素を吸着することで、排水中からほう素を除去する。これら樹脂は再生可能で、ほう素を回収しやすい。
凝集沈殿方式	凝集剤を用いてほう素を凝集・沈殿させ、ろ過・分離によって、排水中からほう素を除去する。ほう素を含む汚泥が大量に発生しやすい。
減圧蒸発固化方式	減圧状態で排水を加熱し、水分を蒸発させ、残渣としてほう素を除去する。処理水回収には、凝縮器を必要とする。
膜分離方式	逆浸透膜を用いて排水中のほう素を排水から濃縮水へ移動させ、ほう素を除去する。得られた濃縮水をさらに水分蒸発固化などの方法により処理する必要がある。
溶媒抽出方式	水への溶解度の低い有機溶媒等にほう素を溶解させ、排水中からほう素を除去する。

(凝集沈殿方式の一例)

廃水に添加された硫酸アルミニウムと消石灰はただちに反応し、各種のアルミン酸カルシウム水和物、エトリンガイト、硫酸塩複塩、さらには二水セッコウを生成する。

エトリンガイトは、セメントの水和反応により、生成される水和物の名称である。エトリンガイトの構造は、 $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}] (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であり、 $[\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]^{6+}]$ からなるコラム部分と SO_4^{2-} 四面体と水分子からなるチャンネル部分からなる。また、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} が核種と置換することが報告されている。そこでエトリンガイト中の SO_4^{2-} をホウ酸イオンと置換することにより廃水中的のホウ酸を効果的に除去しようとするものである。

あらかじめセッコウを添加するのは、 SO_4^{2-} 濃度の上昇により、エトリンガイトの生成量の増加(ほう素除去率の向上)を促すためである。

