

着色水溶液試料中の六価クロム 定量共同実験

村井幸男¹⁾・大内敏郎²⁾
箕田芳幸³⁾・天野朋子⁴⁾

Report on Inter-Laboratory Testing for the Determination of Hexavalent
Chromium in Colored Water Samples

Yukio MURAI, Toshiro OHUCHI
Yoshiyuki MINODA, Tomoko AMANO

1. まえがき

自然界では、クロムはほとんどが六価及び三価の形で存在する。三価のクロム酸化物は水、希酸、水酸化アルカリに難溶でアルミニウムに似て毒性も弱い。六価クロム化合物は水溶性で、毒性は三価クロムよりはるかに強い。六価クロム化合物は皮膚の潰瘍及び穿孔を引き起こし、長期曝露によっては肺がんの発生増加があることも知られている。六価クロムの分析は、水質環境基準、排水基準、水道法水質基準、地下水基準、土壌溶出量基準、産業廃棄物判定基準等として重要な項目である。一方、土壌には植物が腐敗して生じたフミン酸やフルボ酸が存在し、地下水、温泉水、河川水などに溶出して褐色を呈する場合も多い。六価クロムは有機物との間で酸化還元反応を起こし三価クロムに推移することも考えられるが、地下水の六価クロム汚染は度々見られており、その反応速度は早くないと推察されている¹⁾。

しかし、着色した水溶液、特にフミン酸やフルボ酸によって着色した試料中の六価クロム分析の信頼性は十分ではない。ジフェニルカルバジド吸光光度法では、試料の着色及び濁りの影響を正しく補正することが要求され、その操作は簡単とは言えない。原子吸光法やICP発光法の前処理としての水酸化物沈殿分離法は、三価クロムが可溶性錯体を形成しない、六価クロムが難溶性の塩を形成しないなど前提条件がついて回る。溶媒抽出法、イ

オン交換法などによる分離法の報告例も見られるが、未だ多くの問題があるとして公定法にすら採用されていない²⁾。分析技術上の問題が懸念されながら、安定な共同実験用試料の調製が障壁になったと思われる、着色有機物が共存する試料中の六価クロム分析について複数の分析所が共同実験に取り組んだとの報告は見当たらない。そも

表1 共同実験(六価クロム)参加事業所

番号	事業所名
1	アルファ・ラボラトリー(株) 分析センター
2	(株)宇部三菱セメント研究所 埼玉センター
3	エヌエス環境(株) 東京支社 東京技術センター
4	(財)化学物質評価研究機構 東京事業所
5	(株)環境管理センター 北関東支社
6	(株)環境工学研究所
7	(株)環境総合研究所
8	(株)環境テクノ
9	関東化学(株) 草加工場
10	協和化工(株) 分析センター
11	共和技術(株) 水環境分析センター
12	(株)熊谷環境分析センター
13	(社)埼玉県環境検査研究協会
14	(株)産業分析センター
15	ジャパンアースプロテクト(株)
16	(株)ジャパンエナジー 精製技術センター
17	大日本心機環境エンジニアリング(株) 戸田研究所
18	(株)高見沢分析化学研究所
19	中央開発(株) 土壌分析室
20	寺木産業(株)
21	(株)テルナイト東京技術センター
22	(株)東京久栄
23	東邦化研(株) 環境分析センター
24	内藤環境管理(株)
25	日本化学産業(株) 分析センター
26	日本環境(株) 埼玉支店
27	(株)ハイメック 関東事業所
28	(株)放技研
29	松田産業(株) 開発センター
30	三菱マテリアル資源開発(株) 環境技術センター
31	山根技研(株)

1) (株)ジャパンエナジー 2) 三菱マテリアル資源開発(株)
3) (株)産業分析センター 4) ジャパンアースプロテクト(株)

そも共同実験をしていないので、再現精度 (Reproducibility) の把握すらできていない現状にある。

フミン質を一括して捉えるのではなく、個々に六価クロムとの反応性を事前に探ったところ、試薬フミン酸を溶解した水溶液中の六価クロムはかなり安定であることが分かった。六価クロム分析の再現精度向上に、試薬フミン酸を共存させた共同実験用試料が活かせると考えた

ことから、本共同実験が具体化した。

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ってきている。平成17年度第1回のテーマは、上述の観点から「着色水溶液試料中の六価クロム定量共同実験」とした。

2. 共同実験の実施内容

表2 水溶液試料中の六価クロム分析共同実験回答結果一覧

分析機関	A試料の測定結果(mg/L)				B試料の測定結果(mg/L)				分析日		分析方法
	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	0.209	0.204	0.2065	0.005	0.154	0.155	0.1545	0.001	7/20	7/21	ジフェニルカルバジド吸光法
L-2	0.194	0.194	0.1940	0.000	0.141	0.158	0.1495	0.017	7/19,20	7/21	ジフェニルカルバジド吸光法
L-3	0.201	0.198	0.1995	0.003	0.125	0.126	0.1255	0.001	7/27	8/2	ジフェニルカルバジド吸光法
L-4	0.200	0.182	0.1910	0.018	0.114	0.0988	0.1064	0.015	8/1	8/3	ジフェニルカルバジド吸光法
L-5	0.231	0.262	0.2465	0.031	0.297	0.318	0.3075	0.021	7/27	7/28	フレーマAAS
L-6	0.196	0.213	0.2045	0.017	0.150	0.156	0.1530	0.006	7/28	8/9	ジフェニルカルバジド吸光法
L-7	0.215	0.176	0.1955	0.039	0.137	0.097	0.1170	0.040	8/3	8/5	ジフェニルカルバジド吸光法
L-8	0.164	0.164	0.1640	0.000	0.116	0.116	0.1160	0.000	8/1	8/3	ICP-AES
L-9	0.196	0.191	0.1935	0.005	0.142	0.140	0.1410	0.002	7/20	7/27	ジフェニルカルバジド吸光法
L-10	0.159	0.158	0.1585	0.001	0.099	0.112	0.1056	0.013	7/27	8/5	ジフェニルカルバジド吸光法
L-11	0.080	0.080	0.0800	0.000	0.050	0.050	0.0500	0.000	7/21	7/22	フレーマAAS
L-12	0.205	0.207	0.2060	0.002	0.155	0.158	0.1565	0.003	8/2	8/10	ジフェニルカルバジド吸光法
L-13	0.0761	0.0748	0.0755	0.0013	0.0554	0.0513	0.0534	0.0041	7/28	8/1	ICP-AES
L-14	0.0777	0.0761	0.0769	0.0016	0.0325	0.0370	0.0348	0.0045	8/2	8/9	ICP-AES
L-15	0.201	0.186	0.1935	0.015	0.141	0.138	0.1395	0.003	8/1	8/2	ジフェニルカルバジド吸光法
L-16	0.199	0.175	0.1870	0.024	0.145	0.133	0.1390	0.012	7/26	8/3	ジフェニルカルバジド吸光法
L-17	0.160	0.172	0.1660	0.012	0.112	0.108	0.1100	0.004	8/10	8/11	ジフェニルカルバジド吸光法
L-18	0.152	0.152	0.1520	0.000	0.097	0.102	0.0995	0.005	8/2	8/5	ジフェニルカルバジド吸光法
L-19	0.177	0.192	0.1845	0.015	0.134	0.135	0.1345	0.001	8/11	8/12	ジフェニルカルバジド吸光法
L-20	0.197	0.191	0.1940	0.006	0.155	0.145	0.1500	0.010	8/9	8/11	ジフェニルカルバジド吸光法
L-21	0.192	0.204	0.1980	0.012	0.146	0.151	0.1485	0.005	8/9	8/10	ジフェニルカルバジド吸光法
L-22	0.183	0.172	0.1775	0.011	0.133	0.130	0.1315	0.003	7/24	7/28	ジフェニルカルバジド吸光法
L-23	0.186	0.184	0.1850	0.002	0.132	0.141	0.1365	0.009	7/26	7/27	ジフェニルカルバジド吸光法
L-24	0.0931	0.0831	0.0881	0.0100	0.0495	0.0491	0.0493	0.0004	8/4	8/11	ICP-AES
L-25	0.154	0.156	0.1550	0.002	0.156	0.144	0.1500	0.012	8/4	8/12	ジフェニルカルバジド吸光法
L-26	0.201	0.211	0.2060	0.010	0.148	0.150	0.1490	0.002	8/2	8/3	電気加熱AAS
L-27	0.194	0.211	0.2025	0.017	0.142	0.190	0.1660	0.048	8/11	8/12	電気加熱AAS
L-28	0.151	0.146	0.1485	0.005	0.108	0.110	0.1090	0.002	8/16	8/17	ジフェニルカルバジド吸光法
L-29	0.211	0.205	0.2080	0.006	0.160	0.151	0.1555	0.009	8/17	8/18	ジフェニルカルバジド吸光法
L-30	0.196	0.188	0.1920	0.008	0.120	0.136	0.1280	0.016	7/27	8/1	ジフェニルカルバジド吸光法
L-31	0.034	0.025	0.0295	0.009	0.022	0.034	0.0280	0.012	-	-	電気加熱AAS
総平均	0.1705	0.1688	0.1696		0.1248	0.1265	0.1256				

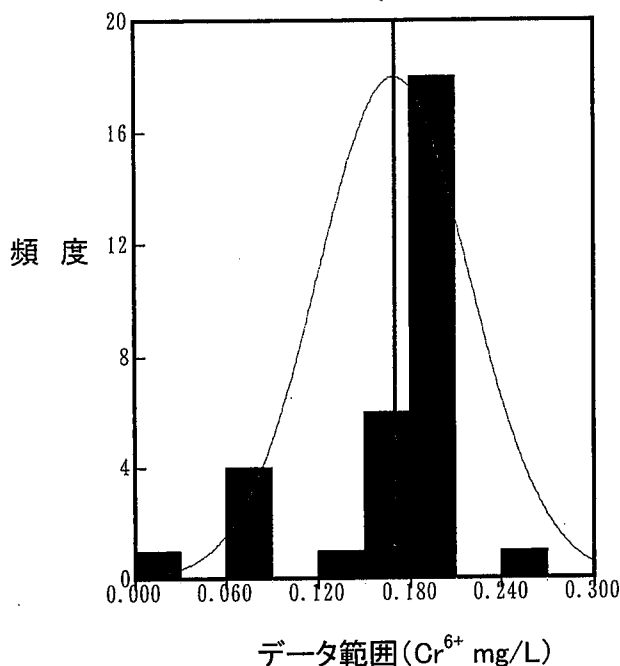


図1 A試料(全データ)のヒストグラム

2.1 共同実験試料の調製

(1) クロム標準液 (10 μ g Cr/mL)

関東化学製クロム標準液(Cr1000)を水で正しく100倍に希釈し、Cr10 μ g/mL溶液を調製した。なお、クロム標準液は二クロム酸(K₂Cr₂O₇)を溶解して調製しており、クロムの形態は全て六価として取り扱った。

(2) フミン酸溶液 (1g/L)

和光純薬製フミン酸100mgを0.1mol/L水酸化ナトリウム100mLに加え、マグネチックスターラーを用いて攪拌して溶解した。

(3) A試料

容量5リットルのポリ容器にクロム標準液(10 μ g Cr/mL)の100mL及びフミン酸溶液(1g/L)の100mLを採り、水(イオン交換純水)を加えて5リットルとした。かき混ぜながら個々の容器(250mLアイボーイ)に小分けして、各社配布の共同実験試料とした。調製目標濃度*)は、0.20mg Cr⁶⁺/mLである。ウーロン茶～コーヒーに似た着色であった。

(4) B試料

容量5リットルのポリ容器にクロム標準液(10 μ g Cr/mL)の75mL及びフミン酸溶液(1g/L)の100mLを採り、水(イオン交換純水)を加えて5リットルとした。かき混ぜながら個々の容器(250mLアイボーイ)に小分けして、各社配布の共同実験試料とした。調製目標濃度*)は、0.15mg Cr⁶⁺/mLである。同じく、ウーロン茶～コーヒーに似た着色であった。

*) 六価クロムは、有機物等の存在により、反応速度は遅いものの徐々に三価クロムに還元される性質

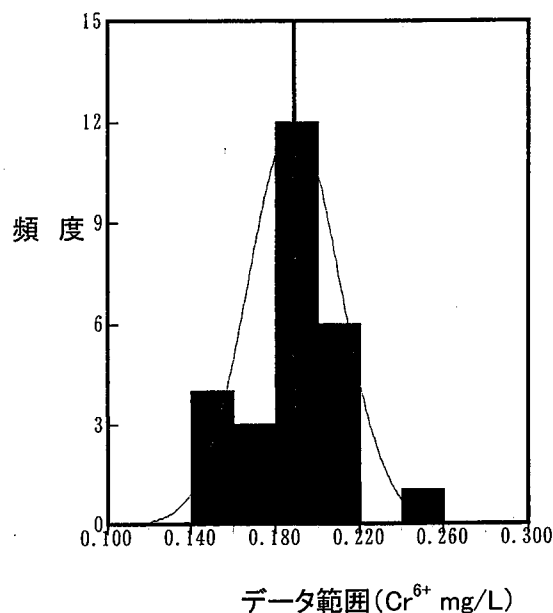


図2 A試料(Zスコア3以上外しデータ)のヒストグラム

を持つ。事前実験としてフミン酸はリグニンスルホン酸ナトリウムに比べて、六価クロムを還元する速度が遅いことを確かめていたが、還元反応は起こると推察される。よって、調製目標濃度はあくまでも暫定数値である。

2.2 共同実験参加事業所

表1の31事業所から結果の報告があった。

2.3 実験要領

(1) 分析項目及び分析方法

配布した水溶液中の六価クロム濃度を求め、報告することとした。分析方法は特に指定しなく、日頃採用している方法で行って欲しいと要請した。

(2) 送付試料

水試料2本(2.1により調製した水溶液、約200mL)を各分析所に送付した。

(3) 繰り返し測定

A及びB試料について、日を変えて2回繰り返し測定を行い、その結果(濃度)を報告してもらった。

(4) 実験条件のアンケート調査

共同実験に参加した会員各社には、併せて六価クロム分析方法の実験条件をアンケート方式で回答していただいた。

3. 実験結果と考察

3.1 外れ値の処理等

3.1.1 回答内容

試料の測定結果及びアンケート方式で訊ねた各分析所で採用の条件一覧は、表2のとおりであった。なお、表1と表2の並び方はランダムの関係である。

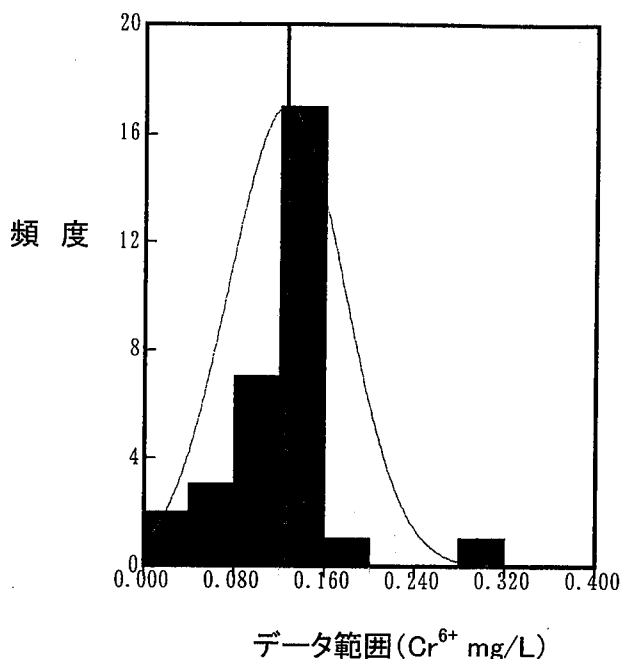


図3 B試料(全データ)のヒストグラム

3.1.2 外れ値及びZスコア

各分析所が報告したA試料の平均値(全データ)をヒストグラムとして図1に示した。JIS Z 8402:1999によるGrubbsの検定の結果、棄却限界を超えるデータはなかった。しかし、Zスコアが3を超えるデータ(ラボ数)は5ヶであった。Zスコアが3を超えるデータ(5ヶ)を除いたヒストグラムを図2に示す。

B試料の平均値(全データ)のヒストグラムを図3に示した。JIS Z 8402:1999によるGrubbsの検定の結果、棄却限界を超えるデータは1ヶ(L-5)であったが、Zスコアが3を超えるデータ(ラボ数)は3ヶあった。Zスコアが3を超えるデータ(3ヶ)を除いたヒストグラムを図4に示した。

A試料及びB試料をまとめて見ると、31社データの最大値と最小値には約10倍(8.4倍(A試料)及び11倍(B試料))の開きがあった。Zスコアが3を超えるデータを外した場合には、1.7倍(A試料)及び3.4倍(B試料)の開きに縮まった。

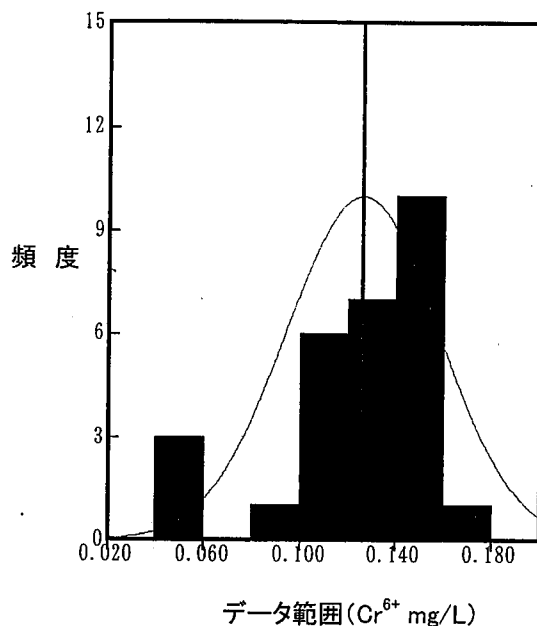


図4 B試料(Zスコア3以上外しデータ)のヒストグラム

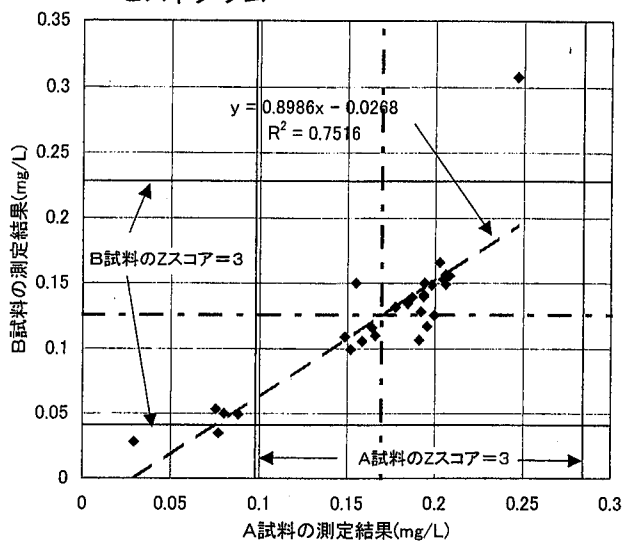


図5 ユーデンプロット(全データ)

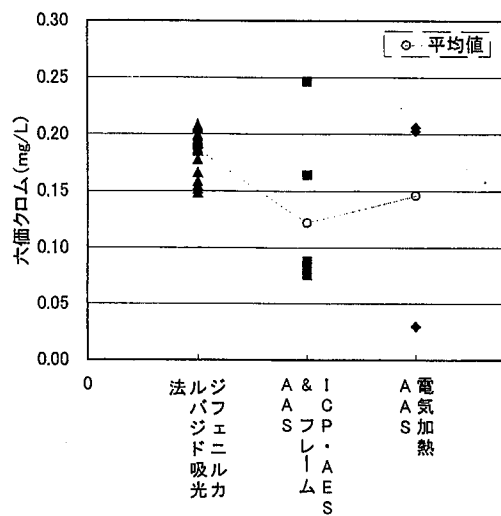
3.1.3 所内精度及び再現精度の算出

所内精度(同じ分析所で繰り返し測定した値の一致の程度)及び再現精度(異なる分析所間で測定した値の一致の程度)を算出するため、分析所を因子として分散分析

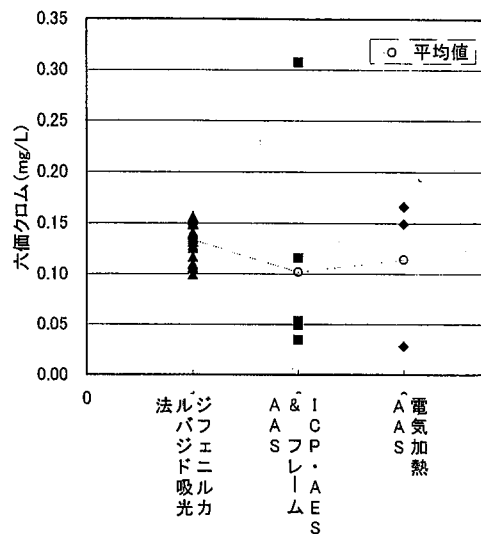
表3 分析精度及び許容差のまとめ

		単位: $\mu\text{g/L}$		
	項目	記号	全データ	Zスコア3以上除き
A試料	平均値	\bar{x}	170	189
	所内繰り返し精度	σ_w	9.28	9.95
	再現(所間)精度	σ_x	49.4	21.7
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	25.7	27.6
	再現(所間)許容差	$D_2(0.95)\sigma_x$	137	60.0
B試料	平均値	\bar{x}	126	126
	所内繰り返し精度	σ_w	9.97	9.96
	再現(所間)精度	σ_x	51.2	32.0
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	27.6	27.6
	再現(所間)許容差	$D_2(0.95)\sigma_x$	76.5	88.6

注) $D_2(0.95)$ は、 $n=2$ の場合の2.77を用いた。



(1)A試料



(2)B試料

図6 分析方法による差異(層別プロット)

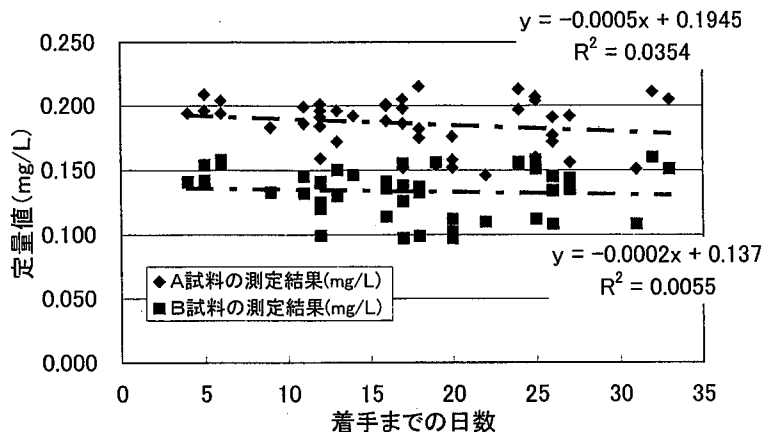


図7 着手までの日数と定量値の関係(共同実験試料の経時変化推察)

を行った。全データの場合及びZスコアが3を超えるデータを除いた場合について、分析精度及び許容差のまとめを表3に示す(有効数字を確保するため、この表は $\mu\text{g/L}$ 単位で表示している)。

報告平均値 $0.13\sim 0.19\text{mg/L}$ の試料について、共同実験結果から算出される所内繰返し許容差は 0.03mg/L 、再現許容差は $0.06\sim 0.09\text{mg/L}$ であった。サブppmレベルであり、一般的な予想よりも精度の良い、許容差が小さい結果と思われる。

3.2 ユーデンプロットによる考察

A試料の結果を横軸にB試料の結果を縦軸に、各分析所のデータをプロットし、ユーデンプロットを作成した(図5)。

Zスコア3以上のデータを除けば系統誤差の傾向(右上がり方向の相関性)はそれほど強くない。通常の環境分析の範囲内である。キャリブレーション(物質及び操作)に由来する誤差が、大きくないためと思われる。

一方、Zスコア3以上のデータは、キャリブレーション

(物質及び操作)に由来する誤差比率が大きいと推察される。

3.3 分析方法の違いの影響

分析方法の違いが測定結果にどのように影響するかを、分散比を計算するとともに(F検定)及び層別プロットで比較した。層別プロットを図6に示す。

ジフェニルカルバジド吸光光度法は他方法に比べ再現精度が良いように見える。A及びB試料について分散比を算出すると、次のとおり危険率5%で有意であった。

$$\begin{aligned} \text{A試料: } F_0 &= \sigma_{\text{DPC}}^2 / \sigma_{\text{DPC}}^2 \\ &= 16.9 > F(8, 21; 0.025) = 2.87 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{B試料: } F_0 &= \sigma_{\text{DPC}}^2 / \sigma_{\text{DPC}}^2 \\ &= 24.3 > F(8, 21; 0.025) = 2.87 \end{aligned}$$

ICP発光法、フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法は、再現精度が良くない。共同実験をしないで各分析法の再現精度の優劣及び程度を把握することは難しく、各分析ラボにとっては着色水溶液中の六価クロム分析に対応するときの極めて有用な知見が得られた。

3.4 調製試料の保存安定性

ジフェニルカルバジド吸光光度法の結果に限って各ラボでの分析着手までの日数と定量値との関係をプロットし(図7), 共同実験試料溶液の保存安定性を調査した。

着手までの日数が大きくなると定量値が若干下がる傾向が見られる。共同実験の有効性自体を疑うレベルではないが, 実験が行われたのが夏場でもあり個々のラボの保管条件等によっては若干の変質の可能性を否定できないと考えた。

4. まとめ

試薬フミン酸を溶解した水溶液中に六価クロムを共存させた実験試料(ウーロン茶~コーヒーに似た着色)を調製し, 31社が参加して共同実験を行い従来得られていなかった“精度及び許容差に関するデータ”, “分析方法の違いによる差”, “試料の保存安定性に関する知見”等を得た。

参考文献

- 1) 化学形態別元素分析用環境標準物質の課題と展望, 産総研計量標準報告, Vol.3, No.4, P.685(2005).
- 2) 並木博: 詳解 工場排水試験方法(改訂3版).

環境計量士への近道(上・下)第7版

●上巻 A5判 500頁 定価4,830円(本体4,600円) ●下巻 A5判 488頁 定価4,830円(本体4,600円)

環境計量士の国家試験は第1回が昭和50年3月に行われており, 平成17年で第31回を数える。当協会では試験の趣旨に添った受験参考書として, 昭和52年に「環境計量士合格への近道」を発売した。その後, 平成2年にこれを「環境計量士への近道」に改題し, 時代に対応した内容に改めたものとして発行した。また, 同時に姉妹編として「環境計量士への近道(演習編)」を発売した。

環境計量士に関係した法規および測定方法は, 社会情勢の変化と技術の進歩に応じて年々新たになるので, 国家試験も年ごとに新しい事項が加わり, 出題傾向も変わってくる。したがって, 本書はこれらの変化に対応して内容を改訂することが望まれる。特に近年は, 測定対象の変化も急速なので, 本書は2~4年ごとに改訂しており, 今回の第7版は平成15年度の第6版に2年間をかけた改訂版となる。改正点は大気汚染防止法におけるVOC規制の追加, 騒音計に関するJISの大幅な改正などを中心としたものである。

環境計量士は難関な国家試験の一つで, 要求される知識の範囲も広く, 安易な学習では対応できない。充実した参考書によって十分な知識を身につける必要がある。

本書は, 初版以来, 環境計量士を目指す方々の必須参考書として愛用いただいていたが, 第7版についても, 多数の合格者の誕生に役立つことを願っている。

上巻: 物理(基礎)/化学(基礎)/環境関係法規/計量管理概論

下巻: 化学分析概論及び濃度の計量/音響・振動の理論と計測/計量関係法規

●発売 丸 善

〒103-8244 東京都中央区日本橋3-9-2
TEL 03-3272-0521 FAX 03-3272-0693

●発行 (社)日本環境測定分析協会

〒134-0084 東京都江戸川区東葛西2-3-4
TEL 03-3878-2811 FAX 03-3878-2639

