

2020 年度埼環協共同実験について(六価クロム)

渡辺季之¹・浄土真佐実²・池田昭彦³・辻塚和宏⁴

1(一社)埼玉県環境検査研究協会 2(株)東京久栄 3 東邦化研(株) 4(株)タツノ

1. はじめに

2020 年度の共同実験は六価クロムを実施した。

クロムは、耐食性が高いためにメッキや、不動態を作る性質及び合金にすると硬度を増す性質のためにクロム鋼、ステンレス鋼の原料として利用されている。また、金属塩は、種々の色があるために、顔料、塗料として使われており、皮なめしにも用いられている。

主なクロム化合物は、三価および六価である。天然の存在形態は、ほとんどが三価クロムで、六価クロムは人為的起源によるものといわれている。六価クロムは三価クロムよりも毒性が強い。

過去にクロムメッキ工場排水による地下水の汚染により、消化器障害や皮膚疾患、慢性中毒などを引き起こした。また六価クロムを含むダストなどの吸引により、鼻中隔穿孔、呼吸器障害や呼吸器系がんと関連も疑われている。

六価クロムの基準については、従来の WHO の健康影響に基づく最大耐用濃度(評価値)から、TDI(耐用一日摂取量)に基づくものになり(2018 年 9 月 内閣府食品安全委員会)、飲料水の基準が 0.05 mg/L から 0.02 mg/L に強化された(2020 年 4 月 1 日から適用)。また水質汚濁に係る環境基準についても、同じく 0.02 mg/L とすることに対するパブリックコメントが募集されている(2021 年 5 月末現在)。排水基準については、0.5 mg/L である。

六価クロムの試験方法としては、JIS K0102 では、ジフェニルカルバジド吸光度法(65.2.1)、フレイム原子吸光法(65.2.2)、電気加熱原子吸光法(65.2.3)、ICP 発光分光分析法(65.2.4)、ICP 質量分析法(65.2.5)、流れ分析法(65.2.6)のほかに、2019 年から液体クロマトグラフィー誘導結合プラズマ質量分析法(65.2.7)が加わった。

環境基準は従前 65.2.1~65.2.6 の方法が採用されていたが、前述の基準値強化により、65.2.2(フレイム原子吸光法)が廃止され、65.2.1(吸光度法)では 50mm の吸収セルを用いることとなった。

排水基準については、65.2.1 または 65.2.6 の方法(そのままで定量が不可能な場合には、硝酸アンモニウム鉄などによる共沈前処理が必要)が記されている。

2. 実施要領

【日程】(埼環協取扱い分)

試料配布 : 2020 年 11 月 4 日

報告期限 : 2020 年 12 月 4 日

【方法】

分析方法 : JIS K 0102 等に規定された方法

実施要領 : 配布した A、B の 2 試料をそのまま用いて、異なるロットで 2 回分析し(同一日可)、計 4 データを報告する。

【試料調製】

ワーキンググループで設計した試料について、株式会社東京久栄に調製、配布を委託した。

各試料の調製方法は以下のとおりである。

試料A：クロム標準液1(関東化学(株)、JCSS 化学分析用、Cr(VI)1000 mg/L)4 mL、クロム標準液2(関東化学(株)、JCSS 化学分析用、Cr(III)1000 mg/L)4 mL、超純水250 mLを混合し、さらに塩化ナトリウム(関東化学(株)、特級を105℃、2時間乾燥させたもの)60 g、硝酸(富士フイルム和光純薬(株)、有害金属分析用)150 mLを加え、蒸留水(共栄製薬(株))で20Lに定容し、攪拌・混合した後、250 mLのポリエチレン製容器60本に分取した。

試料B：クロム標準液1(同上)6 mL、クロム標準液2(同上)4 mL、超純水250 mLを混合し、さらに塩化ナトリウム(同上)60 g、硝酸(同上)150 mLを加え、蒸留水(同上)で20Lに定容し、攪拌・混合した後、250 mLのポリエチレン製容器60本に分取した。

配布溶液の調製期待値は下記のとおりである。

試料A：Cr(VI) 0.20 mg/L、Cr(III) 0.20 mg/L

試料B：Cr(VI) 0.30 mg/L、Cr(III) 0.20 mg/L

試料A、Bとも0.1 mol/L-硝酸酸性、3000 mg/Lの塩化ナトリウム含有

3. 均質性の検討

ワーキンググループの試験所において、独立した5つの試料瓶から3回の測定を行った(ジフェニルカルバジド吸光光度法)。その結果を表-1に示す。

表-1 六価クロムの均質性試験結果

試料名	容器 No.	測定結果			平均	総平均
		1回目	2回目	3回目		
試料A	1	0.2007	0.2018	0.2022	0.2016	0.2015
	14	0.2011	0.2017	0.2015	0.2014	
	27	0.2015	0.2018	0.2017	0.2017	
	40	0.2014	0.2017	0.2015	0.2015	
	53	0.2018	0.2017	0.2011	0.2015	
試料B	1	0.2999	0.3011	0.3010	0.3007	0.3007
	14	0.3003	0.3007	0.3007	0.3006	
	27	0.3011	0.3009	0.3010	0.3010	
	40	0.3010	0.3011	0.2995	0.3005	
	53	0.3009	0.3003	0.3003	0.3005	

(単位：mg/L)

これらの結果を、一般社団法人 日本環境測定分析協会の「均質性・安定性試験実施要綱(日環-77 まで)」にしたがって均質性の評価を行った。この結果を表-2 に示す。

表-2 均質性試験評価結果

	s_s	$0.3\sigma_R$	$s_s \leq 0.3\sigma_R$
試料A	0.00032	0.0021	○
試料B	0.00033	0.0038	○

s_s : 容器間標準偏差

$0.3\sigma_R$: 技能試験標準偏差(正規四分位数範囲)

以上の結果から、本試料の均質性は判定基準を満たし、問題なしと判断された。

なお、今回安定性の確認については、六価クロムは還元性物質等の影響を受けやすいため、無処理で保存し、早めに分析を行うことが望ましいとされ^(注1、2)、長期的な保存は想定しなかったため、実施しなかった。

注1 … 「河川水質試験方法(案) 2008年版 (国土交通省水質連絡会)」には、六価クロムの保存期間は1日との記述がある。

注2 … 「詳解 工場排水試験方法 改訂6版 (日本規格協会)」の3. 試料の解説には、長期は保存できない旨の記述がある。

4. 共同実験の参加機関

2020年度の共同実験は、埼環協会員事業所及び有志事業所から29機関、(一社)神奈川県環境計量協議会(以降：神環協)会員事業所から15機関、合計44機関に参加いただいた。参加機関のリストを表-3-1と表-3-2に示す。

表-3-1 共同実験の参加機関（埼環協会員事業所及び有志事業所）

アイエスエンジニアリング(株)	中央開発(株)
アルファー・ラボラトリー(株)	(株)東京久栄
エヌエス環境(株) 東京支社	東邦化研(株)
(株)環境管理センター 北関東技術センター	内藤環境管理(株)
(株)環境技研	日本総合住生活(株) 技術開発研究所
(株)環境総合研究所	前澤工業(株)
(株)環境テクノ	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
(株)関東環境科学	山根技研(株)
協和化工(株)	(株)環境分析研究所
(株)建設環境研究所	(株)日本化学環境センター
(一社)埼玉県環境検査研究協会	(株)ケーオーエンジニアリング
埼玉ゴム工業(株)	東京パワーテクノロジー(株)
(株)産業分析センター	水ing(株)袖ヶ浦薬品事業所
(株)高見沢分析化学研究所	(株)ユーベック
(株)タツノ	

表-3-2 共同実験の参加機関（神環協会員事業所）

(株)アクアパルス	(株)総合環境分析
(株)アサヒ産業環境	(株)相新日本環境調査センター
(株)エスク横浜分析センター	(株)タツタ環境分析センター
(株)オオスミ	(株)ニチュウ・テクノ
三菱化工機アドバンス(株)	富士産業(株)
(株)神奈川環境研究所	ムラタ計測器サービス(株)
(株)島津テクノリサーチ	(株)横須賀環境技術センター
(株)湘南分析センター	

なお、上記の表と以降の結果一覧表の並び順とは関連はありません。

5. 調査結果

今回の報告値を表-4 に示す。

表-4 調査結果一覧表

事業所 No.	試料A (mg/L)			試料B (mg/L)			事業所 No.	試料A (mg/L)			試料B (mg/L)		
	1回目	2回目	平均	1回目	2回目	平均		1回目	2回目	平均	1回目	2回目	平均
1	0.189	0.188	0.189	0.277	0.280	0.279	23	0.194	0.200	0.197	0.294	0.306	0.300
2	0.202	0.203	0.203	0.303	0.301	0.302	24	0.215	0.208	0.212	0.266	0.248	0.257
3	0.188	0.183	0.186	0.275	0.278	0.277	25	0.203	0.199	0.201	0.306	0.300	0.303
4	0.084	0.095	0.090	0.128	0.133	0.131	26	0.232	0.233	0.233	0.339	0.366	0.353
5	0.203	0.198	0.201	0.297	0.300	0.299	27	0.196	0.197	0.197	0.293	0.293	0.293
6	0.201	0.198	0.200	0.312	0.300	0.306	28	0.200	0.199	0.200	0.300	0.299	0.300
7	0.185	0.200	0.193	0.284	0.293	0.289	29	0.409	0.410	0.410	0.497	0.506	0.502
8	0.197	0.197	0.197	0.297	0.295	0.296	30	0.200	0.201	0.201	0.295	0.297	0.296
9	0.192	0.194	0.193	0.293	0.296	0.295	31	0.203	0.203	0.203	0.300	0.301	0.301
10	0.175	0.175	0.175	0.271	0.275	0.273	32	0.188	0.192	0.190	0.240	0.288	0.264
11	0.201	0.208	0.205	0.292	0.311	0.302	33	0.196	0.197	0.197	0.297	0.297	0.297
12	0.195	0.192	0.194	0.289	0.285	0.287	34	0.195	0.194	0.195	0.291	0.292	0.292
13	0.203	0.202	0.203	0.296	0.296	0.296	35	0.193	0.188	0.191	0.282	0.279	0.281
14	0.210	0.208	0.209	0.305	0.303	0.304	36	0.202	0.198	0.200	0.296	0.300	0.298
15	0.188	0.203	0.196	0.284	0.278	0.281	37	0.203	0.197	0.200	0.302	0.296	0.299
16	0.201	0.195	0.198	0.298	0.286	0.292	38	0.201	0.200	0.201	0.295	0.296	0.296
17	0.198	0.196	0.197	0.270	0.292	0.281	39	0.210	0.200	0.205	0.304	0.299	0.302
18	0.230	0.240	0.235	0.289	0.309	0.299	40	0.181	0.184	0.183	0.281	0.282	0.282
19	0.204	0.199	0.202	0.305	0.297	0.301	41	0.193	0.191	0.192	0.286	0.287	0.287
20	0.140	0.147	0.144	0.210	0.210	0.210	42	0.203	0.203	0.203	0.306	0.304	0.305
21	0.201	0.203	0.202	0.304	0.300	0.302	43	0.196	0.197	0.197	0.299	0.293	0.296
22	0.384	0.379	0.382	0.467	0.463	0.465	44	0.189	0.189	0.189	0.285	0.285	0.285

6. 統計的な検討

基本的な統計量を表-5に示す。なお、評価に用いるデータは2回の報告値の平均を用い、付与値は全報告値の中央値(メジアン)を採用した。また分散分析表を表-6に、頻度分布表を表-7に、分布図(ヒストグラム)を図-1に示す。

分散分析表より、室内精度(併行精度)は試料AがRSD 1.9%、試料BがRSD 2.7%、室間精度(再現精度)は試料AがRSD 23.2%、試料BがRSD 17.5%であり、室間精度(再現精度)が例年より悪い結果となった。

Grubbsの方法により外れ値の検定をしたところ、危険率5%で試料Aの2データ(No. 22、29)、試料Bの3データ(No. 4、22、29)が棄却と判定された(表-8参照)。

zスコアで見ると(表-9参照)、zスコアの絶対値が2~3の間にあるものが各1データ、zスコアの絶対値が3を超えるものが試料Aで7データ、試料Bで6データであった。

表-5 基本的な統計量

基本統計量表(全データ)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	44	44	メジアン	0.350	0.068
平均値	\bar{x}	0.204	0.297	第1四分位	0.338	0.065
最大値	max	0.410	0.502	第3四分位	0.356	0.070
最小値	min	0.090	0.131	IQR	0.019	0.005
範囲	R	0.320	0.371	IQR×0.7413	0.014	0.004
標準偏差	s	0.047	0.052			
変動係数	RSD%	23.2	17.4			
中央値(メジアン)	\bar{x}	0.199	0.296			
第1四分位数	Q1	0.193	0.284			
第3四分位数	Q3	0.203	0.301			
四分位数範囲	IQR	0.010	0.017			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.007	0.013			
ロバストな変動係数		3.6	4.3			
平方和	S	0.096	0.114			
分散	V	0.002	0.003			

表-6 分散分析表(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	0.192	43	0.0045	312.37	**	1.39795E-43
残差	0.001	44	0.0000			
合計	0.193	87				

平均値	\bar{x}	0.204	RSD%
併行精度	σ_w	0.0038	1.9
再現精度	σ_L	0.0473	23.2
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.0105	
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	0.1311	

$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

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	0.229	43	0.0053	83.50	**	3.89365E-31
残差	0.003	44	0.0001			
合計	0.231	87				

平均値	\bar{x}	0.297	RSD%
併行精度	σ_w	0.0080	2.7
再現精度	σ_L	0.0519	17.5
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.0221	
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	0.1437	

$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

表-7 度数分布表

試料A

データ区間		頻度	相対度数(%)
0.099 (0.5) 未満		1	2
0.099 (0.5) 以上 ~ 0.119 (0.6) 未満		0	0
0.119 (0.6) 以上 ~ 0.139 (0.7) 未満		0	0
0.139 (0.7) 以上 ~ 0.159 (0.8) 未満		1	2
0.159 (0.8) 以上 ~ 0.179 (0.9) 未満		1	2
0.179 (0.9) 以上 ~ 0.199 (1.0) 未満		19	43
0.199 (1.0) 以上 ~ 0.219 (1.1) 未満		18	41
0.219 (1.1) 以上 ~ 0.239 (1.2) 未満		2	5
0.239 (1.2) 以上 ~ 0.258 (1.3) 未満		0	0
0.258 (1.3) 以上 ~ 0.278 (1.4) 未満		0	0
0.278 (1.4) 以上 ~ 0.298 (1.5) 未満		0	0
0.298 (1.5) 以上 ~ 0.318 (1.6) 未満		0	0
0.318 (1.6) 以上 ~ 0.338 (1.7) 未満		0	0
0.338 (1.7) 以上 ~ 0.358 (1.8) 未満		0	0
0.358 (1.8) 以上 ~ 0.378 (1.9) 未満		0	0
0.378 (1.9) 以上 ~ 0.398 (2.0) 未満		1	2
0.398 (2.0) 以上		1	2

44

中央値	0.199
Z = 3	0.220
Z = -3	0.178

試料B

データ区間		頻度	相対度数(%)
0.148 (0.5) 未満		1	2
0.148 (0.5) 以上 ~ 0.178 (0.6) 未満		0	0
0.178 (0.6) 以上 ~ 0.207 (0.7) 未満		0	0
0.207 (0.7) 以上 ~ 0.237 (0.8) 未満		1	2
0.237 (0.8) 以上 ~ 0.266 (0.9) 未満		2	5
0.266 (0.9) 以上 ~ 0.296 (1.0) 未満		20	45
0.296 (1.0) 以上 ~ 0.326 (1.1) 未満		17	39
0.326 (1.1) 以上 ~ 0.355 (1.2) 未満		1	2
0.355 (1.2) 以上 ~ 0.385 (1.3) 未満		0	0
0.385 (1.3) 以上 ~ 0.414 (1.4) 未満		0	0
0.414 (1.4) 以上 ~ 0.444 (1.5) 未満		0	0
0.444 (1.5) 以上 ~ 0.474 (1.6) 未満		1	2
0.474 (1.6) 以上 ~ 0.503 (1.7) 未満		1	2
0.503 (1.7) 以上 ~ 0.533 (1.8) 未満		0	0
0.533 (1.8) 以上 ~ 0.562 (1.9) 未満		0	0
0.562 (1.9) 以上 ~ 0.592 (2.0) 未満		0	0
0.592 (2.0) 以上		0	0

44

中央値	0.296
Z = 3	0.258
Z = -3	0.334

()内は中央値を1としたときの相対値

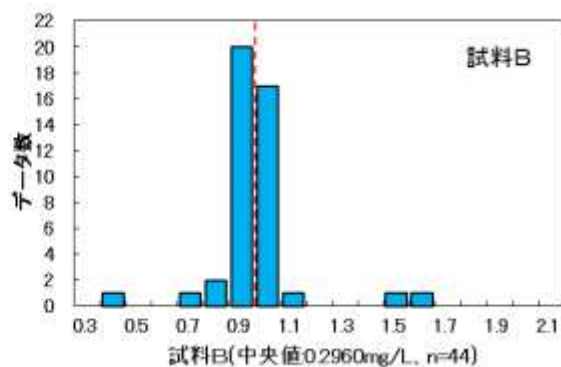
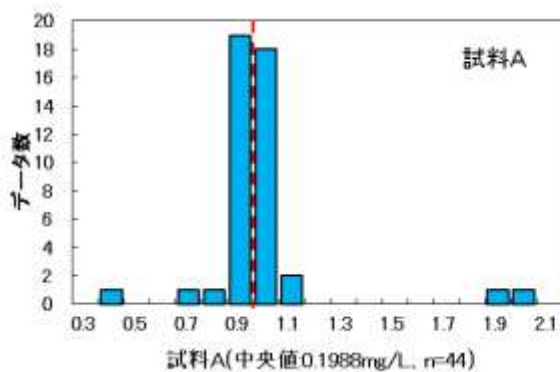


図-1 度数分布図

表-8 Grubbs の外れ値の検定結果

No.	標準化係数		No.	標準化係数	
	試料 A	試料 B		試料 A	試料 B
1	-0.318	-0.340	23	-0.149	0.067
2	-0.022	0.106	24	0.168	-0.767
3	-0.382	-0.379	25	-0.064	0.125
4	-2.414	-3.210	26	0.613	1.095
5	-0.064	0.048	27	-0.149	-0.069
6	-0.086	0.184	28	-0.086	0.067
7	-0.234	-0.146	29	4.359	3.984
8	-0.149	-0.010	30	-0.064	-0.010
9	-0.234	-0.030	31	-0.022	0.087
10	-0.615	-0.456	32	-0.297	-0.631
11	0.020	0.106	33	-0.149	0.009
12	-0.213	-0.185	34	-0.191	-0.088
13	-0.022	-0.010	35	-0.276	-0.301
14	0.105	0.145	36	-0.086	0.028
15	-0.170	-0.301	37	-0.086	0.048
16	-0.128	-0.088	38	-0.064	-0.010
17	-0.149	-0.301	39	0.020	0.106
18	0.655	0.048	40	-0.445	-0.282
19	-0.043	0.087	41	-0.255	-0.185
20	-1.271	-1.678	42	-0.022	0.164
21	-0.043	0.106	43	-0.149	-0.010
22	3.766	3.267	44	-0.318	-0.224
Grubbsの表より、n=44、±2.905超過で棄却(危険率5%)					
☆危険率5%で棄却データあり(試料A…2、試料B…3)					

表-9 z スコア

No.	z スコア		No.	z スコア	
	試料 A	試料 B		試料 A	試料 B
1	-1.437	-1.389	23	-0.245	0.317
2	0.526	0.476	24	1.787	-3.095
3	-1.857	-1.547	25	0.315	0.555
4	-15.312	-13.133	26	4.730	4.483
5	0.245	0.198	27	-0.315	-0.238
6	0.105	0.794	28	0.105	0.278
7	-0.876	-0.595	29	29.537	16.307
8	-0.245	0.000	30	0.245	0.000
9	-0.806	-0.119	31	0.596	0.357
10	-3.329	-1.825	32	-1.226	-2.539
11	0.806	0.436	33	-0.315	0.079
12	-0.736	-0.714	34	-0.596	-0.357
13	0.526	0.000	35	-1.156	-1.230
14	1.437	0.635	36	0.175	0.159
15	-0.456	-1.190	37	0.175	0.238
16	-0.105	-0.317	38	0.245	-0.040
17	-0.245	-1.190	39	0.876	0.436
18	5.081	0.238	40	-2.278	-1.151
19	0.385	0.397	41	-0.946	-0.754
20	-7.744	-6.824	42	0.596	0.714
21	0.456	0.476	43	-0.315	0.000
22	25.613	13.410	44	-1.367	-0.873
2 < z ≤ 3 : 試料 A …1、試料 B …1					
z > 3 : 試料 A …7、試料 B …6					

複合評価図を図-2に示す。また参考として複合評価図の各区間の意味を(一社)日本環境測定分析協会の技能試験解説より引用し、表-10に添付した。③、④方向に広い分布を示しており、系統誤差が大きいことが示唆される。

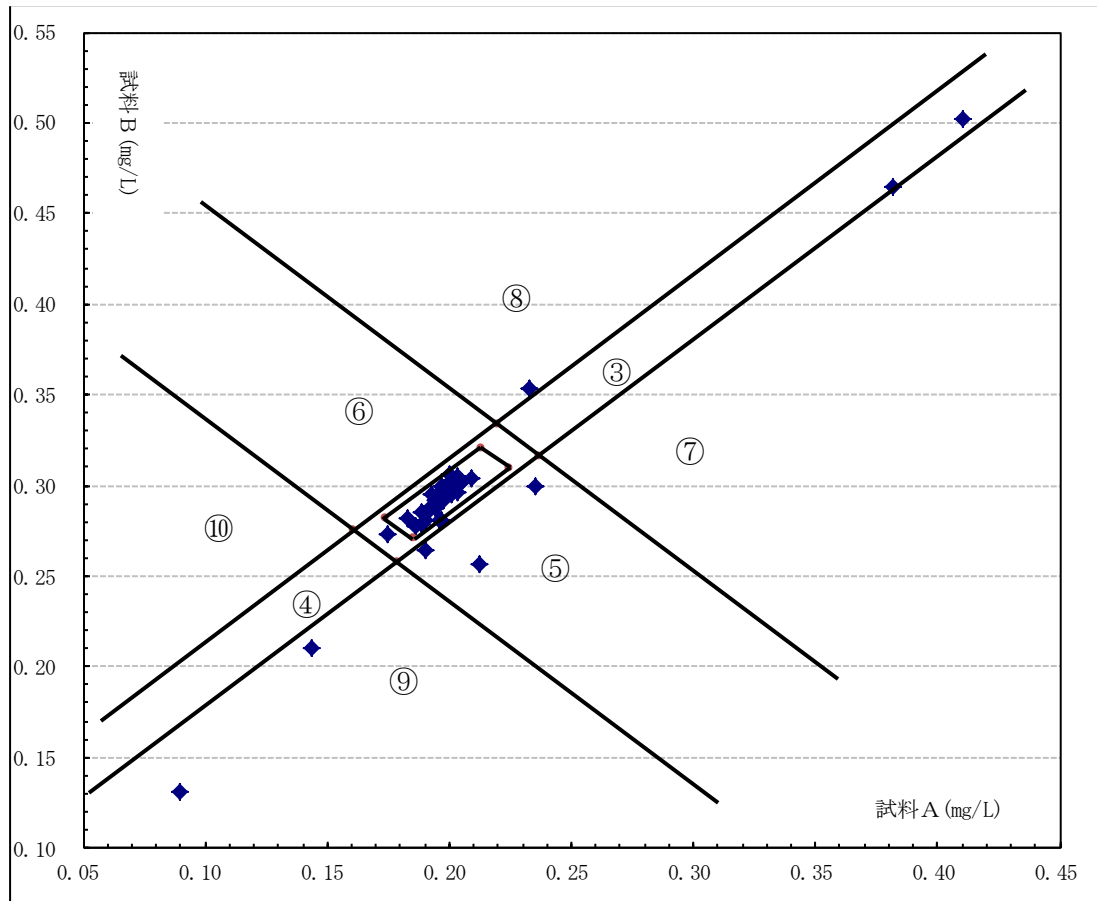


図-2 複合評価図

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

(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：一般社団法人 日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説

7. 分析条件等による値の分布状況

測定値のデータのほかに、アンケートで回答いただいたいくつかの分析条件についての集計結果を表-11-1 と表-11-2 に示す。

表-11-1 測定時の諸条件等アンケート結果

事業所 No.	分析日		経験 年数	分析方法		使用 した水	検量線		ブランク操作	
	1 回目	2 回目		測定法	分離 操作		種類	点数	測定/補正	ブランク濃度
1	11/9	11/9	20	吸光	無	超純水	絶対	5	無/	
2	11/4	11/5	5	吸光	無	超純水	絶対	5	有/有	0
3	11/9	11/20	6	吸光	無	超純水	絶対	7	無/	
4	11/18	11/19	1	ICP-MS	鉄共沈	超純水	内標準	6	有/有	0.0006
5	11/6	11/12	12	吸光		イオン	絶対	4	無/	
6	11/12	11/14	1	吸光	無	超純水	絶対	5	無/無	
7	11/16	11/18	7	吸光		蒸留水	絶対	6	有/無	0
8	11/26	11/27	7	吸光		イオン・RO	絶対	6	有/有	0.01
9	11/30	11/30	19	吸光	無	超純水	絶対	4	有/有	0
10	11/10	11/10	15	フリューム	鉄共沈	イオン	絶対	7	有/無	0
11	11/7	11/14	5	吸光		イオン	絶対	5	無/	
12	11/18	11/19	10	吸光	無	RO 水	絶対	5	有/無	0
13	11/4	11/5	0	吸光	無	RO 水	絶対	5	有/有	0.00
14	11/17	11/18	5	吸光	無	イオン	絶対	5	有/有	0.037
15	11/26	12/1	1	吸光	無	超純水	絶対	6	無/	
16	12/3	12/3	18	吸光		蒸留水	絶対	3	無/	
17	11/13	11/16	7	吸光	無	イオン	絶対	4	無/	
18	11/26	12/3	7	フリューム	鉄共沈	超純水	絶対	6	有/無	0.0006
19	11/11	11/19	1	流れ	無	蒸留・超純	絶対	5	有/無	0.00079
20	11/30	11/30	1	フリューム	鉄共沈	RO 水	絶対	5	有/有	0.0014
21	11/27	11/30	10	吸光		超純水	絶対	6	無/対照	
22	11/13	12/3	15	ICP 発光	無	超純水	絶対	5	有/無	0.003

表-11-2 測定時の諸条件等アンケート結果

事業所 No.	分析日		経験 年数	分析方法		使用 した水	検量線		ブランク操作	
	1回目	2回目		測定法	分離 操作		種類	点数	測定/補正	ブランク濃度
23	11/30	11/30	30	吸光	無	超純水	絶対	5	有/有	0
24	11/19	11/19	4	ICP-MS	無	超純水	内標準	7	有/無	0.000113
25	11/5	11/5	12	吸光	無	超純水	絶対	6	有/有	0.0002
26	11/16	11/16	5	吸光	無	超純水	絶対	7	無/	
27	11/6	11/11	15, 3	吸光	無	超純水	絶対	6	有/無	0.0007
28	11/17	11/19	8	吸光		蒸留水	絶対	5	有/無	0
29	11/16	11/17	5	ICP-MS	無	超純水	絶対	8	有/無	0.000048
30	11/4	11/4	1	吸光		蒸留水	絶対	5	有/有	0 mg
31	11/24	11/24	9	吸光		イオン	絶対	5	無/無	
32	12/2	12/3	4	吸光		超純水	絶対	4	有/有	0 mg
33	11/5	11/18	30	吸光		蒸留水	絶対	4	有/有	0
34	11/10	11/10	5	吸光		イオン	絶対	4	有/無	0 μg
35	11/12	11/13	1	吸光		RO水	絶対	8	有/有	0 mg
36	11/11	11/26	2	吸光		超純水	絶対	5	無/無	
37	12/1	12/2	2	吸光		イオン	絶対	6	無/無	
38	11/24	11/24	15	吸光		イオン	絶対	6	有/有	-0.00197 μg
39	11/4	12/3	0.5	吸光		イオン	絶対	8	無/無	
40	10/27	10/30	2	流れ		超純水	絶対	6	有/無	0.0004
41	11/11	11/16	2	吸光		イオン	絶対	6	無/	
42			7	吸光		超純水	絶対	5	有/有	0 μg
43	11/9	11/18	3	吸光		超純水	絶対	7	無/	
44	11/12	11/12	2	吸光		蒸留水	絶対	5	有/無	0 μg

表中の略号 吸光：ジフェニルカルバジド吸光光度法(65.2.1)、フーム：フーム原子吸光法(65.2.2)、
 ICP発光：ICP発光分光分析法(65.2.4)、ICP-MS：ICP質量分析法(65.2.5)、
 流れ：流れ分析法(ジフェニルカルバジド吸光光度)(65.2.6)
 分離操作 … 六価クロムの単離操作(備考11. b))
 使用した水 … イオン：イオン交換水

ブランク濃度の数値のみの単位は mg/L

アンケートで回答いただいたいくつかの分析条件による値の分布状況を以下に図示する。

① 分析日による分布 (図-3-1)

分析は 10/27～12/3 の期間で行われており、11/5～11/20 の期間に多く行われていた。3. 章で六価クロムの時間経過による変質のおそれを記した。また本試料は0.1 mol/Lの硝酸酸性で、三価と六価のクロムが共存していた。そのような状況にもかかわらず、分析日による明確な傾向は見られなかった。

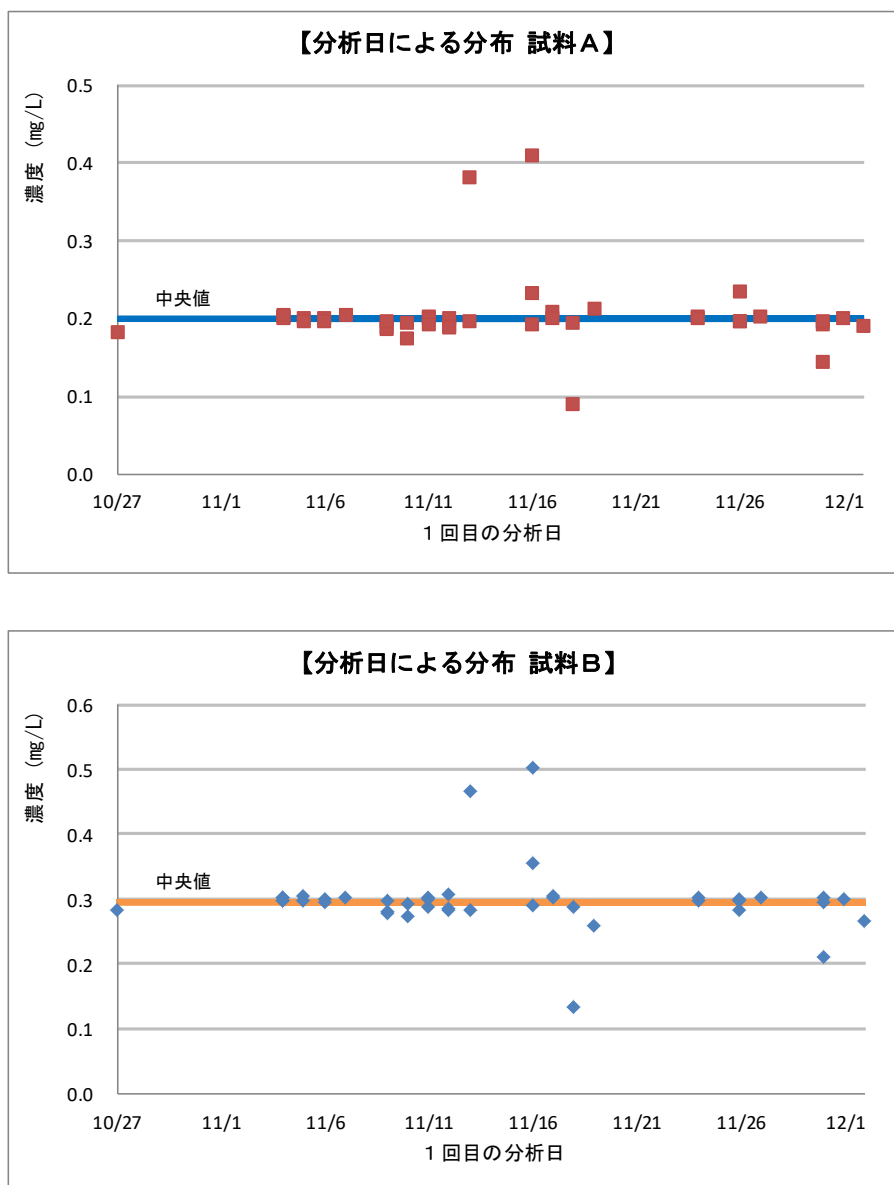


図-3-1 分析日による分布

② 経験年数による分布(図-3-2)

試験者の経験年数は、0 から 30 年で、10 年以内の経験年数が多く見られた。試料A、Bともに経験年数による明確な傾向は見られなかった。

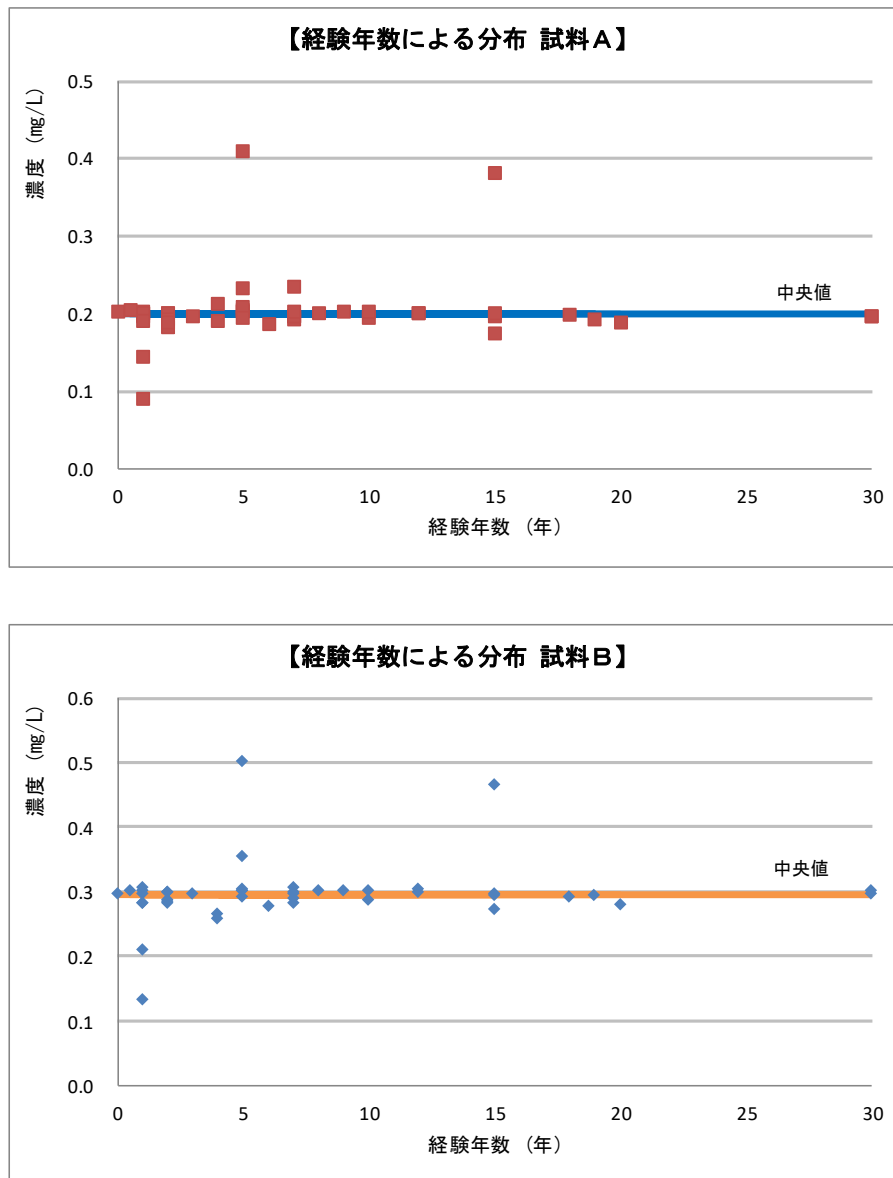


図-3-2 経験年数による分布

③ 使用した水の種類による分布(図-3-3)

使用水は大きく4種類に分かれ、超純水が最も多く使用されていた。

超純水を使用した機関のばらつきが大きく見えるが、六価クロムの分析では水の差異による値の増減(汚染や妨害など)は考えにくく、使用している機関数が多かっただけと思われる。

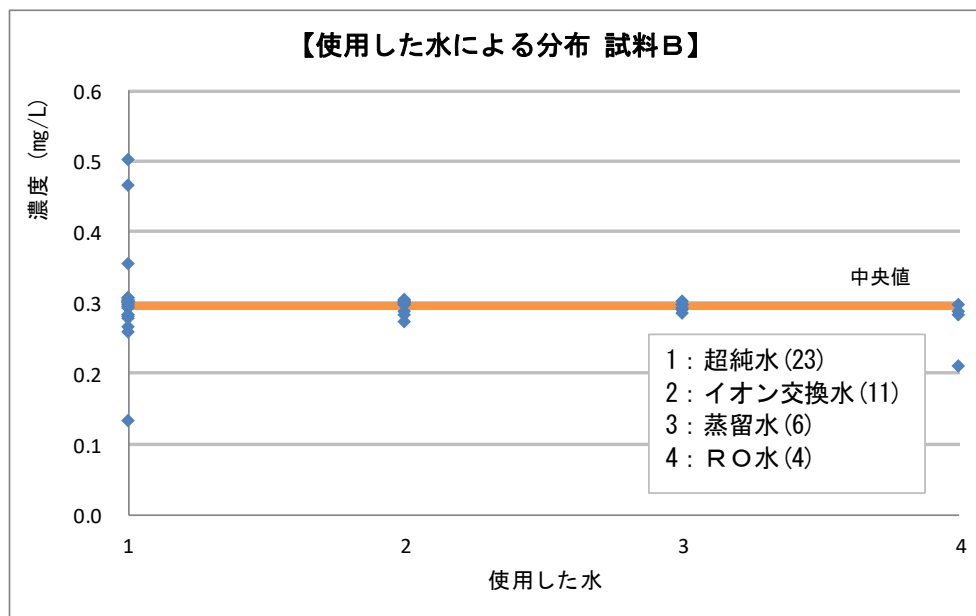
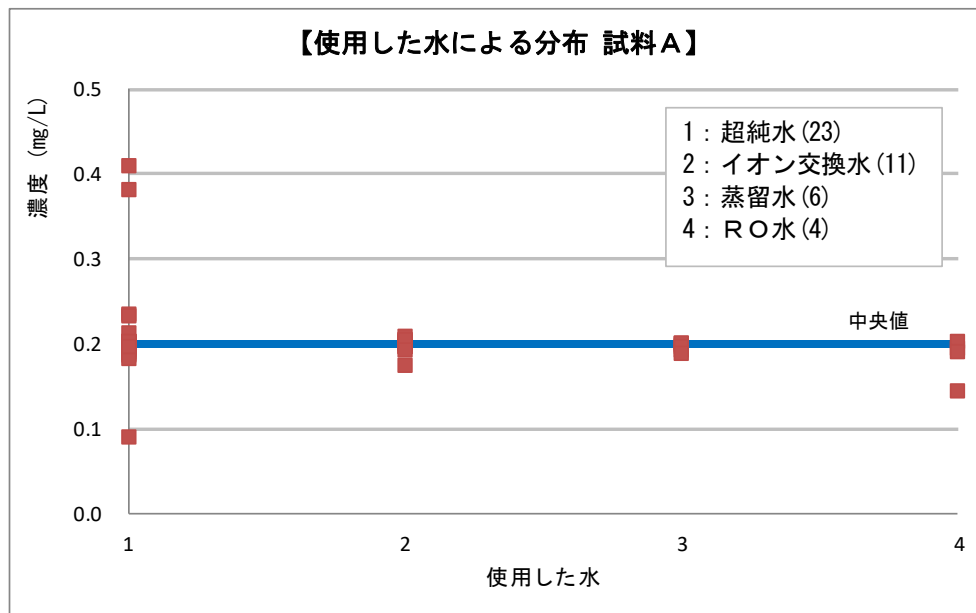


図-3-3 使用した水による分布

()内は使用した分析機関数

④ 分析方法による分布(図-3-4)

六価クロムの分析方法としては、1.章に記したとおり、ジフェニルカルバジド吸光光度法、フレイム原子吸光法、電気加熱(フレイムレス)原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法、流れ分析法、液体クロマトグラフィー誘導結合プラズマ質量分析(HPLC_ICP-MS)法がある。このうち、電気加熱原子吸光法と HPLC_ICP-MS 法を採用した機関はなかった。

ジフェニルカルバジド吸光光度法とそれを自動化した流れ分析法では、六価クロムと選択的に反応するために、三価クロムとの分離作業は不要である。

その他の方法で行うためには、三価クロムとの分離のために、硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)溶液を加え、アンモニア水で微アルカリ性とした後煮沸し、アンモニアを飛ばす。沈殿を熟成させ、5種Aろ紙でろ過し、温硝酸アンモニウム溶液で洗浄するという、鉄共沈の前処理操作が必要であった。

分布をみると、ジフェニルカルバジド吸光光度法と流れ分析法のばらつきは小さく、その他の分析方法で鉄共沈操作を行った機関は中央値と同程度あるいは低め、鉄共沈を行わなかった機関は同程度から高めに位置していた。

鉄共沈操作を行う場合、前述の操作を経るため多少のロスが生じる懸念があり、やや低めの値になる可能性がある。

対して鉄共沈を行わない場合、三価および六価クロムの合計量を分析することになる。今回対象となる3機関のうち2機関はほぼこの傾向に合致する。残り1機関は中央値とほぼ一致していたことから、鉄共沈処理を行っていた(記入漏れ)か、それ以外の前処理を行っていた可能性がある。

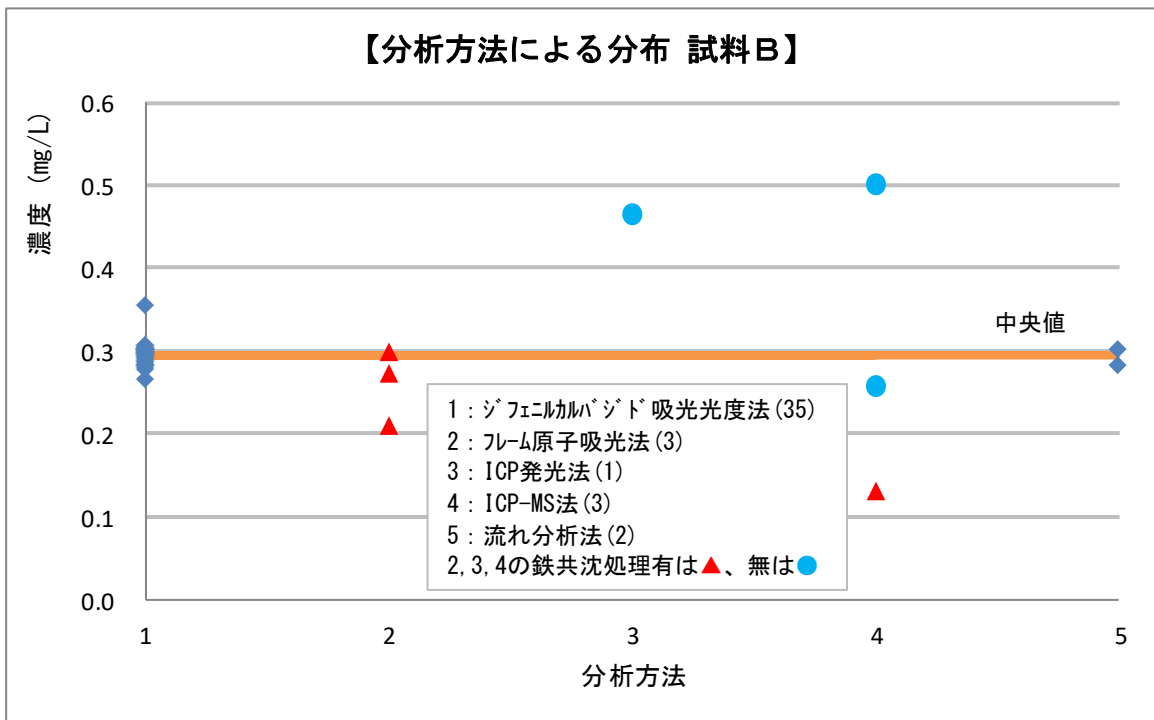
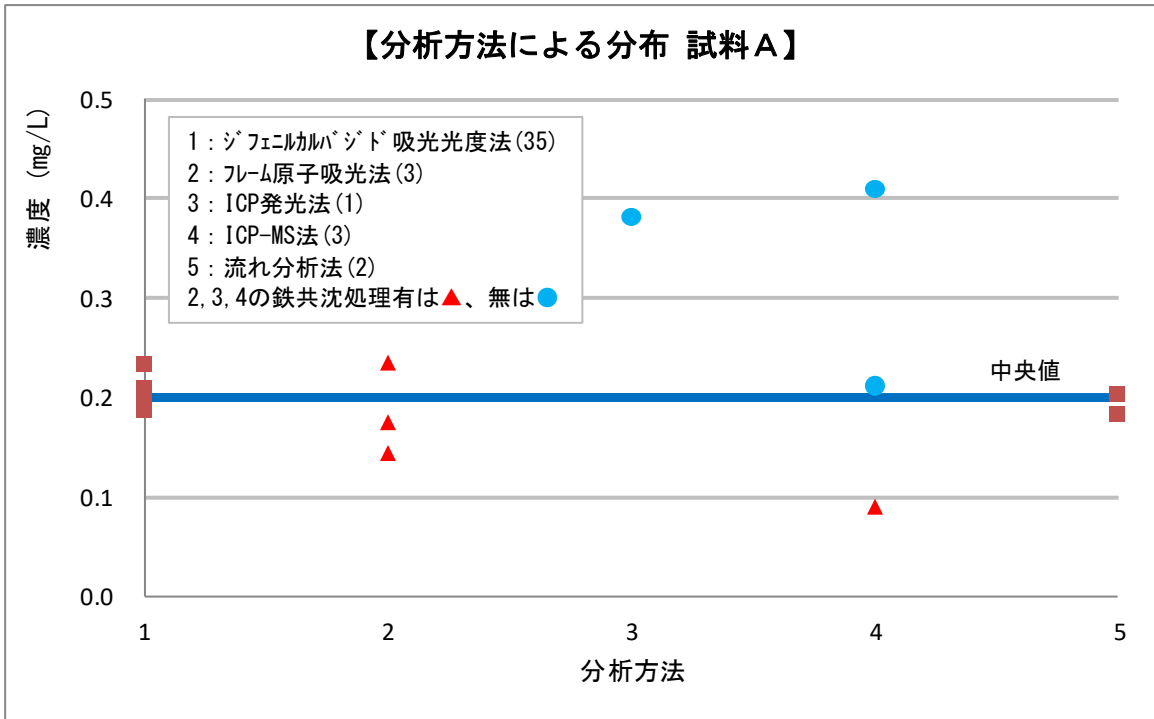


図-3-4 分析方法による分布
()内は採用した分析機関数

8. まとめ

今回の共同実験には、埼環協、神環協合わせて 44 事業所が参加した。

試料Aは六価クロムの調製期待値(0.20 mg/L)に対して、平均値 0.204 mg/L、中央値 0.199 mg/L であり、試料Bは調製期待値(0.30 mg/L)に対して、平均値 0.297 mg/L、中央値 0.296 mg/L であり、両試料ともに合致する結果が得られた。

しかし、変動係数はそれぞれ 23.2 %、17.4 %であり、近年の調査の中では高い値であった。z スコアが±3 を超えるデータは、試料Aが7、試料Bが6あり、外れ値はほとんどが(流れ分析法を含む)ジフェニルカルバジド吸光光度法以外の方法で行った機関であった。

今回は三価クロムと六価クロムが同程度の濃度が含まれる試料であった。六価クロムと選択的に反応するジフェニルカルバジド吸光光度法を採用した機関は、ばらつきが少なく定量できたのに対して、その他の分析法では鉄共沈などの前処理が必要となる試料であった。前処理を行わなければ三価と六価の合計として高い値を示し、前処理を行った場合には回収率の関係から低めになり、ばらつきが生じるおそれがある。

河川水では、六価クロム、全クロムともに検出されることは稀であるため、分析値を吟味することは少ないが、金属処理の排水やクロムに汚染された地下水の分析では、三価と六価の内訳が問題となることがある。今回のような混在試料についての事前の検討を行い、六価クロムがきちんと量れていることを確認しておく必要がある。

【参考資料】

- 1) JIS 使い方シリーズ 詳解 工場排水試験方法(JIS K0102:2019) 改訂 6 版 一般財団法人 日本規格協会
- 2) 一般社団法人 日本環境測定分析協会 HP TOP→測定分析の信頼性→技能試験→技能試験結果の解説
- 3) 分析技術者のための統計的方法 第2版・改訂増補 一般社団法人 日本環境測定分析協会