

2022 年度 埼環協共同実験(六価クロム)について

塩越圭¹・浄土真佐実²・田口紀明³・下中洋一⁴・池田昭彦⁵

1 協和化工(株) 2(株)東京久栄 3 アイエスエンジニアリング(株)環境分析開発センター

4(株)高見沢分析化学研究所 5 東邦化研(株)環境分析センター

1. はじめに

クロムは自然界では安定した酸化状態の三価と六価の形で存在しており、その大部分が自然由来の三価クロムで、僅かな六価クロムは主に工業的な要因で発生した人為由来である。

三価クロムは水、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く、人にとって糖質や脂質の代謝に必要な必須元素である。

一方、六価クロムは水溶性で酸化力が強く、有機物と接触するとその有機物を酸化して、自身は三価に変わる性質があり、この性質により強い毒性を有する。

六価クロムは毒性が強く、人への様々な健康影響があることから水質環境基準、排水基準、水道法水質基準、地下水基準、土壌溶出基準、産業廃棄物判定基準の多くの基準が設定されており、水質調査を行う計量証明事業所においては重要な項目である。

平成 30 年に内閣府食品安全委員会において健康影響に関する評価がなされたことを受けて、六価クロムは令和 2 年 4 月に水道水の基準値が 0.05mg/L から 0.02mg/L に、また令和 4 年 4 月に水質環境基準及び、地下水環境基準の基準値が 0.05mg/L から 0.02mg/L に強化された。今後は排水基準、地下水基準の地下浸透基準及び、浄化基準の見直しが予定されている。

六価クロムの環境基準(環告第 59 号)の試験方法は日本産業規格の工場排水試験方法(JIS K 0102)を引用しているが、基準値の強化に伴い、フレイム原子吸光法(65.2.2)が廃止され、ジフェニルカルバジド吸光光度法(65.2.1)では 50mm の吸収セルを用いることとなった。

本共同実験は強化された基準値 0.02mg/L 付近での分析精度及び、2020 年の埼環協共同実験(六価クロム)で課題とされた三価と六価の選択性を検証すべく実施した。

2. 実施要領

【工程】

試料配布 : 2022 年 10 月 19 日

報告期限 : 2022 年 11 月 18 日

【方法】

分析方法 : JIS K 0102 等に規定された方法

実施要領 : 配布した試料 A、B の 2 試料を 10 倍希釈したものを分析試料とし、日を変えて 2 回分析し、計 4 データを報告する。(10 倍希釈後の六価クロム濃度を報告する)

【試料調製】

ワーキンググループの設計に基づき、株式会社東京久栄に調製、配布を委託した。

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)1000mg/L) 5mL、クロム標準液2（関東化学(株)、JCSS 化学分析用、Cr(III)1000mg/L) 1mL を超純水 250mL に加え溶解させた。さらに塩化ナトリウム（関東化学(株)、試薬特級を 105℃、2 時間乾燥させたもの）600g、硝酸（富士フィルム和光純薬(株)、有害金属分析用）150mL を加え、蒸留水（共栄製薬(株)）で 20L に定容し、攪拌・混合した後、250mL 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（関東化学(株)、JCSS 化学分析用、Cr(VI)1000mg/L) 3mL、クロム標準液2（関東化学(株)、JCSS 化学分析用、Cr(III)1000mg/L) 1mL を超純水 250mL に加え溶解させた。さらに塩化ナトリウム（関東化学(株)、試薬特級を 105℃、2 時間乾燥させたもの）600g、硝酸（富士フィルム和光純薬(株)、有害金属分析用）150mL を加え、蒸留水（共栄製薬(株)）で 20L に定容し、攪拌・混合した後、250mL のポリエチレン製容器 60 本に分取した。

配布溶液の調整期待値は下記のとおりである。

試料A：Cr(VI) 0.25 mg/L、Cr(III) 0.05 mg/L

試料B：Cr(VI) 0.15 mg/L、Cr(III) 0.05 mg/L

試料A、Bとも 0.1mol/L-硫酸酸性、30000mg/L の塩化ナトリウム含有している。

※上記の配布溶液を 10 倍希釈したものを分析試料とした。

3. 安定性・均質性の検討

ワーキンググループの試験所において、試験開始時と 14 日後にそれぞれ独立した 5 つの試料瓶から 2 回の測定を行った。その結果を表-1-1 と表-1-2 に示す。

表-1-1 六価クロムの安定性・均質性試験結果(試料A)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
開始時	No. 1	0.0250	0.0251	0.0251	0.0249
	No. 2	0.0249	0.0245	0.0247	
	No. 3	0.0246	0.0248	0.0247	
	No. 4	0.0250	0.0248	0.0249	
	No. 5	0.0250	0.0250	0.0250	
14 日後	No. 1	0.0251	0.0251	0.0251	0.0251
	No. 2	0.0251	0.0250	0.0251	
	No. 3	0.0251	0.0251	0.0251	
	No. 4	0.0250	0.0250	0.0250	
	No. 5	0.0251	0.0250	0.0251	

(単位：mg/L)

表-1-2 六価クロムの安定性・均質性試験結果(試料B)

測定時期	試料	測定結果 (mg/L)		平均	総平均
		n=1	n=2		
開始時	No. 1	0.0150	0.0151	0.0151	0.0151
	No. 2	0.0151	0.0152	0.0152	
	No. 3	0.0151	0.0151	0.0151	
	No. 4	0.0149	0.0150	0.0150	
	No. 5	0.0151	0.0152	0.0152	
14日後	No. 1	0.0151	0.0151	0.0151	0.0150
	No. 2	0.0149	0.0150	0.0150	
	No. 3	0.0150	0.0150	0.0150	
	No. 4	0.0150	0.0150	0.0150	
	No. 5	0.0151	0.0150	0.0151	

(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)」にしたがって安定性の評価を行った。この結果を表-2 に示す。

表-2 安定性試験評価結果

	X_{max}	X_{min}	$X_{max} - X_{min}$	$0.3\sigma_R$	$X_{max} - X_{min} \leq 0.3\sigma_R$
試料A	0.02506	0.02487	0.00019	0.00044	○
試料B	0.01502	0.01508	-0.00006	0.00042	○

X_{max} ：各試験日における測定値の平均値の大きい方

X_{min} ：各試験日における測定値の平均値の小さい方

$0.3\sigma_R$ ：技能試験標準偏差(正規四分位数範囲) = 各試料の IQR × 0.7413 の値の 0.3 倍

均質性試験についても、同じ分析結果を用いて評価した。結果を表-3 に示す。

表-3 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	0.00012	0.00044	○
試料B	0.00007	0.00042	○

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、試料A、試料Bとも安定性、均質性は判定基準を満たし、問題なしと判断された。

4. 共同実験の参加機関

2022年度の共同実験は、埼環協会員事業所及び関連団体から24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22機関、合計46機関に参加いただいた。参加機関のリストを表-4-1と表-4-2に示す。

表-4-1 共同実験の参加機関(埼環協会員事業所及び関連団体)

アイエスエンジニアリング(株)	埼玉ゴム工業(株)
アルファー・ラボラトリー(株)	(株)高見沢分析化学研究所
エヌエス環境(株)東京支社 東京分析センター	(株)東京久栄
(株)環境管理センター 北関東技術センター	(株)東京建設コンサルタント
(株)環境技研 戸田テクニカルセンター	東邦化研(株)
(株)環境総合研究所	内藤環境管理(株)
(株)環境テクノ	日本総合住生活(株)
(株)関東環境科学	前澤工業(株)
協和化工(株)	山根技研(株)
(株)熊谷環境分析センター	ラボテック(株)
(株)建設環境研究所	(株)環境分析研究所
(一社)埼玉県環境検査研究協会	(株)日本化学環境センター

表-4-2 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)ダイワ
(株)オオスミ	(株)タツタ環境分析センター
(株)神奈川環境研究所	(株)タツノ
三友プラントサービス(株) 川崎工場	(株)ニチュウ・テクノ
三友プラントサービス(株) 第二工場	富士産業(株)
三友プラントサービス(株) 横浜工場	三菱化工機アドバンス(株)
JFE 東日本ジーエス(株)	ムラタ計測器サービス(株)
(株)島津テクノリサーチ	ユーロフィン日本環境(株)
(株)湘南分析センター	(株)横須賀環境技術センター

なお、上記の表と後述の結果一覧表の並び順との関連はない。

5. 調査結果

今回の報告値を表-5 に示す。

表-5 調査結果一覧表

事業所 No.	試料A結果(mg/L)			試料B結果(mg/L)			事業所 No.	試料A結果(mg/L)			試料B結果(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	0.025	0.025	0.025	0.015	0.015	0.015	24	0.027	0.027	0.027	0.016	0.017	0.017
2	0.025	0.024	0.025	0.015	0.014	0.015	25	0.021	0.022	0.022	0.012	0.011	0.012
3	0.024	0.024	0.024	0.015	0.015	0.015	26	0.024	0.024	0.024	0.015	0.015	0.015
4	0.018	0.018	0.018	0.012	0.011	0.012	27	0.023	0.022	0.023	0.014	0.013	0.014
5	0.025	0.025	0.025	0.016	0.015	0.016	28	0.0258	0.0258	0.0258	0.0163	0.0164	0.0164
6	0.020	0.019	0.020	0.012	0.014	0.013	29	0.024	0.024	0.024	0.015	0.014	0.015
7	0.021	0.022	0.022	0.014	0.013	0.014	30	0.022	0.023	0.023	0.012	0.014	0.013
8	0.0251	0.0244	0.0248	0.0149	0.0142	0.0146	31	0.024	0.024	0.024	0.014	0.014	0.014
9	0.022	0.021	0.022	0.013	0.013	0.013	32	0.023	0.023	0.023	0.015	0.015	0.015
10	0.024	0.024	0.024	0.014	0.014	0.014	33	0.024	0.026	0.025	0.015	0.015	0.015
11	0.025	0.025	0.025	0.015	0.015	0.015	34	0.022	0.022	0.022	0.012	0.013	0.013
12	0.058	0.057	0.058	0.044	0.047	0.046	35	0.025	0.025	0.025	0.015	0.015	0.015
13	0.019	0.019	0.019	0.012	0.010	0.011	36	0.024	0.024	0.024	0.014	0.014	0.014
14	0.0245	0.0246	0.0246	0.0147	0.0148	0.0148	37	0.024	0.024	0.024	0.012	0.012	0.012
15	0.026	0.026	0.026	0.015	0.015	0.015	38	0.026	0.026	0.026	0.016	0.016	0.016
16	0.024	0.024	0.024	0.015	0.014	0.015	39	0.026	0.026	0.026	0.016	0.016	0.016
17	0.0219	0.0211	0.0215	0.0126	0.0129	0.0128	40	0.023	0.023	0.023	0.014	0.014	0.014
18	0.033	0.031	0.032	0.015	0.016	0.016	41	0.025	0.025	0.025	0.014	0.014	0.014
19	0.0385	0.0385	0.0385	0.0274	0.0278	0.0276	42	0.025	0.025	0.025	0.015	0.015	0.015
20	0.022	0.024	0.023	0.013	0.013	0.013	43	0.037	0.032	0.035	0.018	0.015	0.017
21	0.0233	0.0233	0.0233	0.0142	0.0148	0.0145	44	0.0291	0.0296	0.0294	0.0175	0.0182	0.0179
22	0.026	0.025	0.026	0.016	0.015	0.016	45	0.025	0.025	0.025	0.015	0.015	0.015
23	0.025	0.024	0.025	0.016	0.015	0.016	46	0.025	0.025	0.025	0.017	0.016	0.017

なお、報告値は桁数の調整は行わず、報告いただいたままの値を掲載した。

6. 統計的な検討

埼環協及び、神環協のデータを併せて検討を行った。

基本的な統計量を表-6 に示す(1 回目と 2 回目の平均値を使用)。評価に用いる付与値は全報告値の中央値(メジアン)を採用した。すべてのデータを用いた分散分析表を表-7 に、頻度分布図(ヒストグラム)を図-1、図-2 に示す。

試料Aの平均値が 0.0253mg/L(中央値 0.0245 mg/L)、試料Bの平均値が 0.0154mg/L(中央値 0.0149 mg/L) と調整期待値とほぼ一致していた。

分散分析表より、室内精度(併行精度)は試料Aが RSD 2.9%、試料Bが RSD 4.6%と良好であったが、室間精度(再現精度)は試料Aが RSD 23.7%、試料Bが RSD 33.5%と不良であった。

また、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が 1 機関(No. 12)、試料Bが 1 機関(No. 12)のデータが棄却された(表-8 参照)。

試料A、試料Bの各 z スコアを表-9 に示す。試料Aでは z スコア±2 以上が 12 データあり、そのうち 8 データが z スコア±3 を超過した。試料Bでは z スコア±2 以上が 7 データ、そのうち 2 データが z スコア±3 を超過した。

表-6 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	46	46	メジアン	0.0276	-0.0071
平均値	\bar{x}	0.0253	0.0154	第1四分位	0.0256	-0.0071
最大値	max	0.0575	0.0455	第3四分位	0.0289	-0.0064
最小値	min	0.0180	0.0110	IQR	0.0033	0.00071
範囲	R	0.0395	0.0345	IQR×0.7413	0.0024	0.00052
標準偏差	s	0.0060	0.0051			
変動係数	RSD%	23.6	33.4			
中央値(メジアン)	\tilde{x}	0.0245	0.0149			
第1四分位数	Q1	0.0230	0.0136			
第3四分位数	Q3	0.0250	0.0155			
四分位数範囲	IQR	0.0020	0.0019			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.0015	0.0014			
ロバストな変動係数		6.1	9.3			
平方和	S	0.0016	0.0012			
分散	V	0.000036	0.000026			

表-7 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	0.0032	45	0.0001	135.95	**	2.95351E-37
残差	0.0000	46	0.0000			
合計	0.0032	91				

平均値	\bar{x}	0.025	RSD%
併行精度	σ_w	0.0007	2.9
再現精度	σ_L	0.0060	23.7
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.0020	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.0166	

$D_2(0.95)$ 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	0.0024	45	0.0001	106.59	**	7.27505E-35
残差	0.0000	46	0.0000			
合計	0.0024	91				

平均値	\bar{x}	0.015	RSD%
併行精度	σ_w	0.0007	4.6
再現精度	σ_L	0.0052	33.5
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.0020	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.0143	

$D_2(0.95)$ は 2.77 を用いた

データ区間	頻度	相対度数 (%)
0.018未満	0	0.0
0.018以上～0.02未満	3	6.5
0.02以上～0.022未満	4	8.7
0.022以上～0.024未満	7	15.2
0.024以上～0.026未満	22	47.8
0.026以上～0.028未満	5	10.9
0.028以上～0.03未満	1	2.2
0.03以上～0.032未満	0	0.0
0.032以上	4	8.7
	46	

中央値	0.025
Z= 3	0.029
Z=-3	0.020

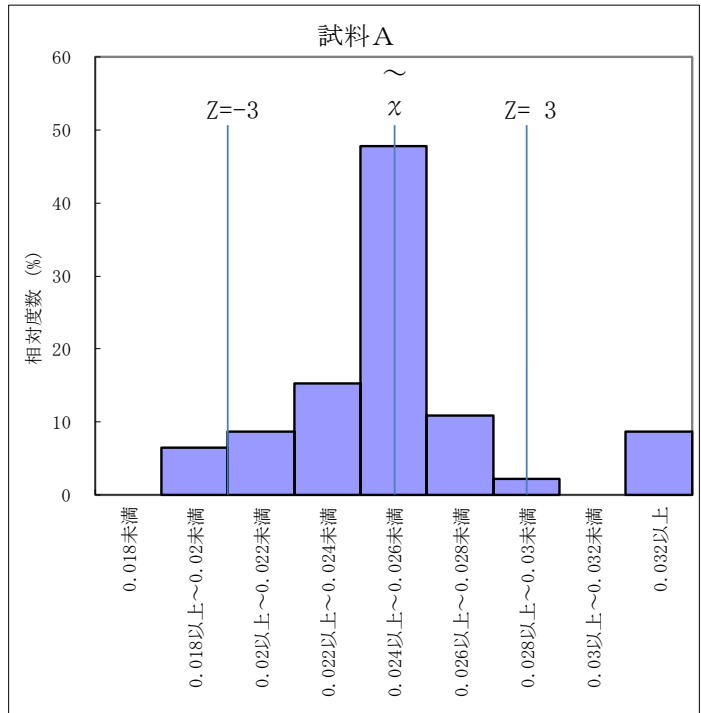


図-1 試料Aの頻度分布

データ区間	頻度	相対度数 (%)
0.011未満	0	0.0
0.011以上～0.013未満	5	10.9
0.013以上～0.015未満	17	37.0
0.015以上～0.017未満	21	45.7
0.017以上～0.019未満	1	2.2
0.019以上～0.021未満	0	0.0
0.021以上～0.023未満	0	0.0
0.023以上～0.025未満	0	0.0
0.025以上	2	4.3
	46	

中央値	0.015
Z= 3	0.019
Z=-3	0.011

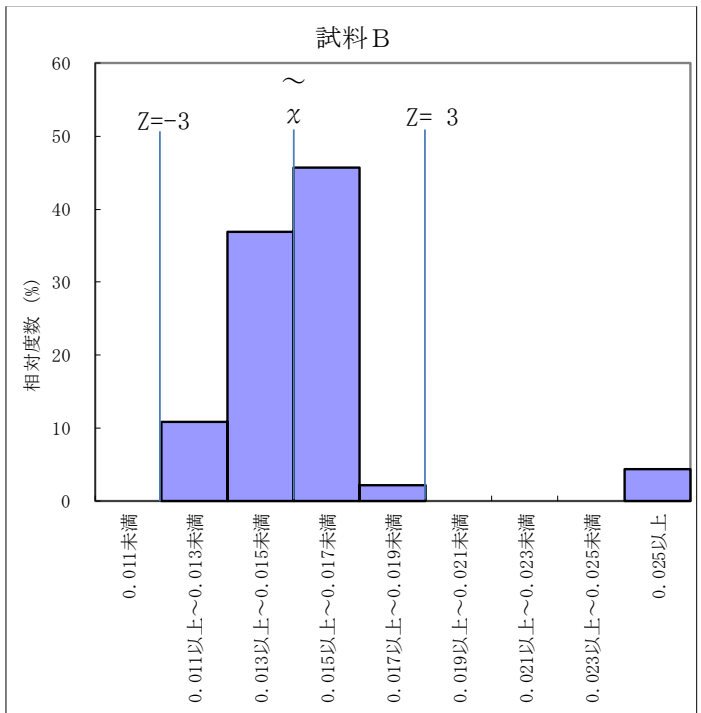


図-2 試料Bの頻度分布

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	-0.055	-0.078	24	0.279	0.214
2	-0.139	-0.175	25	-0.641	-0.759
3	-0.223	-0.078	26	-0.223	-0.078
4	-1.226	-0.759	27	-0.474	-0.369
5	-0.055	0.020	28	0.078	0.185
6	-0.975	-0.467	29	-0.223	-0.175
7	-0.641	-0.369	30	-0.474	-0.467
8	-0.097	-0.165	31	-0.223	-0.272
9	-0.641	-0.467	32	-0.390	-0.078
10	-0.223	-0.272	33	-0.055	-0.078
11	-0.055	-0.078	34	-0.557	-0.564
12	5.380	5.856	35	-0.055	-0.078
13	-1.059	-0.856	36	-0.223	-0.272
14	-0.131	-0.126	37	-0.223	-0.661
15	0.112	-0.078	38	0.112	0.117
16	-0.223	-0.175	39	0.112	0.117
17	-0.641	-0.515	40	-0.390	-0.272
18	1.115	0.020	41	-0.055	-0.272
19	2.202	2.374	42	-0.055	-0.078
20	-0.390	-0.467	43	1.533	0.214
21	-0.340	-0.175	44	0.672	0.477
22	0.028	0.020	45	-0.055	-0.078
23	-0.139	0.020	46	-0.055	0.214
Grubbsの表より、n=46、±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…1、試料B…1)					

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	0.337	0.090	24	1.686	1.169
2	0.000	-0.270	25	-2.023	-2.428
3	-0.337	0.090	26	-0.337	0.090
4	-4.384	-2.428	27	-1.349	-0.989
5	0.337	0.450	28	0.877	1.061
6	-3.372	-1.349	29	-0.337	-0.270
7	-2.023	-0.989	30	-1.349	-1.349
8	0.169	-0.234	31	-0.337	-0.630
9	-2.023	-1.349	32	-1.012	0.090
10	-0.337	-0.630	33	0.337	0.090
11	0.337	0.090	34	-1.686	-1.709
12	22.258	22.033	35	0.337	0.090
13	-3.710	-2.788	36	-0.337	-0.630
14	0.034	-0.090	37	-0.337	-2.068
15	1.012	0.090	38	1.012	0.809
16	-0.337	-0.270	39	1.012	0.809
17	-2.023	-1.529	40	-1.012	-0.630
18	5.059	0.450	41	0.337	-0.630
19	9.443	9.155	42	0.337	0.090
20	-1.012	-1.349	43	6.745	1.169
21	-0.809	-0.270	44	3.271	2.140
22	0.674	0.450	45	0.337	0.090
23	0.000	0.450	46	0.337	1.169
2 < z ≤ 3 : 試料 A …4、試料 B …5					
z > 3 : 試料 A …8、試料 B …2					

複合評価図を図-3 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。

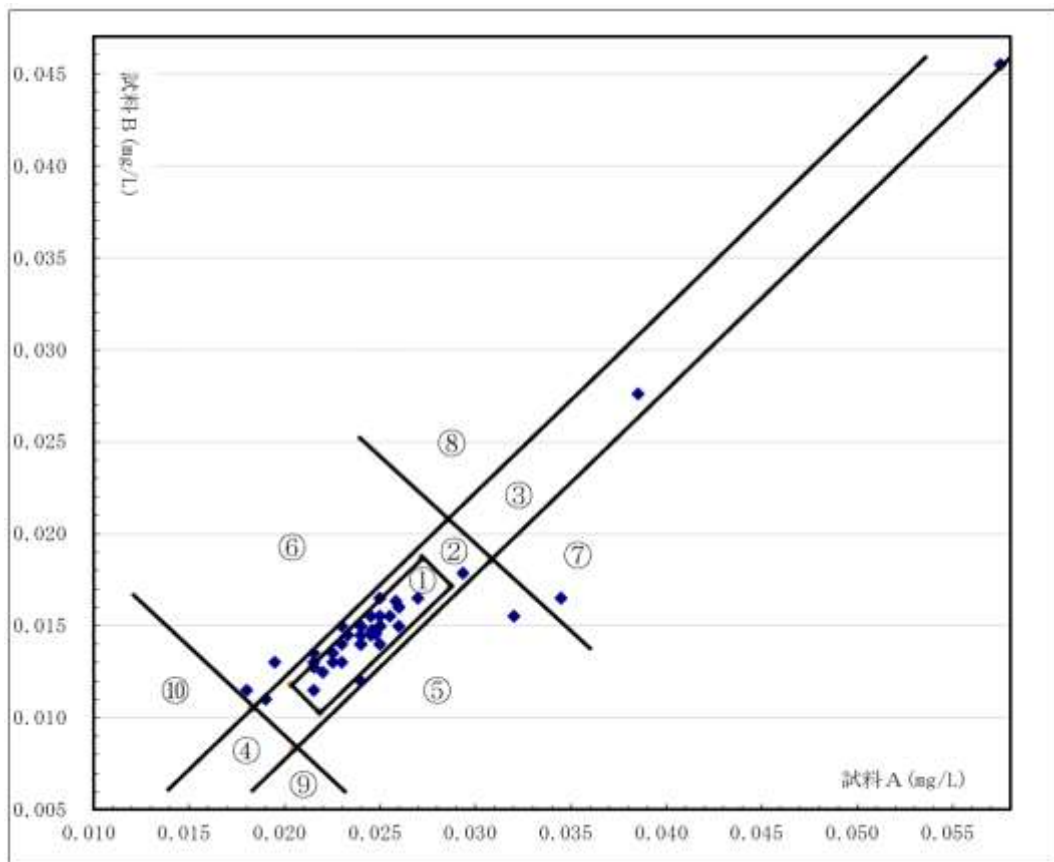


図-3 複合評価図

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い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い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。

集計項目は、分析日、試験者の経験年数、使用した分析方法と分解操作の有無、使用した水の種類、標準液の調整方法、検量線の点数と種類、ブランク測定の有無である。

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		試験者 経験年数	分析方法		使用した 水	標準液の 調整方法	検量線		ブランク操作 の確認
	1回目	2回目		年	測定法			分解操作	点数	
1	10/19	10/20	1	ジフェニル	無し	超純水	市販品	6	絶対検量線	有
2	11/11	11/17	2	ジフェニル	無回答	蒸留水	自社調製	6	絶対検量線	有
3	10/24	10/26	15	ジフェニル	無回答	超純水	市販品	6	絶対検量線	有
4	11/1	11/2	10	電気加熱	有	蒸留水	市販品	5	絶対検量線	有
5	10/21	10/28	5	流れ分析	無回答	超純水	市販品	5	絶対検量線	有
6	11/1	11/11	1	ジフェニル	無回答	超純水	市販品	4	絶対検量線	有
7	10/21	10/27	0	ジフェニル	無回答	その他	市販品	5	絶対検量線	有
8	10/20	10/28	29	ジフェニル	無し	超純水	市販品	6	絶対検量線	無し
9	10/25	10/26	3.5	ジフェニル	無回答	超純水	市販品	7	絶対検量線	有
10	10/31	11/2	無回答	ジフェニル	無回答	イオン交換	市販品	8	絶対検量線	無し
11	10/19	11/2	10	ジフェニル	無し	超純水	市販品	5	絶対検量線	有
12	11/1	11/14	8	ICP-AES	有	超純水	市販品	7	内標準	有
13	11/17	11/17	4	フレイム原子	有	RO水	市販品	5	絶対検量線	無し
14	10/27	11/7	14	ジフェニル	無回答	イオン交換水	市販品	4	絶対検量線	有
15	10/20	10/21	7	ジフェニル	無回答	イオン交換水	市販品	4	絶対検量線	無し
16	10/28	11/10	4	ICP-MS	有	超純水	市販品	5	内標準	無し
17	11/5	11/7	3	ジフェニル	無回答	イオン交換水	市販品	5	絶対検量線	無し
18	11/10	11/21	1	電気加熱	有	超純水	市販品	5	標準添加	無し
19	10/31	11/8	20	ICP-AES	無し	イオン交換水	市販品	7	絶対検量線	無回答
20	10/25	10/27	1	流れ分析	無し	超純水	市販品	6	絶対検量線	無し
21	10/22	11/14	3	ジフェニル	無回答	蒸留水	市販品	7	絶対検量線	有
22	11/10	11/17	5	ジフェニル	無回答	超純水	市販品	7	絶対検量線	無し
23	11/1	11/1	1	ICP-MS	有	超純水	市販品	6	内標準	有
24	10/25	10/26	10	ジフェニル	無回答	超純水	市販品	4	絶対検量線	有
25	10/24	10/25	3	ICP-MS	有	超純水	市販品	4	内標準	無し
26	10/19	11/14	14	ジフェニル	無回答	超純水	市販品	4	絶対検量線	有
27	11/8	11/11	5	ジフェニル	無回答	イオン交換水	市販品	6	絶対検量線	無し

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		試験者 経験年数 年	分析方法		使用した 水	標準液の 調整方法	検量線		ブランク操 作の確認
	1回目	2回目		分析法	分解操作			点数	種類	
28	10/20	10/21	10	ICP-MS	有	超純水	市販品	8	内標準	有
29	10/25	10/27	7	ジフェニル	無回答	イオン交換水	自社調製	5	絶対検量線	有
30	10/27	10/27	20	ジフェニル	無し	超純水	市販品	5	絶対検量線	無し
31	10/21	10/25	3	ジフェニル	無し	超純水	市販品	6	絶対検量線	有
32	10/19	10/21	30	ジフェニル	無し	超純水	市販品	6	絶対検量線	有
33	10/27	11/7	19	ジフェニル	無し	R0水	市販品	6	絶対検量線	有
34	11/1	11/8	13	ICP-MS	有	超純水	市販品	5	内標準	有
35	10/28	10/31	10	ジフェニル	無回答	蒸留水	市販品	5	絶対検量線	有
36	11/16	11/16	0	ジフェニル	無し	R0水	市販品	4	絶対検量線	有
37	11/17	11/17	21	ジフェニル	無し	超純水	市販品	4	絶対検量線	有
38	11/11	11/14	12	ジフェニル	無回答	超純水	市販品	6	絶対検量線	有
39	11/15	11/16	1	ジフェニル	無し	イオン交換	市販品	6	絶対検量線	有
40	10/25	10/25	5	ICP-MS	有り	超純水	市販品	6	内標準	有
41	10/22	10/29	5	ジフェニル	無回答	蒸留水	市販品	5	絶対検量線	有
42	10/21	10/21	8	ジフェニル	無し	超純水	市販品	5	絶対検量線	有
43	11/9	11/11	4	流れ分析	無回答	蒸留水	市販品	無回答	絶対検量線	無し
44	10/31	11/1	2	ジフェニル	無し	超純水	市販品	5	絶対検量線	無し
45	10/20	10/20	1	ジフェニル	無し	超純水	市販品	5	絶対検量線	有
46	10/27	10/27	無回答	ICP-MS	無回答	無回答	無回答	5	内標準	有

略号：ジフェニル・・・JIS K 0102 65.2.1 ジフェニルカルバジド吸光光度法

フレイム原子・・・JIS K 0102 65.2.2 フレイム原子吸光法

電気加熱・・・JIS K 0102 65.2.3 電気加熱原子吸光法

ICP-AES・・・JIS K 0102 65.2.4 ICP 発光分光分析法

ICP-MS・・・JIS K 0102 65.2.5 ICP 質量分析法

流れ分析・・・JIS K 0102 65.2.6 流れ分析法

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-4-1)

分析は10/19から11/21の期間で行われており、試料到着(10/19)から報告期限(11/18)の期間にまんべんなくデータが存在していた。分析日による明確な傾向は見られなかった。

本試料では0.1mol/Lの硝酸酸性に調整している。六価クロムは酸性下では強い酸化剤となり、有機物質などの夾雑物が共存する場合は反応して三価に還元される可能性がある。

環境中の実試料では夾雑物が含まれている可能性が高いと考えられ、六価クロムの試料の保存処理(JIS K 0102 3.3 b)9))は“そのままの状態です0～10℃の暗所に保存する”こととなっている。またサンプリング後は早めに分析をすることが望ましいと考えられる。

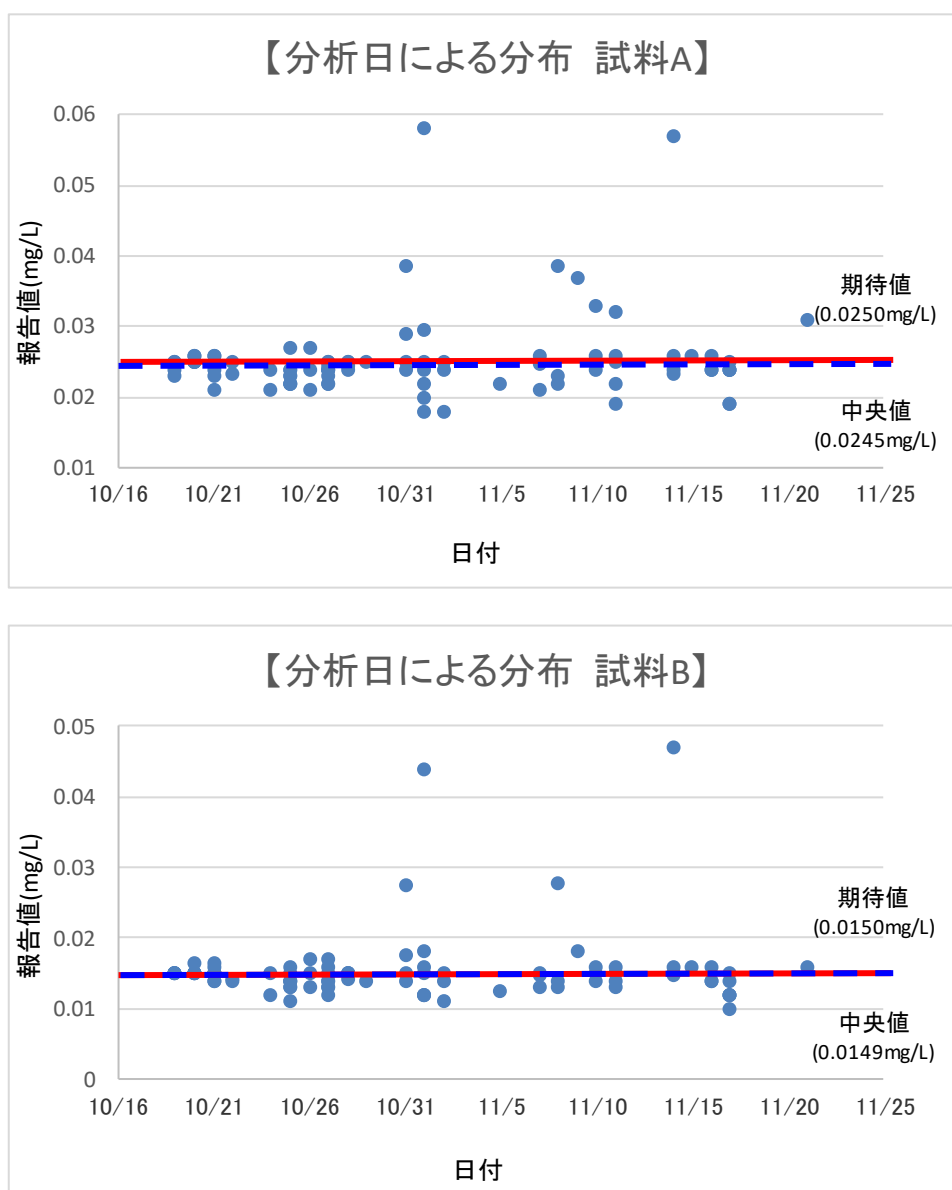


図-4-1 分析日による分布

② 経験年数による分布(図-4-2)

試験者の経験年数は、0 から 30 年で、無回答が 2 件あった。15 年以内の経験年数が多く見られ、全体の約 86% を占めていた。試料 A、B ともに経験年数 10 年以内で若干ばらつく傾向がみられたが、10 年を超えるデータ数が少ないため（全体の 25%）経験年数が長いほどばらつきが小さくなるとも判断できなかった。

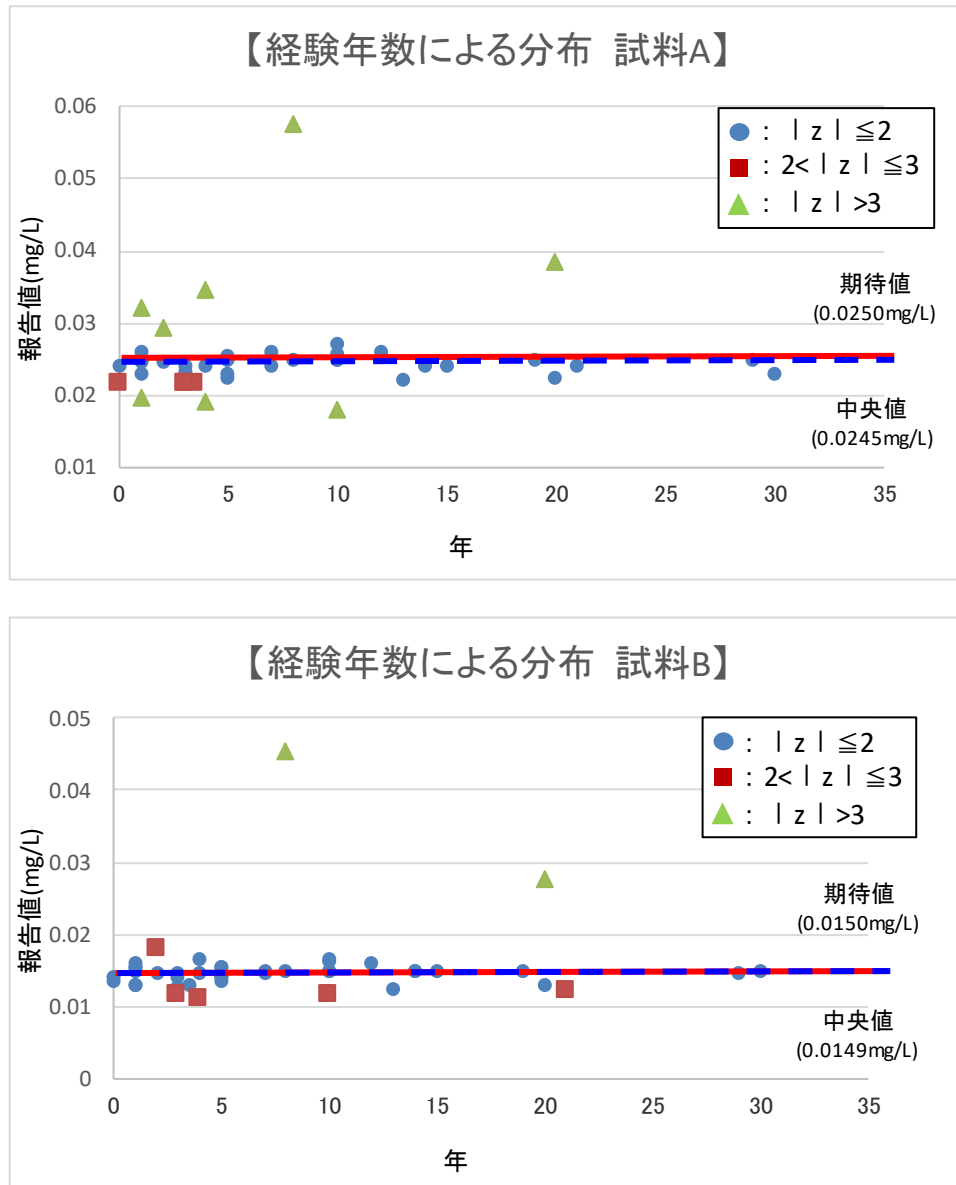


図-4-2 経験年数による分布

③ 分析方法による分布(図-4-3)

工場排水の六価クロム分析方法(JIS K 0102)は、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法がある。環境基準(環告第 59 号)の分析方法は、JIS K 0102 を引用しているが、基準値強化に伴い、下記判断基準の内容で検討され、“フレイム原子吸光法の廃止”、“ジフェニルカルバジド吸光光度法では原則として光路長 50mm セルを用いる”、“鉄共沈操作(分離操作)では添加回収試験を行う”、“流れ分析法では汽水又は海水の測定を行う場合は、添加回収試験を行う”ことが追加された。また液体クロマトグラフィー誘導結合プラズマ質量分析法は新規分析法で検証の必要があることから採用は見送られている。

(分析法選定の判断基準)

- ・ 定量下限値が新たな基準値(0.02mg/L)の1/2(0.01mg/L)以下であること
- ・ 機関内における繰り返し分析による変動係数が10%以内であること
- ・ 添加回収率が70～120%であること
- ・ 室間精度(3分析機関)が20%以下であること

分布から ICP 質量分析法以外の分析法に z スコア ± 3 を超えるデータがあり、特にフレイム原子吸光法、電気加熱吸光法、ICP 発光分光分析法の分離操作を必要とする分析法に大きい誤差が見られた。

2020 年に埼環協共同実験で実施した六価クロムの結果でも分離操作を必要とする分析法で誤差が大きい結果となり、三価と六価の分離が課題となっていた。

分離操作を必要としないジフェニルカルバジド吸光光度法と流れ分析法のみの 34 データで分散分析を行ってみると、室内精度は試料 A で 3.2%、試料 B で 4.2%、室間精度は試料 A で 10.5%、試料 B で 8.9%であり、概ね良好な結果となった。全データの分散分析では、室間精度は試料 A で 23.7%、試料 B で 33.5%と不良であったことから、やはり分離操作を必要とする分析法のデータに誤差が大きいことが言える。

またフレイム原子吸光法については、環境基準の分析方法に採用されなかったことから、本試料の 0.02mg/L 付近の濃度では装置の性能由来の誤差が生じる可能性も考えられた。

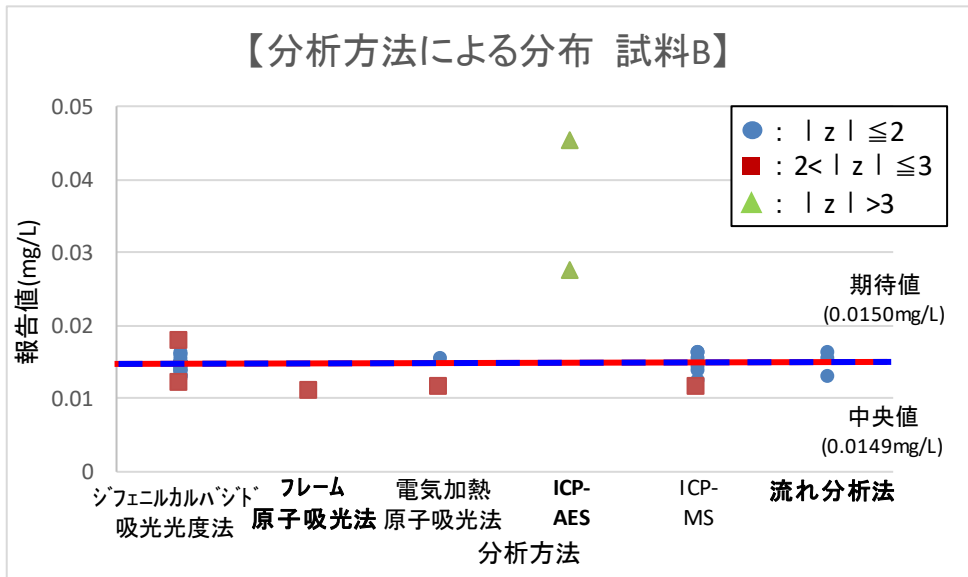
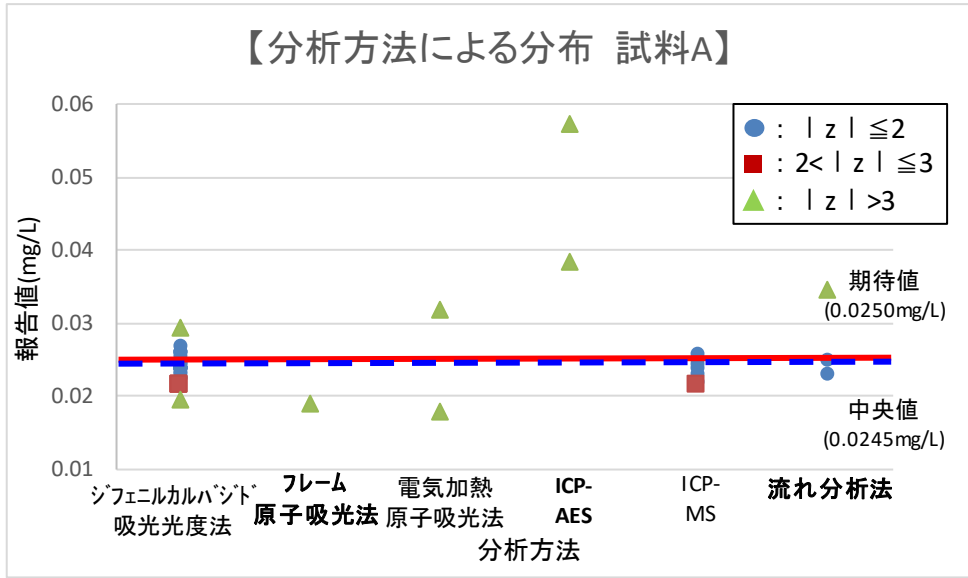


図-4-3 分析方法による分布

(ジフェニル…31、フレイム…1、電気加熱…2、ICP-AES…2、ICP-MS…7、流れ…3)

④ 分離操作の有無による分布(図-4-4)

三価クロムとの分離操作が必要であるフレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法の 12 データで分布を作成した。分離（鉄共沈）は、三価クロムを鉄（Ⅲ）と共沈させ、ろ過することで除去する方法である。分離を行わない場合は、三価と六価の合計量を分析することとなり、試料Aでは0.030mg/L（Cr(VI)：0.025, Cr(Ⅲ)：0.05）、試料Bでは0.020mg/L（Cr(VI)：0.015, Cr(Ⅲ)：0.05）となる。

分離操作“あり”では正と負の誤差が見られた。分離操作は沈殿生成時のpH・温浴時間・ろ過温度条件等を正しく行わないと“六価クロム自体も共沈する”、“三価クロムの全量が共沈しない”等の正と負の誤差になる可能性があり、分析者の習熟度により大きくばらつくことが懸念されている。“なし”では試料A、Bとも正の誤差を生じており、三価と六価の合計量を分析していた。“無回答”では中央値とほぼ一致していたことから分離操作を行っていたと考えられた。

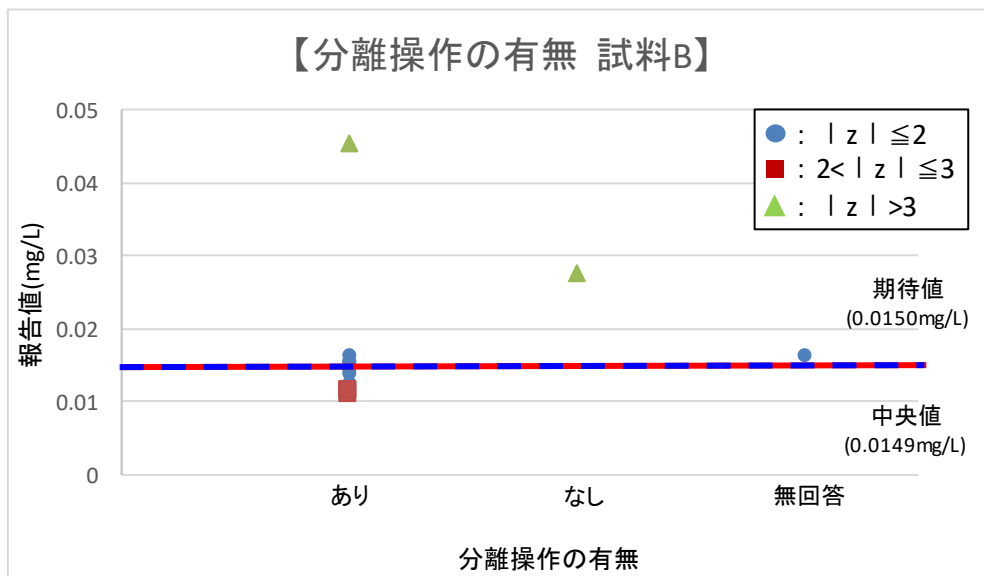
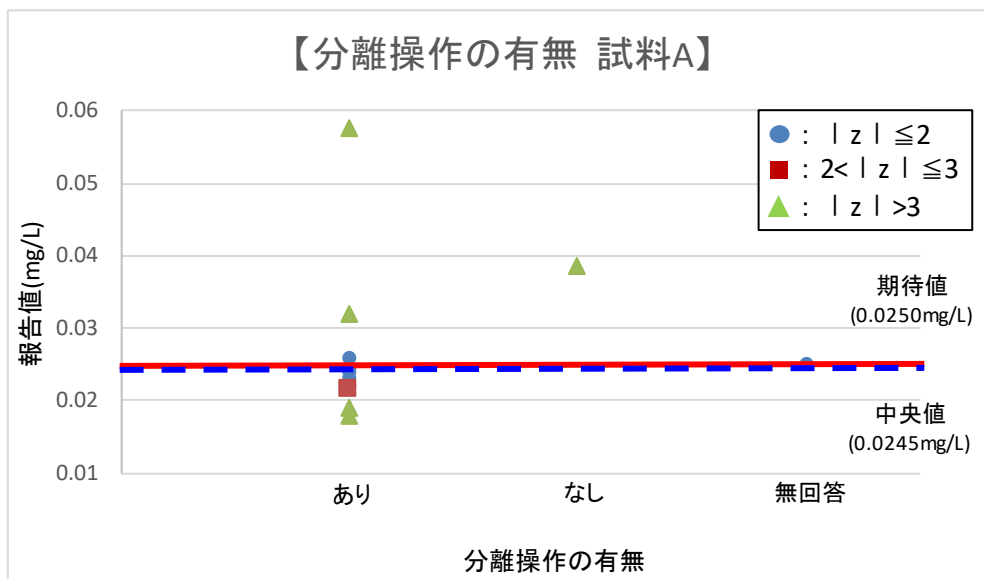


図-4-4 分析方法による分布
(あり…10、なし…1、無回答…1)

⑤ 使用した水の種類による分布 (図-4-5)

使用水は5種類に分かれ、その他が1件、無回答が1件あった。超純水が27データと最も多く使用されていた。

全体の分布状況からは使用した水の違いによる傾向は判断できなかった。六価クロムの分析では水の種類によるコンタミネーションや妨害の違いは少ないと考えられる。

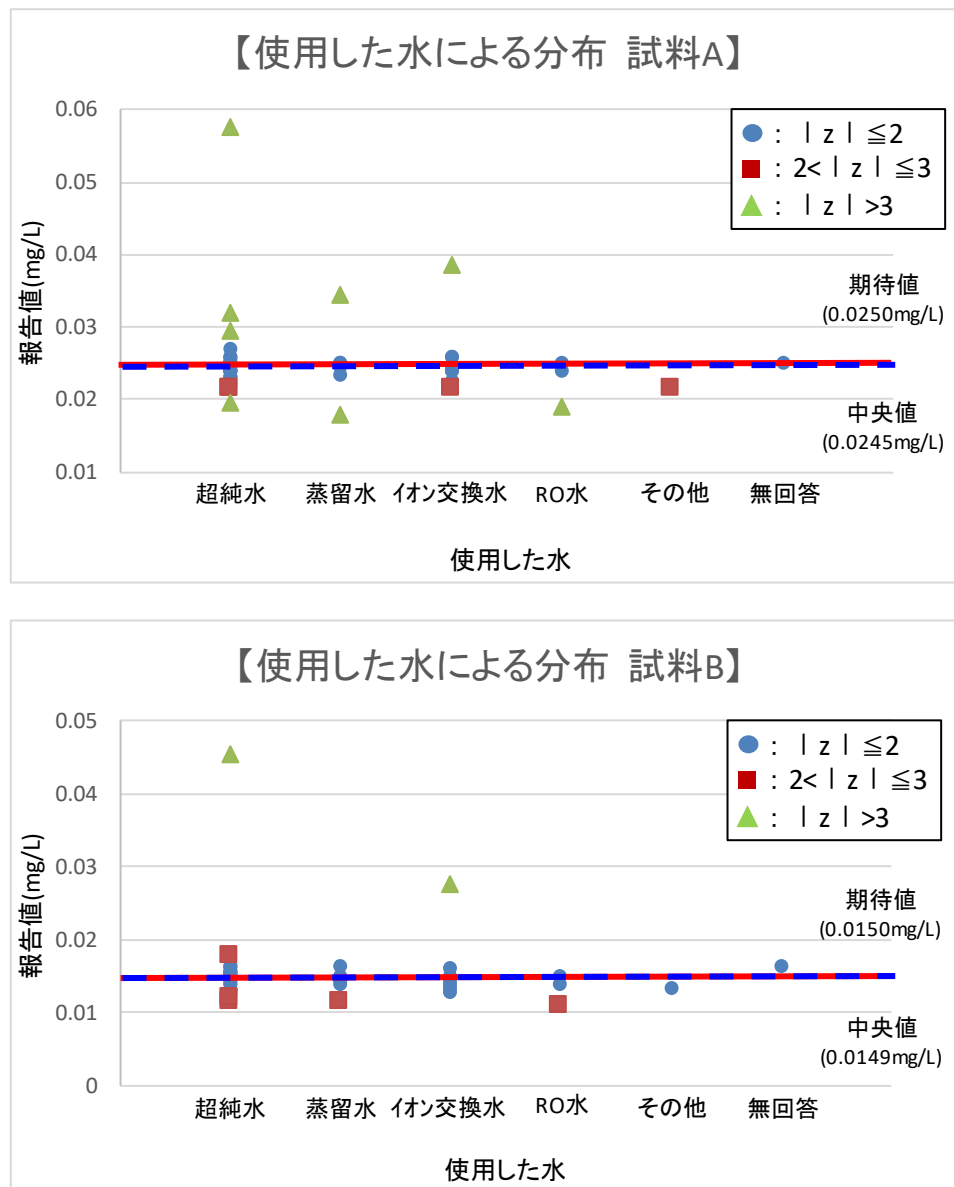


図-4-5 使用した水の種類による分布

(超純水…27、蒸留水…6、イオン交換水…8、RO水…3、その他…1、無回答…1)

⑥ 標準液の調製方法による分布(図-4-6)

標準溶液の調製は市販品の標準原液を希釈して使用する方法とニクロム酸カリウムを溶かして使用する方法(自社調製)に分けられる。市販品希釈の使用が大半であった。

標準溶液が及ぼす誤差として、標準試料の汚染や調整ミス等で標準溶液の濃度が高くなると、試料A、Bの値ともに負の誤差を生じ、標準試料の劣化や調整ミス等で標準溶液の濃度が低くなると、試料A、Bの値ともに正の誤差を生じると考えられる。zスコアが ± 2 を超えるデータを見ると、試料A、Bともに正の誤差を示すデータが3、負の誤差を示すデータが3見られ、それぞれ同事業所でのデータであった。可能性の1つとして、標準試料の汚染・劣化・調整ミス等で誤差を生じたことが考えられた。

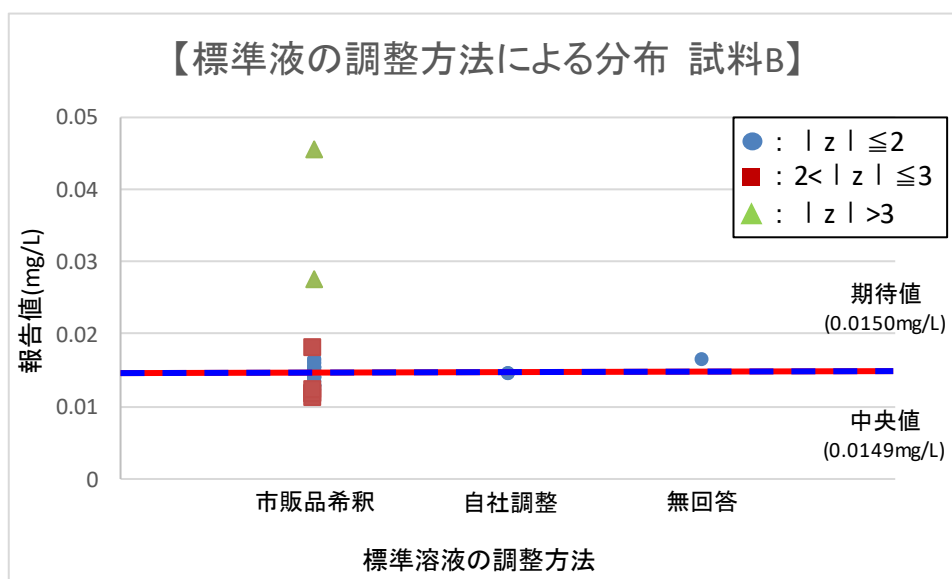
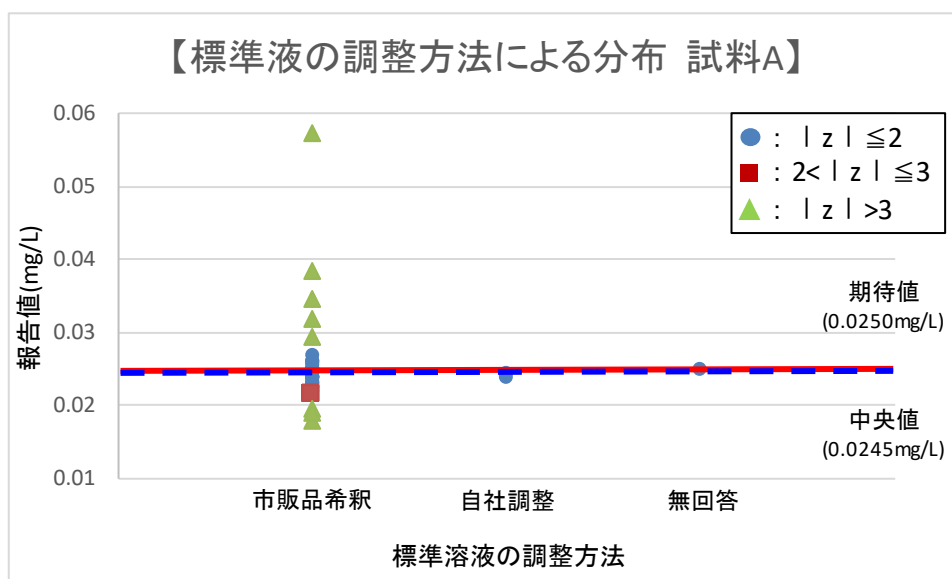


図-4-6 標準液の調製方法による分布
(市販品希釈…43、自家調製…2、無回答…1)

⑦ 検量線の点数による分布(図-4-7)

検量線の点数(ゼロ点を含む)は4から8点の間でとられており、無回答が1件あった。5点が17事業所で最も多く、次いで6点の13事業所であった。検量線の点数による明確な傾向は見られなかった。

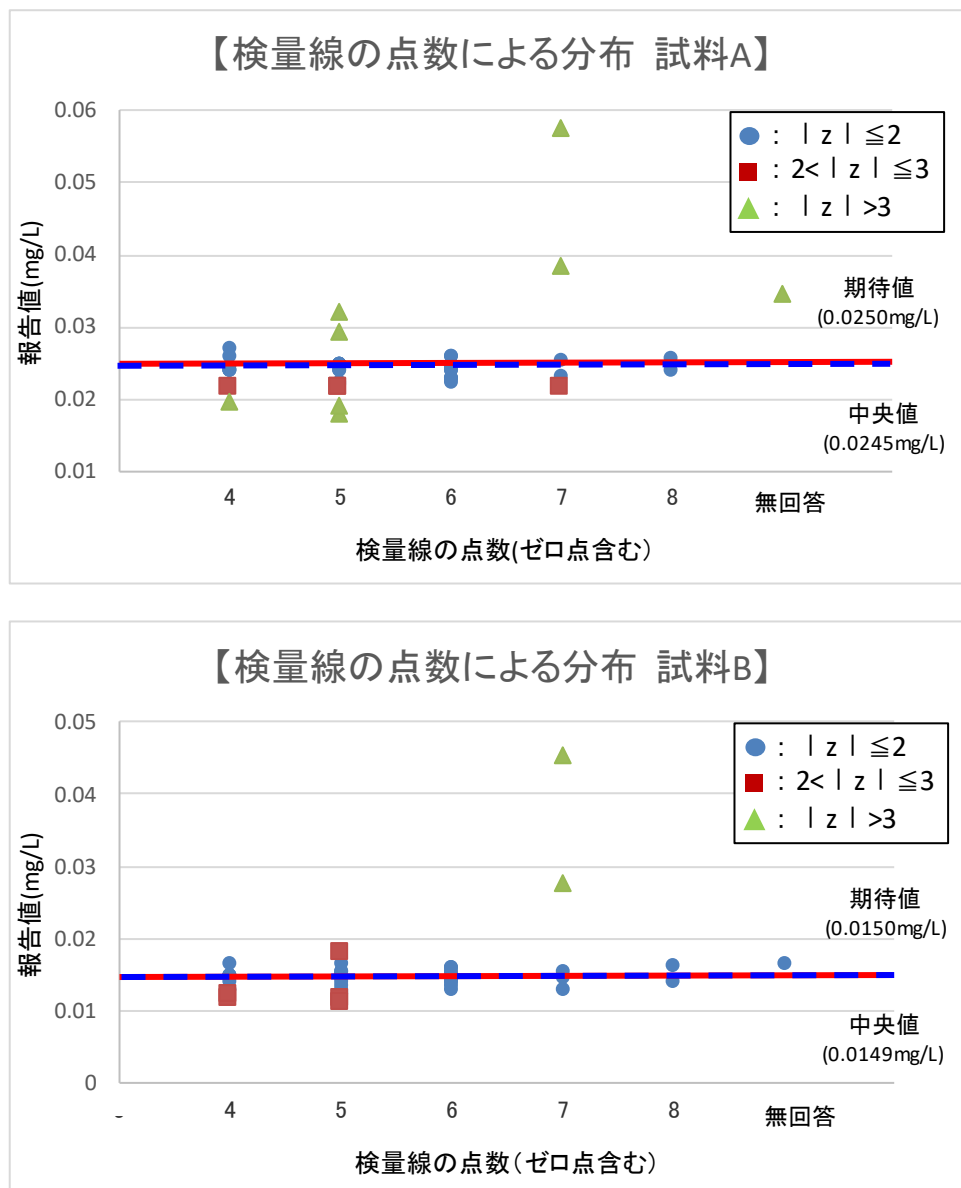


図-4-7 検量線の点数による分布

(4点…8、5点…17、6点…13、7点…5、8点…2、無回答…1)

⑧ 検量線の種類による分布(図-4-8)

検量線の種類は3つに分かれ、絶対検量線法が最も多く使用されていた。

フレーム原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法、電気加熱原子吸光法は、試料中の塩濃度（マトリックス）が高いと噴霧効率が変化し、発光強度に影響を及ぼすことがあるが、内標準法と標準添加法を採用することでマトリックスの影響を補正することができる。しかし、これらの分析法で採用されていた絶対検量線法、内標準法、標準添加法のそれぞれにzスコア±3を超えるデータが見られ、検量線の種類による影響は判断できなかった。

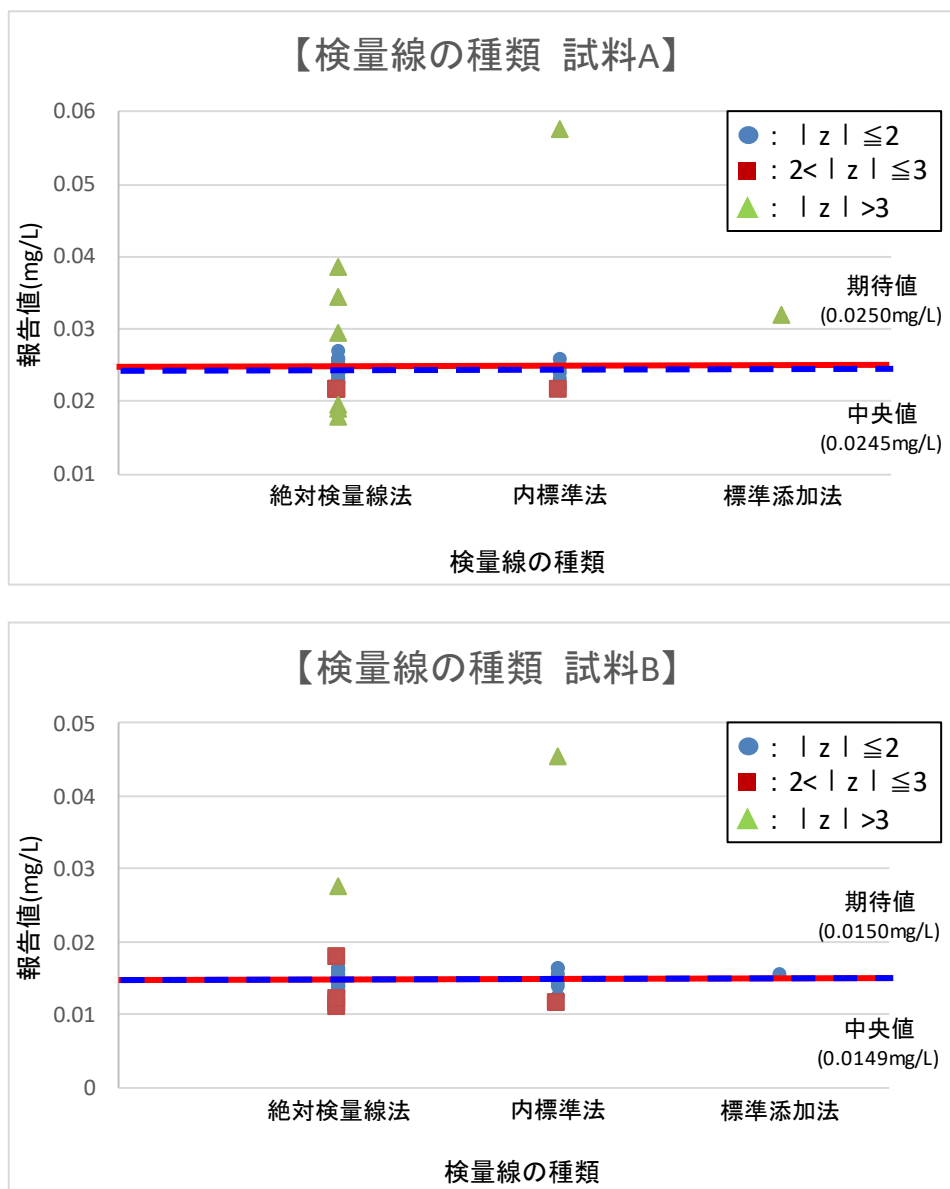


図-4-8 検量線の種類による分布
(絶対検量線法…37、内標準法…8、標準添加法…1)

⑨ ブランク測定の有無による分布 (図-4-9)

アンケートにはブランク測定の有無及び、ブランク補正の有無の設問があり、ブランク測定は行っていたが、ブランク補正を行っていないという回答もあったが、これはブランク値の大きさを見て補正の有無を判断していると考えられる。

zスコアが±2を超えるものは試料Aで“あり”が5データ、“なし”が6データ、試料Bで“あり”が3データ、“なし”が3データ見られた。データ数は試料Aが倍以上あるにも関わらず、zスコアが±2を超えるものはほぼ同数となり、ブランク測定の有無が誤差に影響を及ぼしている可能性が考えられた。

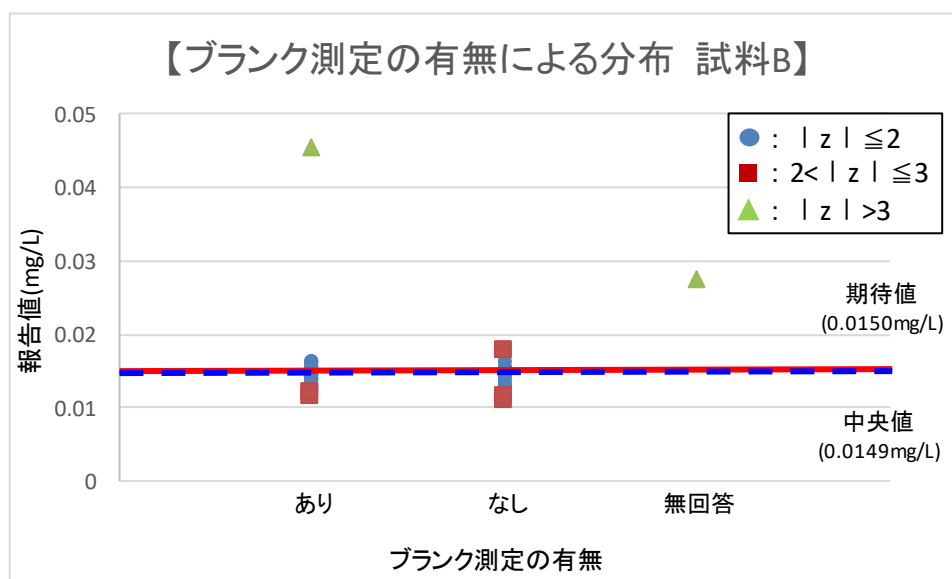
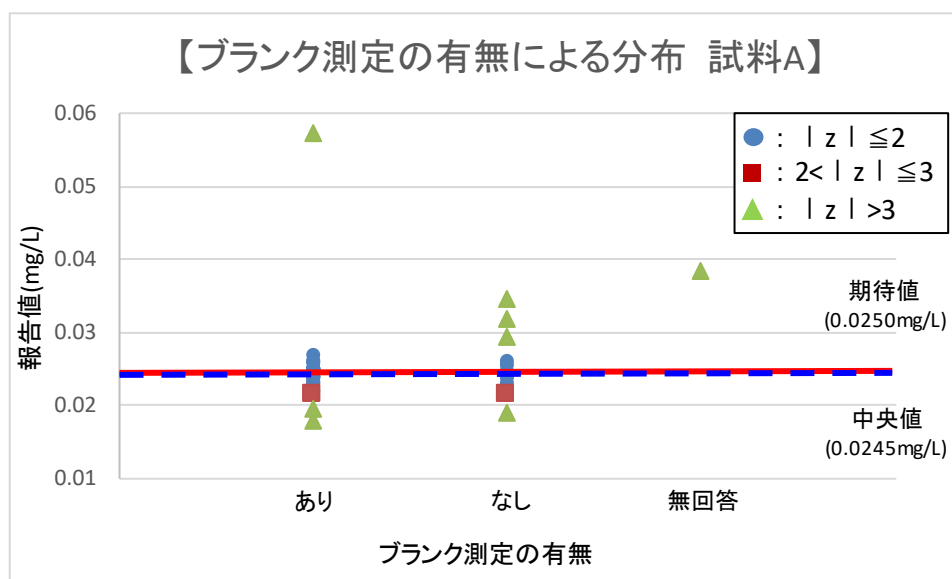


図-4-9 ブランク測定の有無による分布
(あり…31、なし…14、無回答…1)

8. まとめ

今回の共同実験には、埼環協、神環協合わせて 46 事業所が参加した。

試料Aは調製期待値 0.025mg/L に対して、平均値 0.0253mg/L、中央値 0.0245mg/L、試料Bは調製期待値 0.015mg/L に対して、平均値 0.0154mg/L、中央値 0.0149mg/L であり、調整期待値とほぼ一致していた。

室内精度は試料Aで 2.9%、試料Bで 4.6%と良好であったが、室間精度は試料Aで 23.7%、試料Bで 33.5%と不良であった。

Grubbs の方法による外れ値の検定を行ったところ、危険率 5%では、試料A、Bで 1 データずつが棄却された。

z スコアでは試料Aでは z スコア ± 2 超えが 12 データあり、そのうち 8 データが ± 3 超えであった。試料Bでは ± 2 超えが 7 データあり、そのうち 2 データが ± 3 超えであった。

六価クロムの共同実験は 2020 年にも実施しており、その時も室間精度（試料A：23.2%、試料B：17.5%）が不良となり、三価と六価の選択性（分離操作）に原因がある可能性を示唆していた。

今回の室間精度は 2020 年より高い結果となり、原因は同じく分離操作の可能性が考えられた。今回の試料濃度は 2020 年の濃度より約 1/10 となっており、分離操作に限ったことではないが、同一の分析操作であれば濃度が低いほど誤差の影響を受けると考えられる。

分離操作を必要としないジフェニルカルバジド吸光光度法と流れ分析のデータのみで分散分析を行ったところ室内精度は試料Aで 3.2%、試料Bで 4.2%、室間精度は試料Aで 10.5%、試料Bで 8.9%と環境基準値を想定した濃度でも概ね良好な結果が得られた。

分析法全体の誤差原因としては、標準液の劣化・汚染や調整ミス、ブランク操作の有無による影響の可能性が考えられた。

六価クロムの分析では、分離操作が大きな誤差要因の 1 つと考えられるので、分離操作を行う場合は基準値強化により追加された添加回収試験を行い、また適切な添加回収試験結果が得られる分離操作の条件を確立しておくことが重要であると示唆された。

【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
- 4) 環境と測定技術 Vol.49 No.3 2022 「水質汚濁に係る環境基準の一部改正に伴う測定方法の変更について～六価クロム、大腸菌数測定の変更点、留意点を中心に～」
- 5) 環境省 令和 4 年度六価クロム化合物の排水基準等の見直しに係る検討会 議事録