

平成28年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会に係る
参加者からの質問と回答

目次

1. 廃棄物（ばいじん）試料（重金属類：溶出試験）	1
1. 1 共通	1
(1) 高濃度の塩が含まれる試料の前処理について	1
(2) 溶出試験の精度（誤差）について	2
(3) 廃棄物試料の溶出液について	2
(4) 振とう時の温度について	3
(5) ろ過時の留意点について	4
(6) 廃棄物（ばいじん）試料の均質性について	4
(7) 廃棄物（ばいじん）試料について	5
(8) 振とう方向について	6
(9) 内標準法で採用する内標準物質について	7
1. 2 鉛	7
1. 3 六価クロム	7
(1) 六価クロム分析時の妨害物質除去について	7
(2) 六価クロムの吸光光度法について	8
(3) 廃棄物試料の六価クロムについて	8
(4) 六価クロムの分析の件について	9
(5) 六価クロムのジフェニルカルバジド吸光光度法について	9
(6) 六価クロムについて	9
(7) 高マトリックス試料測定における分析方法について	9
(8) 六価クロム分析について	9
(9) ジフェニルカルバジド吸光光度法の発色妨害について	9
(10) 廃棄物（ばいじん）試料の六価クロムについて	10
(11) 六価クロムの分離操作について	10
(12) 六価クロムの分離操作について	12
(13) クロム（VI）の定量について	12
(14) （鉄共沈/ICP発光）分離操作の具体的な手順について	12
(15) 六価クロムの鉄共沈法による分析手順について	12
(16) 六価クロム測定における前処理について	13
(17) 廃棄物試料の六価クロム分析方法について	13
(18) 廃棄物（ばいじん）試料の六価クロムについて	13
(19) 分析方法による誤差について	13
(20) 分析方法について	14
(21) 六価クロムの前処理方法について	14
(22) 六価クロムの前処理方法について	15
(23) ジフェニルカルバジド吸光光度法における妨害成分への対処方法について	15
(24) ジフェニルカルバジド吸光光度法における試薬添加順の変更について	15

1. 4 銅	1 6
1. 5 亜鉛	1 6
2. 模擬水質試料（揮発性有機化合物）	1 6
(1) 模擬水質試料の作製方法について	1 6
(2) 揮発性有機化合物における試料瓶内空隙の影響の有無について	1 6
(3) 揮発性有機化合物の標準液作成について	1 7
(4) 模擬水質試料について	1 7
(5) 試料調製にミネラルウォーターを用いることについて	1 8
3. 底質試料（ダイオキシン類）	1 8
(1) 底質試料における硫黄処理について	1 8
(2) 今回の底質試料中の水分について	1 9

平成28年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会に係る参加者からの質問と回答

1. 廃棄物（ばいじん）試料（重金属類：溶出試験）

1. 1 共通

(1) 高濃度の塩が含まれる試料の前処理について

ばいじん試料には高濃度の塩も含まれますが、脱塩処理の適切な方法と、今回の試料において脱塩処理の有無が結果に差異を生じたか教えてください。

【回答】

ご質問の通り、ばいじん試料には多量の塩類が含まれるため、その影響をいかに取り除くかは常に問題になってきました。目的成分と塩類を分ける方法には、溶媒抽出又はキレート樹脂を用いた固相抽出があります。手順はJISに記載がありますので参考にしてください。具体的には、JIS K 0102 52.2で規定されている、アルカリ性側でのジエチルジチオカルバミド酸-酢酸ブチル（あるいはMIBK, DIBK）抽出、酸性側での1-ピロリジンカルボチオ酸アンモニウム（APDC）-MIBK抽出、キレート樹脂を使用した方法、あるいは52.4に規定されたAPDC/ヘキサメチレンアンモニウム-ヘキサメチレンジチオカルバミド酸-キシレン抽出などの溶媒抽出等があります。

今回の調査では、溶出操作から行っているため、効果が見えにくくなっているところもありますが、鉛のフレイム原子吸光法では、表1の通り、溶媒抽出等による塩類との分離効果が明らかにありました。

表1 分析操作（分析方法別の準備操作（溶媒抽出等））に関する解析（例：鉛）

準備操作（溶媒抽出等）の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
フレイム原子吸光法				
1. 溶媒抽出	27	12.3	1.65	13.5
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	4	13.6	0.775	5.7
3. 実施しない	26	11.0	2.13	19.2
電気加熱原子吸光法				
1. 溶媒抽出	0	-	-	-
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	0	-	-	-
3. 実施しない	2	14.3	-	-
ICP発光分光分析法				
1. 溶媒抽出	22	11.9	1.99	16.7
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	7	11.1	1.63	14.6
3. 実施しない	66	11.7	1.69	14.4
ICP質量分析法				
1. 溶媒抽出	3	12.0	2.06	17.2
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	2	12.5	-	-
3. 実施しない	53	11.9	0.88	15.7

(注1) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：フレイム原子吸光法の2と3

(注2) 検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

(2) 溶出試験の精度 (誤差) について

溶出試験の精度 (誤差) はどの程度あると考えてよいのか。

【回答】

溶出試験全体での誤差は、大きく溶出操作の部分と分析操作の部分の二つに分かれており、試験全体と、各操作の誤差の関係は下記の式で表すことができます。

$$(\text{試験全体の誤差})^2 = (\text{溶出操作の誤差})^2 + (\text{分析操作の誤差})^2$$

前回の平成20・21年度調査において、20年度は溶出液を配付して行い、21年度は固体の試料を配付して溶出操作から行いました。したがって、20年度調査の室間精度 (CV) は分析操作の誤差、21年度調査の室間精度 (CV) は試験全体の誤差としてとらえることができます。

鉛を例として、上記の式に、20年度の室間精度 (分析操作の誤差) 10.0%、21年度の室間精度 (試験全体の誤差) 14.3%をいれると、溶出操作の誤差は「10.2%」となります。今回は溶出操作から行いましたので、試験全体の誤差は 15.5%です。分析操作のみの誤差は不明ですが、20年度と同等と仮定すると、溶出操作の誤差は「11.8%」になります。

(3) 廃棄物試料の溶出液について

廃棄物試料の溶出試験において、再吸着など低濃度の結果となる理由をコメントしたものはありましたが、逆に高濃度になるときはどのような理由が考えられますか。

【回答】

測定値が高濃度となる要因は様々ですが、一つの可能性としては汚染が考えられます。ランダムに高濃度が検出される場合には、溶出操作や試料調製時の外部からの混入や、器具等の汚れが疑われます。一方、常に高濃度となる場合は、試薬や水の不純物が疑われます。これらの汚染源の特定は非常に困難ですが、例えば鉄が高濃度となった場合、同時にニッケルやクロムが高濃度であればステンレス起源、鉄のみであれば鉄さび起源と推測できますので、ICP-MSの定性分析等が有用であると思われます。また、器具の洗浄に水道水を使用すると、鉄、亜鉛、鉛などが汚染しますので、最終的に純水ですすぎ洗いするとしても、器具洗浄における水道水の使用はできる限り避けてください。

次に、不適切なる過操作が考えられます。まず、遠心分離における重力加速度が小さいと、試験液中により大きな粒径の粒子が残存することとなります。一般的なメンブレンフィルターは、設定孔径以下の粒子を100%濾別できるわけではありませんので、大粒径の粒子が多いほど液中の金属濃度は大きくなる可能性があります。また、下記に示したように、吸引ろ過の操作が不適切であると、設定孔径よりも大きな粒子がフィルターを通過する恐れがありますので、この場合も高濃度となる恐れがあります。

また、廃棄物試料は組成が複雑で不均一なため、分析目的成分の偏在によりランダムに高濃度となることがあります。特に大粒径の試料で顕著ですが、告示法では試料は「有姿」のまま用いることとなっていますので、やむを得ないと言えます。

機器分析における干渉も考慮に入れる必要があります。スペクトル干渉への対策が不十分であれば、測定値が常に高濃度となります。また、ICP-AESやICP-MSで内標準法により定

量を行う場合、分析目的元素が内標準元素よりも減感率が小さい場合には、内標準補正による信号強度の補正が過補正となりますので、結果的に測定値が高濃度となります。

上記に挙げた項目がすべての要因ではありませんが、分析値が高濃度となる原因は分析のあらゆるステップに存在します。そのため、操作法の意味や、分析法の原理や干渉に関する正しい知識が、原因特定のために不可欠となります。本調査の要因別の解析結果は非常に有用であると思われるので、ぜひご活用ください。

(4) 振とう時の温度について

溶出試験時の気温によって、溶出する各重金属濃度に有意な違いはあったのでしょうか。

【回答】

報告書には掲載しませんでしたでしたが、気温の違いによる金属濃度の一例としてZnの結果を表2に示します。この結果からわかるように、気温が高いほど金属濃度が小さくなっており、PbとCuも同様の傾向を示しました。

溶出試験の結果に大きな影響を与えるパラメーターとして、これまでの検討ではろ過の方法、pH、液個比、振とう時間などを中心に検討がなされており、気温の影響についてはほとんど検討されてきませんでした。一般的に気温が高いほど溶出液の温度が高くなるため、金属類の濃度が高くなることが予想されますが、今回の結果は逆の傾向を示しています。そのため、現時点ではその要因の特定には至っていませんが、溶出試験の精度向上に関する今後の検討課題の一つとなる可能性があります。

いずれにしても、気温が金属濃度に影響を与えることは確かなので、溶出試験を実施する試験室の気温を一定にすることは重要であると言えます。夏季と冬季で30度以上気温が変化することも考えられますので、年間を通してできるだけ一定の室温下で溶出試験を実施するように心がけてください。

表2 振とう時の温度に関する解析（亜鉛：溶出液の作成）

振とう時の温度 (°C)	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 18 未満	0	-	-	-
2. 18 以上 22 未満	37	3.84	0.703	18.3
3. 22 以上 26 未満	173	3.83	0.922	24.0
4. 26 以上 30 未満	101	3.49	0.995	28.5
5. 30 以上	16	3.09	1.21	39.1

(注) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）

平均値：2と5、3と4、3と5

精度：2と5

(5) ろ過時の留意点について

1. ろ過時に使用するメンブランフィルターは、多種多様な製品があるが、どのような点に留意して選択すれば良いか。
2. ろ過速度について留意することはあるか。

【回答】

1. メンブランフィルターの材質については、分析目的物質の吸着のない材質のものを選択する必要があります。告示法の改正の検討時には、有機りん化合物（特にEPN）のセルローズ製メンブランフィルターへの吸着が確認されましたので、親水性PTFE製のものを使用してください。他の成分については材質の指定はありませんが、特に有機物を高濃度に含む検液において親水性PTFEフィルターの方が目詰まりしやすく、結果的に溶出液中金属濃度が低くなったという報告もあります（藤森、廃棄物学会誌, Vol. 25, pp. 346-355(2014)）。

2. 吸引ろ過を行う場合には、ろ過開始時に急激に吸引を行うと設定孔径よりも大きな粒子がフィルターを通過する恐れがあります。フィルター上に試料液を注ぎ入れ、試料液が十分になじんでから吸引を開始してください。また、ろ過速度が低下しろ過を継続して行うと、指定の粒径よりも小さい粒子が濾別され、分析値が低値となる恐れがあります。フィルターの目詰まりが起こらないように、こまめにフィルターを交換してください。

(6) 廃棄物（ばいじん）試料の均質性について

廃棄物（ばいじん）試料について、今回の鉛、六価クロム、銅および亜鉛の「設定値（に相当する値）」（試料作製者として期待する値）はそれぞれ何 mg/Lだったのかを教えてください。

今回の調査には、当所は、鉛、銅および亜鉛の分析に参加しましたが、鉛と亜鉛については、全機関の平均値・標準偏差（棄却後）から求めた当所分析値のZスコアは、2を超えました。平均値等から大きく外れた原因を特定し、改善を図る必要があると考えていますが、固体試料は、水質試料とは異なり、均質性（または分析対象の偏差）の有無によって、結果の評価方法、改善点の見つけ方が変わると考えます。そこで、試料調製にあたって想定していた分析値（の範囲）やばらつきの大きさを教えてください。

【回答】

今回の調査では特段の設定値は設けていませんが、試料について事前に事務局で確認した結果は表3の通りです。溶出試験の結果で試料間の誤差は数%程度であり、溶出操作、分析操作の誤差を考えると試料は十分に均質であったと思います。また、今回の試料は150 μm （100メッシュ）の篩を通過したもので、1回の分析には基本的に50gが使われることから、誤差の検討において、試料の不均質は考慮しなくても良い程度だと思えます。

表3 試料間のばらつきに関する検討結果
(廃棄物(ばいじん)試料:溶出試験による重金属類)

項目	試料間精度 CV%
乾燥減量	2.0
強熱減量	1.5
鉛	1.6
六価クロム	3.6
銅	2.8
亜鉛	3.4

(7) 廃棄物(ばいじん)試料について

- 前処理が値に与える影響について
 - ばいじん溶媒を加えてから振とう開始までの時間が異なると値が変わるか。(すぐに開始した場合と、タイマー等でセットし数時間後に開始した場合の差)
 - 遠心分離の有無で値に影響は出るか。
- ICP-MSでの測定について

塩類やカルシウムなどの夾雑物が多い場合、希釈以外にイオン化率の低下を防ぐ方法があるか。

【回答】

- 前処理が値に与える影響について
 - 変化する可能性があると思われます。例えば、今回のばいじん試料の鉛および亜鉛の検定試験結果では溶出操作の試料液調製後に放置すると、平均値は低下する傾向が見られました(下記表4、5参照)。業務時間との兼ね合いでタイマーによる遅延開始をされていると推察されるが、溶媒を加えてから直ちに振とう開始すべきと考えられます。

表4 溶出操作(試料液調製後の放置時間)に関する解析 (例:鉛)

試料液調製後の放置時間(時間)	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0(直ちに振とう)	261	12.2	1.67	13.7
2. 0以上6未満	35	10.9	2.16	19.9
3. 6以上12未満	36	10.5	1.78	16.9
4. 12以上(最大16)	2	10.0	-	-

(注)精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)
平均値:1と2、1と3

表5 溶出操作（試料液調製後の放置時間）に関する解析（例：亜鉛）

試料液調製後の放置時間（時間）	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0（直ちに振とう）	255	3.88	0.881	22.7
2. 0 以上 6 未満	34	3.35	0.870	26.0
3. 6 以上 12 未満	34	2.75	0.950	34.5
4. 12 以上（最大57）	3	2.82	0.712	25.2

（注）精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：1と2、1と3、2と3

②影響が生じる可能性があると思われます。例えば、今回のばいじん試料の銅の検定試験結果では遠心分離有の平均値は無よりも高値であった（下記表6参照）。試料液が懸濁溶液であることから、ろ過のみの場合は検出可能な銅（例：溶存態銅）がろ過時に捕捉された可能性があると思われます。遠心分離操作は今回指定された公定法に指定されているため実施すべきであると考えられます。

表6 溶出操作（方法（遠心分離とろ過））に関する解析（例：銅）

ろ過等の方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 遠心分離とろ過	241	0.0329	0.00910	27.7
2. ろ過	23	0.0274	0.00736	26.9
3. 遠心分離	0	-	-	-

（注）精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：1と2

2. ICP-MSでの測定について

鉛、銅、亜鉛、またはカドミウムといった多価重金属陽イオンが検定対象の場合は、試料水を酸分解した後、検定対象の重金属イオンを錯形成させて夾雑物から分離する方法があります。錯形成による分離法は、各重金属をキレート試薬で錯形成させて有機溶媒抽出を行う方法と、キレート樹脂を用いて各重金属を捕捉する固相抽出法があります。操作の詳細は、環境省告示13号、「産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル」（環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部、平成25年）、JIS K0102 工業排水試験方法 52. 銅などをご参照いただきたい。

（8）振とう方向について

水平方向の置き方でも、容器の置き方（向き）で差異はなかったか。

【回答】

今回の調査においては、容器の置き方（縦置き、横置き）及び振とう方向（垂直、水平）については調査を行いました。その結果、鉛において、水平方向でも容器の置き方により

平均値に差異が出ることが分かった。横置き/水平振りでは、ヒストグラムに二山できており、なんらかの理由で溶出不足になるケースがあると考えられたが、それ以上の詳細については分かっていない。しかしながら、他の項目には違いが出ておらず、また、平成21年度に調査を行った際には容器の置き方（縦置き、横置き）では差が見られませんでした。

なお、水平振りの中でも容器の置き方により溶出に差が出ることは可能性としてなくはないため、今後の調査ではそういった水平振りの中でも振り方向に関する詳細まで分析条件を調査する必要があると思われまます。

(9) 内標準法で採用する内標準物質について

内標準法や標準添加法を用いるのが良いということだが、ばいじんなどの試料では、その試料自体に内標となるものが含まれている可能性がある。そのような場合は、どのような内標準物質を選定したら良いか。

【回答】

勿論、試料に含まれていないものを選択する必要がありますが、環境試料の場合は、何が含まれているかわからないため、一概にこれと指定することは難しいです。まずは、それぞれ試料の特性を考えて内標準物質の選択を行い、更には、指示値を変動等に留意して測定する必要があります。

1. 2 鉛

なし

1. 3 六価クロム

(1) 六価クロム分析時の妨害物質除去について

今回の調査において、ジフェニルカルバジド吸光光度法による分析を行ったが、JISの規定に従って溶出液に硫酸を添加したところ、多量の白色沈殿が生じ分析不能となった。このような場合、分析方法を変えずに定量を行うには、こういった処理を行えばよいのかご教示いただきたい。

【回答】

今回、ジフェニルカルバジド吸光光度法での対処法として、表7に示しましたが、①磷酸緩衝液及び硫酸アルミニウムによる処理、②試薬の添加順を変更（発色試薬を添加した後に硫酸を添加する方法）、④分取量の減、⑥硫酸の濃度又は添加量を低下（又は酸の種類を硝酸等に変更）、⑤①、②、④、⑥の組み合わせが行われていました。

一般的な方法としては、まず④試料量をなるべく少なくして（試料量は試料中の六価クロム濃度による）、長光路セル等を使用して測定することが考えられます。この対処で不十分な場合には、次に①、②、⑥又はそれらを組み合わせた方法となります（①、②又はその組み合わせが多く行われていました）。

ただし、どのような対処法としても試料（六価クロム、カルシウム濃度等）により効果

が異なることがあり、添加回収等による効果の確認が必要と考えられます。

表7 ジフェニルカルバジド吸光光度法における妨害成分対処法に関する解析結果

妨害成分対処法	(全体)		(外れ値等を除く)		
	回答数	回答数	平均値 mg/L	室間精度	
				S. D. mg/L	CV %
1. 燐酸緩衝液及び硫酸アルミニウムで処理する	13	7	0.189	0.0645	29.0
2. 試薬の添加順を変更する	4	4	0.291	0.0691	23.8
3. 次亜塩素酸ナトリウムで酸化処理する	2	2	0.271	-	-
4. 試料量を少なくする	5	4	0.177	0.0606	34.3
5. 燐化合物(二燐酸ナトリウム等)を添加する	4	3	0.142	0.0863	60.8
6. 硫酸の濃度又は添加量を低下させる	5	3	0.128	0.0629	49.3
7. ろ過又は遠心分離する	5	0	-	-	-
8. 上記1～7を組み合わせる	8	8	0.212	0.0917	43.2
9. なにも記入なし(なにもしない等)	20	11	0.156	0.0995	63.6

- (注1) 妨害物質対処法については、対処した方法として記載されていたもの(自由記載)を示している。したがって、対処しても記載していなかった回答や他の方法等もあると考えられる。
- (注2) 「1. 燐酸緩衝液及び硫酸アルミニウムで処理する」には「硫酸アルミニウムを添加しpH9で処理する」を含む。
「6. 硫酸の濃度又は添加量を低下させる」には「硝酸を添加する」を含む。
「8. 上記1～7を組み合わせる」には「JIS K 0102 65.2.1備考9による」を含む。全体として1、2を含む組み合わせが多い。
- (注3) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。
平均値：2と9

(2) 六価クロムの吸光光度法について

他機関の妨害成分の対処方法を教えて欲しい。

【回答】

前記(1)、また、調査結果(本編)の表2-2-1-4等に記載していますので、参照してください。

(3) 廃棄物試料の六価クロムについて

吸光光度法で行う場合に、干渉に対する対策について教えて下さい。(硫酸カルシウムの影響で試料液が白濁する場合等)

【回答】

前記(1)を参照してください。

(4) 六価クロムの分析の件について

六価クロムの分析でジフェニルカルバジド吸光光度法で分析を行ったが、六価クロムは検出されなかった。ばいじん試料の六価クロム分析では、どのようにすれば、良いでしょうか。

【回答】

前記(1)を参照してください。

(5) 六価クロムのジフェニルカルバジド吸光光度法について

発色時に沈殿ができてしまい、うまく測定できませんでした。どうすればいいですか。

【回答】

前記(1)を参照してください。

(6) 六価クロムについて

(発色)妨害金属イオンの除去方法(備考9)をした際、うまくいかず発色しなかった。原因を教えてください。

【回答】

前記(1)を参照してください。

(7) 高マトリックス試料測定における分析方法について

今回のばいじん試料は、マトリックスが多く強い干渉を受けた。特に六価クロムに関して、前処理段階で発色の沈殿を生じ、比色法による定量ができなかった。このような高マトリックス試料に対して、効果的な前処理法や測定法はどのようなものが考えられるか。

【回答】

適用する前処理方法については、分析方法で操作は異なり、例えば吸光光度法では前記(1)を参照してください。

(8) 六価クロム分析について

六価クロム分析において妨害の多い場合の前処理方法を教えてください。

【回答】

適用する前処理方法については、分析方法で操作は異なり、例えば吸光光度法では前記(1)を参照してください。

(9) ジフェニルカルバジド吸光光度法の発色妨害について

1. ジフェニルカルバジド吸光光度法による発色ができませんでした。今回の試料の場合、どのような前処理をすれば発色するのかを教えてください。
2. また、カルシウムの他に、マイナス干渉の原因となる物質と、その対応策を教えてください。

【回答】

1. 前処理については、前記(1)を参照してください。
2. カルシウムの他のマイナス干渉の原因となる物質としては、下記に示します。
JIS K 0102 では、金属イオン(鉄、銅、バナジウム、モリブデン)、還元性物質、酸化性物質、他に多量のアンモニア性窒素等となっている。それらの対応例を示します。

- ・金属イオンについては、燐酸緩衝液及び硫酸アルミニウムによる処理により、ろ別分離する。なお、鉄は二燐酸ナトリウムを添加することもできる（JIS K 0102 に記載はないが、ピロ燐酸ナトリウムの例もある）。バナジウムは、発色後、10～15 分間経過してから吸光度を測定すれば、その影響を無視できる。モリブデンは、0.1mg まで影響しない。
- ・還元性物質やアンモニア性窒素等については、次亜塩素酸ナトリウムによる酸化処理する。なお、JIS K 0102 に記載はないが、試薬の添加順を変更する例もある（発色試薬を添加した後に硫酸を添加する方法となる）。
- ・酸化性物質については、亜硝酸塩を添加して還元する。

(10) 廃棄物（ばいじん）試料の六価クロムについて

ジフェニルカルバジド法を適用すると、硫酸を添加した際に多量の白色沈殿が生じ、ジフェニルカルバジドを添加しても発色が認められなかった（標準添加試験においても同様）。さらに、硫酸の代わりに硝酸を用いた場合、白色沈殿は生じなかったが、ジフェニルカルバジドによる発色は認められなかった。以上の結果について、原因と対策をご教示願いたい（なお、ICP-MS を用いて全クロムとして測定した結果は、今回の精度管理調査における中央値とほぼ同じ定量値となった）。

【回答】

貴機関の分析条件では、試料量はこの分析方法の最大量（50mL）と同一と多いため、共存物質の影響があったと考えられます（セルは10mmを使用していました）。このようなことから、まず、共存物質が少なくなるように試料量はなるべく少なくします（50mmの長光路セルで測定するとして、感度を考慮して試料量はなるべく少なくします）。次の操作やその他のことは前記（1）を参照してください。

なお、発色時の酸については、硫酸に変えて硝酸等の使用も可能とした報告例はみられますが、いずれの酸も最適な濃度に留意する必要があります（この場合も、試料量をなるべく少なくする必要があると考えられます）。

(11) 六価クロムの分離操作について

ICP発光分析等で分析する場合、六価のクロムと三価のクロムの分離操作が必要ですが、その操作の詳細な条件等を教えて下さい。（鉄みょうばんを入れる際の試料液のpH値、アンモニア水の量、ホットプレートの加熱温度及び時間、沈殿熟成時間等）

【回答】

JIS K 0102では三価のクロムの分離操作は、次のようになっています。

- ・試料に鉄みょうばん溶液（硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)・12水和物：50g/L）1mLを加える。
- ・アンモニア水（1+4）を加えて微アルカリ性とした後、アンモニア臭がほとんどなくなるまで静かに煮沸する。沸騰近くの温度に保って沈殿を熟成させた後、ろ紙5種Aでろ過し、温硝酸アンモニウム溶液（10g/L）で洗浄する。
- ・ろ液と洗液を合わせて、塩酸又は硝酸を加えて0.1～1mol/Lの酸性溶液とする。

今回の試料（ばいじんの溶出液）はアルカリ性であり、硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)を加えてもアルカリ性であり、添加した共沈剤の鉄(Ⅲ)及び試料中のクロム(Ⅲ)はアルカリ性であればいずれも水酸化物となって沈殿するため、アンモニア水によるpH調節は不要と考えられます（試料のpH調節については、今回の調査では測定条件として報告内容としていなかったためにわかりませんが、「アンモニア水の添加を省略」、「pH調節せず」等と特記

した回答例もあり、多くの機関ではpH調節をしなかったと想定されます)。なお、試料中の共存物質が多いため試料量は少ない方がよいと考えられたためか、表8に示すように100mLを超えた量はほとんどなく、100mL、50mL、20mL、10mLとした例が多かった(ただし、試料量と分析結果には一定の関係はみられませんでした)。

水酸化物として生成(共沈)した沈殿熟成の加熱温度や時間の影響は小さいと思われま(例えば、加熱温度は沸騰しない程度(約80℃)、その加熱時間は10~20分間程度でよいのでは)。

なお、参考として、鉄共沈での分析方法例(ICP発光分光分析法)を示します(調査結果(資料編)表2-2-2-1(3)より)。

表8 鉄共沈操作における試料量に関する解析

試料量(溶出液量) mL	回答数	平均値 mg/L	室間精度	
			S. D. mg/L	CV %
(ICP発光分光分析法)				
1. 10未満	1	0.237	-	-
2. 10~20	8	0.189	0.0432	22.9
3. 20~50	17	0.189	0.0769	40.6-
4. 50~100	26	0.163	0.0910	55.7
5. 100以上(最大値100)	6	0.211	0.131	62.1
(ICP質量分析法)				
1. 10未満	6	0.137	0.0999	73.0
2. 10~20	2	0.0692	-	-
3. 20~50	13	0.199	0.0927	46.5
4. 50~100	12	0.174	0.113	65.1
5. 100以上(最大値300)	12	0.201	0.0944	47.0

(注1) 偏り及び精度の違いは水準間にみられない(危険率5%)。

(注2) 検定については、分析方法間で行っている。

(参考) 調査結果(資料編)表2-2-2-1(3)における分析方法例(事務局での分析例、ICP発光分光分析法)を示します(鉄共沈法の例)。

- ・ 試料50mLに硫酸アンモニウム鉄(III)・12水和物(50g/L) 2mLを加える(硫酸アンモニウム鉄(III)・12水和物(50g/L)は通常1mLですが、廃棄物試験の場合には2mLとしている)。
- ・ pH試験紙でアルカリ性になったことを確認した後、静かに煮沸する。沸騰しない程度で約10~15分間保って沈殿を熟成させた後、ろ紙5種Aでろ過し、温硝酸アンモニウム溶液(10g/L)で洗浄する。
- ・ ろ液と洗液を合わせて、硝酸を加えて0.25mol/Lの酸性溶液(測定溶液)50mLとする。
- ・ 測定溶液を水で10倍希釈し、ICP発光分光分析法(内標準法、波長267.716nm)によりクロムを測定する。

(1 2) 六価クロムの分離操作について

調査報告書の「棄却された回答の個別の原因・理由」に Cr^{3+} を水酸化鉄と共沈させ分離する方法において、「試料のpH調整が正確にできていなかった」と記述されていますが、JISには試薬添加前の試料溶液の中和操作は特に記述されていません。中和操作は必要なのでしょうか。（当所では試薬添加前の中和を行わずに分離操作。最初から溶出液がアルカリ性になっていたためか、試薬を添加しても沈殿らしきものは生じず、黄色っぽい懸濁状のものをろ過して試験液とした。）

【回答】

前記（1 1）を参照してください。

(1 3) クロム（VI）の定量について

試料中にクロム（VI）を還元する物質およびクロム（III）が含まれるとき、クロム（VI）を分離する操作（JIS K 0102 65.2.2 c) 1）又は備考 1 1 によって処理すると記載がある。

その前処理操作の内容に「アンモニア水を加えて微アルカリにする」とあるが、試料が強アルカリの場合どのように取り扱うべきかご教授いただきたい。

【回答】

前記（1 1）を参照してください。

(1 4) (鉄共沈/ICP 発光) 分離操作の具体的な手順について

検液自体がアルカリの場合、アンモニア水の添加は必要か。硫酸アンモニウム鉄（III）溶液の量は、どんな試料でも 1 mL で大丈夫か。

【回答】

硫酸アンモニウム鉄（III）溶液を添加してもアルカリ性の場合には、アンモニア水の添加は不要です。共存物質が多い場合には、共沈剤の硫酸アンモニウム鉄（III）溶液は通常よりも多い方がよいかも知れません（前記（1 1）の（参考）での分析方法例では通常の 2 倍としています）。まずは、可能な限り試料量を少なくして、共存物質を減らします。

その他ことは前記（1 1）を参照ください。

(1 5) 六価クロムの鉄共沈法による分析手順について

（高アルカリ試料の分析手順について）

鉄共沈法で処理する場合、試料をアンモニア溶液で「微アルカリ」にする手順があるが、溶出液が高アルカリの場合、アンモニア溶液を加える作業を行わないのか。何かしらの酸で中和するのか、希釈するのか、どのように処理すればよかったかを確認したい。

（回収率について）

良好な回収率を得るためには、どのようなことに注意すればよいかを確認したい。

【回答】

前記（1 1）を参照してください。

なお、共存物質の多い試料であり、試料量は少ない方がよいと考えられます（共存物濃度は希釈すれば小さくなるので、希釈した方がよいとも考えられます）。試料量（希釈）については、六価クロムの濃度と分析方法を考慮してください。また、共沈剤の硫酸アンモニウム鉄（III）溶液は通常よりも多い方がよいかも知れません（前記（1 1）の（参考）での分析方法例では通常の2倍としています）。

(16) 六価クロム測定における前処理について

鉄共沈法の際、「煮沸させた後沈殿物を熟成させる」とありますが、どのくらいの時間熟成させればよいでしょうか。

【回答】

水酸化物として生成（共沈）した沈殿熟成の加熱温度や時間の影響は小さいと思われる（例えば、加熱温度は沸騰しない程度（約80℃）、その加熱時間は10～20分間程度でよいのでは）。

(17) 廃棄物試料の六価クロム分析方法について

六価クロムをジフェニルカルバジド吸光光度法でやってもうまく出来ず、共沈で ICP-MS ではコーンに白い付着物などがついてうまく測定できませんでした。精度良く測定するための方法を詳しく教えていただきたいと思います。

【回答】

ICP-MSであれば、水で希釈して測定するのが簡単でよいと思います。今回の試料であれば、濃度的には100倍かそれ以上の希釈が可能と考えられます。

(18) 廃棄物（ばいじん）試料の六価クロムについて

廃棄物（ばいじん）試料の六価クロムについての正解的な数値と、今回の分析に適用すべき具体的な前処理方法を教えてほしい。

【回答】

本調査では、実試料、模擬試料とも真値的な値（正解的な数値）については設定が難しく、設定していません（模擬試料については調製濃度を示しています）。

ばいじんは実試料であり、六価クロムの濃度は外れ値等を除いた平均値が0.183mg/Lであるが、（室間精度CVが50.5%とばらつきは極端に大きいため）この平均値は正解的な数値とはいえ、その目安程度の値と考えられます（なお、調査結果（本編）図2-1-2のヒストグラムでは、低値側に偏っており、平均値の1.0.5～1.15倍の階級が最大頻度となっていることから、平均値より少し高濃度である可能性もうかがわれます）。

適用する前処理方法については、分析方法で操作は異なり、例えば吸光光度法では前記（1）を参照してください。

(19) 分析方法による誤差について

今回の試料という訳ではないが、溶出液の試料で、ごくまれに発色と ICP での数値が合わないことがある。原因として考えられることが何か教えて欲しい。

【回答】

発色の値が小さい場合では、共存物質の影響が考えられますので、添加回収試験により回収率を確認してください。特に、試料量をなるべく少なくして影響を小さくし、その他は前記（1）を参照してください。

ICPの値が小さい場合では、測定での問題として共存物質の影響が考えられ、例えば内標準法による定量、質量分析では多元素等による干渉抑制（コリジョンリアクションセル等）を行います。なお、鉄共沈でのロスも考えられ、添加回収試験により確認してください。

(20) 分析方法について

ジフェニルカルバジド吸光光度法は廃棄物（ばいじん）の分析には不向きである結果だと思われるが、分析方法の見直しなどの検討をする可能性はあるのか。

【回答】

今回の試料はカルシウムが多量含まれ、ジフェニルカルバジド吸光光度法では共存物質の影響（硫酸の添加により硫酸カルシウムの沈殿が生成等）により発色妨害となったと考えられます。その対処として、①燐酸緩衝液及び硫酸アルミニウムによる処理、②試薬の添加順を変更（発色試薬を添加した後に硫酸を添加する方法）、③分取量の減、④硫酸の濃度又は添加量を低下（又は酸の種類を硝酸等に変更）、⑤①～④の組み合わせが行われていました。これらのうち現行の方法（JIS K 0102）でも①及び③は可能であり、試料量を少なくして（硫酸アルミニウムによる処理を行って）長光路セルで測定すること（効果の確認はしていない）が考えられます（②、④は現行の方法に含まれていません）。ただし、どのような対処法とも試料により効果が異なることがあり、添加回収等による効果の確認が必要と考えられます。

さらに、今回の結果ではジフェニルカルバジド吸光光度法と他の方法（ICP発光分光分析法、ICP質量分析法、フレイム原子吸光光度法、電気加熱原子吸光光度法）では、「不検出」等を除くと平均値は0.136～0.189 mg/L、室間精度CVは45.8～68.6%であり、精度的にはいずれの方法も悪く、大きな違いはありませんでした。このようなことから、ジフェニルカルバジド吸光光度法とともに他の方法も含めて検討の必要があると考えられます。ただし、「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準」におけるばいじんの埋立処分基準は1.5mg/L（今回試料の10倍程度）であり、廃棄物の分析には不向きという点では今回よりも高濃度での検討（調査）の必要性があると思われます。

(21) 六価クロムの前処理方法について

ジフェニルカルバジド吸光光度法による発色がうまくいかなかったため、JIS K 0102 65.2.2 備考11に従って、前処理後、ICP法により定量を行った。

今回のことで、JIS K 0102 65.2.2 備考11を用いるとクロム（Ⅲ）との分離方法は、アルカリ性の度合い・煮沸の仕方・処理液量などの条件によって、非常に回収率が悪くなる可能性があることが分かった。

JIS法の見直しが必要と思われるが、いかがでしょうか。

【回答】

今回の結果ではジフェニルカルバジド吸光光度法と他の方法（ICP発光分光分析法、ICP質量分析法、フレイム原子吸光光度法、電気加熱原子吸光光度法）では、「不検出」等を除くと平均値は0.136～0.189 mg/L、室間精度CVは45.8～68.6%であり、精度的にはいずれの方法も悪く、大きな違いはありませんでした。このようなことから、いずれの方法とも検討の必要があると考えられます。

試料は共存物質を多く含むため、ICP法や原子吸光法でのばらつきの原因が鉄共沈の操作（JIS K 0102の65.2.2の備考11を用いるクロム（Ⅲ）との分離方法）にありそうとのことです。本調査では溶出、鉄共沈、測定の際のいずれの操作や分析条件にあるか、はっきりしませんでした（例えば、鉄共沈での処理液量と分析結果には一定の関係はみられません）

した)。

なお、廃棄物の分析として、今後、細かな分析方法を検討する場合には、「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準」におけるばいじんの埋立処分基準は1.5mg/L(今回試料の10倍程度)であることから、今回よりも高濃度での検討(調査)の必要性もあると思われます。

(22) 六価クロムの前処理方法について

試料に含まれるカルシウムが主な妨害物質と考えられるが、鉄共沈や硫酸バンドによる前処理以外に固相抽出による前処理法が検討されていないでしょうか。

【回答】

固相抽出法によるクロムの価数別分析法は、文献ベースで様々な検討がなされています。以下に文献をいくつか例示します。イオン交換分離(岩崎ら、分析化学、Vol. 53, pp. 1015-1019 (2004))、高選択性樹脂(古庄ら、分析化学、Vol. 58, pp. 147-152 (2009))、Xylenol Orange 導入 Amberlite XAD-16 樹脂(Saxena et al., Anal. Sci., Vol. 31 pp. 1303-1308 (2015))。いずれの場合も、廃棄物試料への適用性について確認されているわけではありませんので、実際に使用する際にはその有効性について必ず確認してください。また、EPA-Method 7196Aでは、試料を硫酸酸性調整する前に1, 5-ジフェニルカルバジドを添加することとされており、ばいじん溶出液への有効性についても報告があります。(「平成27年度 産業廃棄物に含まれる金属等の検討方法に係るJIS K0102(2013)で新たに採用された事項の実際の産業廃棄物への適用性事業報告書(平成28年3月)」。)こちらの資料も適宜参照してください。

(23) ジフェニルカルバジド吸光光度法における妨害成分への対処方法について

りん酸と硫酸を同時に加えるとよいということであったが、その原理はどういったことか。

【回答】

現時点で、原理的な説明をすることは難しく、そもそも添加する硫酸量がわかっていないと、同時に添加することも難しい可能性があります。まずは、様々な条件でも添加回収試験を行うことが必要であろうかと考えられます。

(24) ジフェニルカルバジド吸光光度法における試薬添加順の変更について

試薬の添加順を変えることは、公定法に定められているわけでも JIS に記載があるわけでもない。これを実際に採用してもよいのか。

【回答】

公定法(JIS K 0102)には、「硫酸の添加後に発色試薬を添加」となっています。硫酸の添加後に発色試薬の添加とした変更は、公定法から外れていると考えられます。

このように共存物質による妨害がみられた場合(硫化物等の還元物質を含みそうな場合等)、事前に酸化剤による処理を行うことも考えられますが、一般的には他の方法(原子吸光法やICP法)を適用がよいと考えられます。

ただし、試薬の添加順を変更する分析は、検討例(適用している例)があり、簡便と考えられます。また、公定法への適用についても、現在環境省で検討中との情報もあります。

1. 4 銅

なし

1. 5 亜鉛

なし

2. 模擬水質試料（揮発性有機化合物）

（1）模擬水質試料の作製方法について

模擬水質試料のように、揮発性物質の標準試料を混和して作製すると設定値より低くなると考えられるが、設定値と棄却後の平均値はよく一致しており、このような試料を作製される場合の注意点を教えてほしい。

【回答】

今回の試料の調製時には、「一定温度に調整した室内において、液温を10℃以下として調製する、また小分け時には、空気を含まないよう（泡立たないように）充填する」といった形で調製を行いました。また、厚労省の精度管理調査でのVOC試料の調製には「低温（10℃以下）の室内で調製する」こととしています。また、「極力素早く混和して小分け・密栓すること」は言うまでもありません。

まずは、「できるだけ低温の室内で調製し、素早く混和して小分け・密栓する」等に留意してください。

（2）揮発性有機化合物における試料瓶内空隙の影響の有無について

模擬水質試料について、試料瓶内に空隙がある状態で受け取りましたが、この空隙の影響として、例えば運搬時間や検査までの保存状況（保存時間や保存温度）が測定値に与える影響はありませんでしたか。

【回答】

試料瓶内の空隙はできるだけ少なくすることが望ましいと考えられますが、今回の送付試料の空隙は僅かであり、本調査の測定期間内（約1ヶ月間）において、測定開始日の違いによる結果の差異はみられませんでした（表9）。また、保存状況については、ほとんどの機関が10℃未満（最大で17℃）の冷暗所で保存しており、これらの範囲内において、保存条件の違いによる結果の差異はみられませんでした（表10）。

表9 分析開始日に関する解析 (例：ジクロロメタン)

日数	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 8月5日～8月11日	161	0.0121	0.00181	15.0
2. 8月12日～8月18日	55	0.0119	0.00189	15.9
3. 8月19日～8月25日	45	0.0123	0.00214	17.4
4. 8月26日～9月1日	26	0.0125	0.00201	16.1
5. 9月2日～9月8日	16	0.0121	0.00209	17.3

(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (危険率5%)

表10 試料の保存温度に関する解析 (例：トリクロロエチレン)

試料の保存温度 (°C)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 3未満	2	0.00715	-	-
2. 3以上 5未満	164	0.00599	0.000966	16.1
3. 5以上 10未満	111	0.00599	0.000818	13.7
4. 10以上 (最大17)	14	0.00656	0.000989	15.1

(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (危険率5%)

(3) 揮発性有機化合物の標準液作成について

揮発性有機化合物の標準液作成は冷やした溶媒を使うよう精度管理などの説明ですが、冷蔵保管では、通常冷蔵庫内温度は2～8°C程度で安定せず、また使用時に室温を少々低めにしたところで温度変化が起こるため体積が一定になっていないのではないかと心配しています。恒温水槽を使ったり、作業中も冷却するなど良い方法があるのでしょうか。皆さんがどのような方法を採用しているか、ベストな方法はあるのか、いろいろご意見いただければ幸いです。

【回答】

揮発性の高い化合物を扱う場合、室温を一定にするのでしたら、前記(1)と同様に「できるだけ低温の室内で調製し、素早く混和して小分け・密栓する」ことを心掛ける必要があります。室温を気にせずに作業できる方法として「氷冷」があります。メスプラスチック等を直接氷中に入れる時は、環状のおもりを使用して器具を安定させると作業しやすくなります。あるいは、アルミブロック等を氷上に置いて、その上で作業しても良いでしょう。ただし、器具の結露には十分注意して、できるだけ速やかな作業を心がけて下さい。揮発性有機化合物標準溶液調製キットを販売しているメーカーもありますので、参考にしてください。

(4) 模擬水質試料について

揮発性有機化合物類の標準溶液の調製方法、保管方法について教えて欲しい。

【回答】

前記(1)、(3)を参照し、標準液は冷却した溶媒を用いて調製し、冷蔵庫で保管して下さい。また、保管する際は、標準液を入れる容器のサイズにも注意して、空隙があまり大きくならないようにすると良いでしょう。

(5) 試料調製にミネラルウォーターを用いることについて

試料調製にミネラルウォーターを用いた理由について教えて欲しい。

【回答】

揮発性有機化合物が混入していない VOC フリーの水としてミネラルウォーターの方が適切であったということ、また環境に近いミネラルを含んだ水という点で、ミネラルウォーターを用いた。

いずれにせよ、揮発性有機化合物分析時には、雰囲気、溶媒からの汚染には留意する必要があります。自身のラボにおける揮発性有機化合物の存在状況（雰囲気、用いる溶媒等での汚染状況）を把握しておくことは、非常に重要と思われれます。

3. 底質試料（ダイオキシン類）

(1) 底質試料における硫黄処理について

今回の底質試料のように硫黄が多く含まれたサンプルの精製には、どのような処理が最適と考えられるか教えて頂きたいです。（今回の精度管理の結果と各事業所の処理方法の統計を考慮してどのような傾向があるかも含めて）

当社では、多層シリカゲルカラムの前に、硝酸銀シリカゲルカラムによるプレ精製を5回行いましたが、硫黄分を完全に除去できたとは思えませんでした。

【回答】

回答によると、表11の通り、多層シリカゲルカラムによる処理、抽出液中に銅（チップ又は粉状等）を入れる、硝酸銀シリカゲルカラムによる処理、銅（チップ又は粒状）カラムによる処理、銅線（コイル状）を浸す方法、あるいはこれらの組み合わせによる方法が実施されていました。硫黄分除去の処理方法を要因とした統計解析では、TEQ(PCDDs+PCDFs) およびTEQ(DL-PCBs)について、手法による偏り（平均値の差）は認められませんでした。したがって、使いやすいと思われる方法を採用されれば良いと思われれます。

なお、処理する際の試料溶液量（濃縮の程度）、また処理の順番（たとえば、多層カラムや硫酸処理などのバルクの有機物除去操作を行った後）などについては検討される余地があるかもしれない。

表11 前処理操作に関する解析（ダイオキシン類）

：クリーンアップ操作:底質調査測定マニュアルによる方法

前処理操作:クリーンアップ操作 硫黄分除去の処理方法	TEQ(PCDDs+PCDFs)				TEQ(DL-PCBs)			
	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		回答数	平均値 (pg/g)	室間精度	
			S. D. (pg/g)	CV %			S. D. (pg/g)	CV %
1. 多層シリカゲルカラムによる処理	20	29.6	4.39	14.8	19	1.31	0.120	9.2
2. 抽出液中に銅（チップ又は粉状等）を入れる	6	27.8	1.15	4.1	5	1.31	0.102	7.8
3. 硝酸銀シリカゲルカラムによる処理	4	33.4	6.14	18.4	4	1.28	0.0957	7.5
4. 銅（チップ又は粒状）カラムによる処理	2	33.0	-	-	2	1.28	-	-
5. 銅線（コイル状）を浸す方法	0	-	-	-	0	-	-	-
上記1～5の組み合わせ								
6. 上記1&2	19	30.3	4.74	15.6	20	1.32	0.0887	6.7
7. 上記1&3	4	31.0	11.2	36.0	4	1.43	0.176	12.3
8. 上記1&4	2	28.0	-	-	2	1.23	-	-
9. 上記1&5	2	30.0	-	-	2	1.35	-	-
10. 上記2&3	2	29.4	-	-	2	1.38	-	-
11. 上記3&4	1	36.2	-	-	1	1.39	-	-
12. 上記1&2&3	3	31.8	4.21	13.3	3	1.28	0.0760	5.9
13. 上記1&2&4	1	25.0	-	-	1	1.00	-	-
14. 上記1&2&5	1	3.7	-	-	1	1.50	-	-
15. 上記1&3&5	1	29.0	-	-	1	1.30	-	-
16. 上記1&2&4&5	1	39.0	-	-	1	1.50	-	-
17. 何もしない	1	28.0	-	-	1	-	-	-

(注) 偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）
 精度：TEQ(PCDDs+PCDFs)の2と3、2と7

(2) 今回の底質試料中の水分について

今回の底質試料中の水分については、どのように補正を行ったのか。

【回答】

今回の底質試料は水分を勘案しなくていい程度に十分に乾燥しており、均質性もあることから、平成27年度底質試料中のフタル酸エステル類を対象とした時のように、水分量で補正して報告してもらおう形とはしませんでした。