

分析値自己管理会〔SELF 通知表〕

平成 25 年度：アルミニウム，浮遊物質量，アンチモン，ホルムアルデヒドの分析結果
(参加会員の分析値自己管理・診断・評価のために)

SELF 委員会

1. はじめに

当協会の SELF[セルフ]《分析値自己管理会 “Analytical Data Self Control Member”》は，参加された事業所が自ら「診断」し，「評価」を行うシステムです。日常業務の支障にならないように，参加事業所の独自計画（人・時間・方法）によって実施して頂きます。

システムの目的は，配布された試料によって分析者の技量把握や技術の向上，事業所間の分析レベルの比較と分析技術情報の提供です。

SELF は，当委員会で分析項目を検討し，調製した試料を年 4 回配布します。その後，協会ホームページ及び本誌(環境と測定技術)で公開した調製濃度，液性，共存塩類等を参考に，自ら算出した分析値について『自己診断』して頂きます。

年度末には『通知表』を参加事業所に送付し，分析値を報告して頂いております。報告に義務を課してはおりませんが，217 の事業所から結果を頂きました。報告して頂いた事業所には「参加証」をお送りし，本誌にて事業所名を公表しました。

参加された事業所の自己診断のため，報告値を基に平成 25 年度の結果を以下にまとめました。各事業所での診断にご利用ください。

2. 報告結果の概要（第 115 回～第 118 回）

平成 25 年度は，アルミニウム(AI)，浮遊物質量(SS)，アンチモン(Sb)，ホルムアルデヒド(HCHO)を実施しました。

表 1 に示すとおり，殆んどの事業所が SELF を『精度管理』に活用しています。分析者の技量の把握や技術向上のほか，「新人教育」のみに利用している事業所もあります。

SELF は，「技能試験」や「外部精度管理調査」とは異なり，自由裁量で色々な目的に利用して頂くために考案した「システム」です。自己診断を行って，事業所内の「分析システム」の評価を実施してください。

表1 SELF の利用法（重複回答を含む）

利 用 法	事業所数	217 事業所の比率
精度管理	215	99.1%
新人教育	55	25.3%
その他	3	1.4%

以下には，報告値を基に各事業所で「自己診断」を行うために必要なデータを項目別にまとめました。

まずは，四項目の中央値(メジアン)に対して±10%の範囲にある報告値の割合(比率)を集計しました。表 2 に示すように，AI が最も良く，SS，Sb，CHHO の三項目がややばらつ

く結果になりました。明らかに計算間違い（桁違い）と思われる単純ミスもあります。単純ミスが年々減少していることを考えると、大変惜しい結果です。今年度は、各事業で10倍希釈した後の濃度を報告する項目がありました。技能試験などでは結果報告の『要求事項』に沿って報告することを事業所内で今一度注意喚起してください。

表2 中央値(メジアン)±10%の報告値の比率

項目	(目標)調製値	報告数	中央値	比率
アルミニウム(Al)	1mgAl/L	200	1.01mgAl/L	85.5%
浮遊物質(SS)※	72mg/L	213	61.0mg/L	66.7%
アンチモン(Sb)	2mgSb/L	190	1.98mgV/L	72.1%
ホルムアルデヒド	1mgHCHO/L	151	1.09mgHCHO/L	72.8%

※印；(目標)調製値は SELF 委員会の測定値[当初の目標調製濃度は、80mg/L]

中央値から外れる要因は、共存成分、調製濃度、測定の経験度等に由来することが考えられますが、『事業所特有の原因』もあります。各事業所で診断してみてください。

2. 1. アルミニウム《Al》(第 115 回)

SELF で初めて採用した項目です。元素周期表のホウ素族元素に属する Al は、地殻構成元素中、存在量が 3 番目(クラーク数: 7.56%)で、土壌、水、空気中そして食物中に広く分布し、身近にある元素です。そのため、SELF で採用しなかったことを不思議に思っていた分析者もいたのではないのでしょうか。今は水道水質基準項目として測定頻度も高くなった元素です。初めて配布した SELF 試料は、以下の手順で調製しました。

- ・調製濃度；1mgAl/L
- ・共存成分；1mgFe/L, 約 5mgCl/L
- ・液性；約 0.1%塩酸酸性
- ・作成手順
 - ① 塩化アルミニウム(Ⅲ)六水和物[AlCl₃・6H₂O] 0.286g を純水で溶解
 - ② 塩化鉄(Ⅱ)四水和物[FeCl₂・4H₂O] 0.114g を少量の塩酸(1+1)で溶解
 - ③ ①と②を混合
 - ④ 調製後の濃度が0.1%程度となるように塩酸を加え、純水で32Lとした。

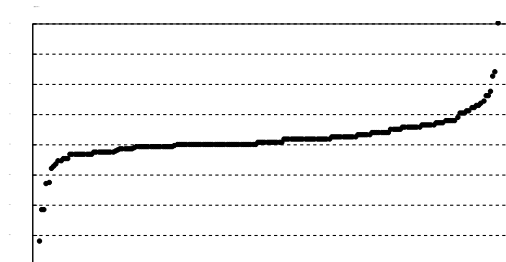
基本統計量は以下のとおりです。

- ・参加数(配布数)；307
- ・配布年月；2013年5月
- ・データ数(報告数)；200
- ・報告率(データ数/参加数)；65.1%
- ・調製値；1mgAl/L
- ・平均値；1.03mgAl/L
- ・最大値；2.00mgAl/L ・最小値；0.10mgAl/L

- ・標準偏差[σ] ; 0.163mgAl/L
- ・変動係数 [CV%] ; 15.9%
- ・第1四分位数 [Q₁] ; 0.99 mgAl/L
- ・中央値 [メジアン] [Q₂] ; 1.01mgAl/L
- ・第3四分位数 [Q₃] ; 1.05mgAl/L
- ・四分位数範囲 [IQR] [Q₃-Q₁] ; 0.0625mgAl/L
- ・正規四分位数範囲 [S] (IQR×0.7413) ; 0.0463mgAl/L
- ・ロバストな変動係数 [(S/Q₂)×100] ; 4.59%

表1に示すとおり、平成25年度の四項目中、メジアンに対して±10%の範囲にある報告値の比率が最も高く、事業所の多くが調製値付近の濃度を報告した項目です。初めて採用した項目としては、良好な結果ではないでしょうか。ただ、メジアンに対して-10%(0.909mgAl/L)以下の報告数が“8”に対して、+10%(0.111mgAl/L)以上の報告数は“21”となっています。

図1に示すように高値側に偏る結果です。Zスコアを見ても、 $2 < |Z| < 3$ (疑わしい) 及び $3 \leq |Z|$ (不満足) となった報告数は、メジアンに対して-10%以下で 10, +10%以上は 27 となっています。高めの結果を算出する傾向が特徴と言えます。



そこで、報告値を分析方法別に集計しました。分析方法は、以下の五法が採用されました。

- ① 吸光光度法(ABS)
- ② フレーム原子吸光法(F-AAS)
- ③ 電気加熱原子吸光法(Et-AAS)
- ④ 誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)
- ⑤ 誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)

報告数に差がありますが、表3のようになり、Zスコアの評価が悪い結果が Et-AAS 法及び ICP-AES 法に多く見られました。そして、メジアンに対して高めになる傾向もありました。7割近くの事業所が ICP-AES 法を採用し、その傾向が全体の結果に反映されたように考えられます。

表3 分析方法別結果 (Al) 単位 (最高値, 最低値, 平均値) : mgAl/mg

方法	報告数	比率	最高値	最低値	平均値	2< Z <3	3≤ Z
① ABS	1	0.5%	1.03	1.03	1.03	0	0
② F-AAS	6	3.0%	1.08	0.930	1.00	0	0
③ Et-AAS	8	4.0%	1.62	0.960	1.19	1	3
④ ICP-AES	135	67.5%	2.00	0.100	1.03	12	18
⑤ ICP-MS	50	25.0%	1.13	0.100	0.989	1	2

前述のように Al は水道水質基準項目のため、厚生労働省や都道府県の衛生部局で実施される外部精度管理項目として調査が実施されています。水道水質検査法[厚労省告示第 261 号]では、ABS 法及び F-AAS 法は採用せず、Et-AAS 法及び ICP 法が公定法です。水道分野の精度管理調査は、環境分野と異なり、ICP-MS 法、ICP-AES 法、Et-AAS 法の順に採用率が高くなっています。また、Z スコア評価が悪かった方法は ICP-AES 法及び Et-AAS 法です。

精度管理調査では、①内部標準物質の選定が適切でなかった、②使用する器具の洗浄が不十分、③使用したガラス器具から Al の溶出、④超純水のブランク値の確認不足、⑤測定機器の汚染、⑥共存物質が測定結果に影響(イオン干渉等)、⑦ICP-AES 法による Al の測光方式が適切でなかった。などをその原因としています。Al は身近に存在する元素故に、汚染に注意することが必要です。また、機器の分析条件を最適化することも必要です。Z スコアの評価が悪かった事業所(0.92mgAl/L 以下又は 1.1mgAl/L 以上)は、“カイゼン”が必要です。今回を契機に内部点検を実施してください。

ICP分析が主流の時代、ABS法とF-AAS法で実施した事業所があります。操作の煩雑さ、難分解性酸化物の生成、感度やイオン化問題(抑制剤の適切な使用)などの対応が必要な方法を用いた事業所です。ただ、結果は良好で、『匠』の分析技術に感心しました。

2. 2. 浮遊物質《SS》(第 116 回)

第 116 回の SS も SELF 初登場です。参加数が最も多く、好評を得た項目です。以下の手順で調製し配布しましたが、メジアンは目標調製濃度よりも低めの値になりました。

・目標調製濃度[500mL に調製した後の濃度] ; 80mg/L (配布後、SELF 委員会で保存していた試料を分析した結果は、72mg/L)

・作成手順

- ① カオリン 40g を 1L ガラス瓶に秤取り、水 1L を入れる。
- ② 10 分間激しく振とうする。
- ③ メスシリンダー(1L)に移し入れる。
- ④ メスシリンダーの上層 250mL を静かに吸引除去する。
- ⑤ メスシリンダーの中間層 500mL を静かに吸引採取し 500mL 広口ポリ瓶に移し入れる。

下層の 250mL は廃棄する。

⑥ ニリン酸ナトリウム 2g を上記 500mL に溶解し高濃度原液(40,000mg/L)とする。

⑦ 予め約 50mL の水を入れたポリ瓶に良く攪拌した高濃度原液 1mL を正確に添加し、配布試料（希釈前）の濃度を 800mg/L に調製した。

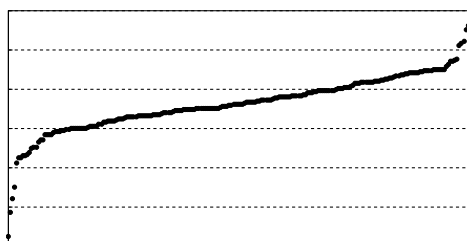
配布試料送付の際に下記の『注意事項』を同封しました。

- ・ 受領した液は水で 500mL に定容したものを試験液としてください。
- ・ 配布されたポリ瓶を良く振り、全量を水で正確に 500mL としてください。
- ・ その際、ポリ瓶の器壁は数回水で洗いこみをしてください。
- ・ 報告は、500mL 定容後の調製後液中の SS 濃度を報告してください。
- ・ 調製後の SS 濃度範囲は、20～200mg/L です。

基本統計量は、以下のとおりです。

- ・ 参加数(配布数) ; 321
- ・ 配布年月 ; 2013 年 8 月
- ・ データ数(報告数) ; 213
- ・ 報告率(データ数/参加数) ; 66.4 %
- ・ 目標調製値 ; 80mg/L (試験液濃度)
- ・ 平均値 ; 61.1mg/L
- ・ 最大値 ; 81.0mg/L ・ 最小値 ; 27.4mg/L
- ・ 標準偏差[σ] ; 7.23mg/L
- ・ 変動係数 [CV%] ; 11.8%
- ・ 第 1 四分位数 [Q₁] ; 57.3mg/L
- ・ 中央値 [メジアン] [Q₂] ; 61.0mg/L
- ・ 第 3 四分位数 [Q₃] ; 66.0mg/L
- ・ 四分位数範囲 [IQR] [Q₃-Q₁] ; 8.7mg/L
- ・ 正規四分位数範囲 [S] (IQR×0.7413) ; 6.45mg/L
- ・ ロバストな変動係数 [(S/Q₂)×100] ; 10.6%

報告値の濃度分布は図 2 のとおりです。



当初 SS は、80mg/L に調製しましたが、SELF 委員会で配布後に保管していた試料を測定した結果、1 割程度低い値(72mg/L)でした。更に、報告値を集計すると、メジアンが 61mg/L となり、調製値に対して 2 割強低い値になりました。このため、報告値をもとに『メジアン』を今回の SS の付与値とし、統計処理をすることにしました。配布試料は、本誌(Vol.41 No.6 2014 p14)に記した重力分粒法の「水簸(すいひ)」によって調製しました。水簸は、濁度標準液の調製に用いられている方法です。今回、参加事業所から「調製値より濃度が低いのではないか？」との相談を受け、SELF 委員会でも試料を再分析しました。結果は前述のとおりです。

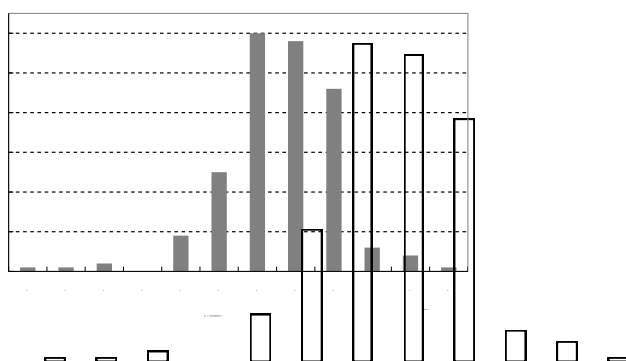


図 2.2 の頻度分布に示すように、50～70mg/L に 95%の報告値があります。SS は、排水や公共用水域で長年実施されてきた項目です。各事業所での経験も培われ、測定技術の水準の差も殆んどない項目と考えられます。測定技術に差がないとすると、配布試料調製時に低値を与えた要因があるかもしれません。今回調製に用いた湿式分級法の「水簸」は、重力分離法です。重力分離では、沈降と上昇は水温(気温)、気圧(密度)、粒子電荷などのほか、本操作では分散剤($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の濃度やカオリン(Al_2O_3 , SiO_2)の組成の影響が考えられます。総じて試料調製時の僅かな放置時間の差が影響を及ぼした可能性があります。即ち、静置時に沈降・上昇することによる変動(低値)です。このように、低値になる恐れは推測されます。ただ、分注した後の試料(50mL ポリ瓶)では、変動が生じてても、全量使用することになっているため、その影響はないと考えられます。実際、目標濃度よりも低値となったため、所内で是正措置を講じ、同様に調製した試料を全量使用し、検証した事業所がありました。その結果は、調製濃度通りになったとのこと。現時点では推測の域を脱し得ず、明確な原因を特定できていません。

ただ、水道水質検査法[厚労省告示第 261 号]の濁度検査法の標準物質が改正されたとき、『カオリンは、産地により成分や粒度分布が異なり、規定された「精製処理」を行っても濁度値は一定になりにくい。更に、「沈降し易い物質であるため、安定した測定を行うことが難しく」、調製には熟練を要する。』ため、『ポリスチレン系粒子(5 種類のポリスチレン系の標準粒子)を用いることを規定』しました。このように、「カオリン」は沈降し易く、調製

に熟練を要する物質であることを思い出しました。機会があれば標準物質や調製法を検討した上、再度 SELF に採用してみたいと思います。

2.3. アンチモン《Sb》(第 117 回)

Sb は、2007 年度(第 94 回)以来の項目で、過去 4 回採用しています。前回(2007 年度)実施した四項目(電気伝導率、全りん、シアン、アンチモン)中で、中央値(メジアン)±10%の報告値の比率が最も悪い結果(56%)となり、その後の技術レベルを把握するため採用した項目です。前述のように、メジアン±10%の報告値の比率が 72.1%と改善され、技術レベルも向上した感があります。

配布試料の調製は以下の手順で行いました。

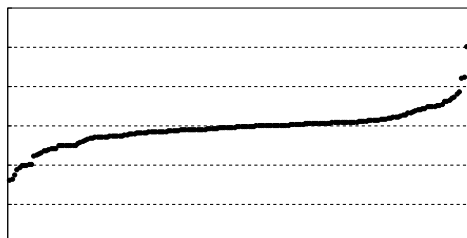
- ・ 目標調製濃度 ; 2mgSb/L
- ・ 液性 : 約 1.7mol/L 硫酸酸性 [(1+10)硫酸溶液]
- ・ 共存成分 : 100mgNaCl/L 《 61mgCl/L, 39mgNa/L 》
- ・ 調製方法
 - ① 試薬特級硫酸 3L を純水 30L に溶解し希硫酸を調製。
 - ② 試薬特級塩化ナトリウム 3.2g を①の希硫酸約 1L に溶解。
 - ③ 関東化学製アンチモン標準溶液 1.002mg/L(JCSS)64mL を②の溶液に添加し攪拌。
 - ④ 上記③の液と①の希硫酸約 31L を良く混合。

基本統計量は、以下のとおりです。

- ・ 参加数(配布数) ; 300
- ・ 配布年月 ; 2013 年 11 月
- ・ データ数(報告数) ; 190
- ・ 報告率(データ数/参加数) ; 63.3 %
- ・ 調製値 ; 2.0mgSb/L
- ・ 平均値 ; 1.97mgSb/L
- ・ 最大値 ; 4.8mgSb/L ・ 最小値 ; 0.025mgSb/L
- ・ 標準偏差[σ] ; 0.33mgSb/L
- ・ 変動係数 [CV%] ; 16.8%
- ・ 第 1 四分位数 [Q₁] ; 1.87mgSb/L
- ・ 中央値 [メジアン] [Q₂] ; 1.98mgSb/L
- ・ 第 3 四分位数 [Q₃] ; 2.04mgSb/L
- ・ 四分位数範囲 [IQR] [Q₃-Q₁] ; 0.169mgSb/L
- ・ 正規四分位数範囲 [S] (IQR×0.7413) ; 0.125mgSb/L
- ・ ロバストな変動係数 [(S/Q₂)×100] ; 6.32%

調製濃度は前回(1.5mgSb/L)と同程度(2.0mgSb/L)ですが、液性が塩酸酸性から硫酸酸性、共存物質の NaCl 濃度が 1500mg/L から 100mg/L に変わっています。液性とマトリックス

(NaCl)の影響もありますが、前回と比べ、精度が向上した結果と言っても過言ではありません。Sbの報告値の濃度分布は、図3のようになりました。



特異的な値が低値と高値に1つずつ(0.025及び4.8mgSb/L)ありましたが、これらを除くと、報告値は1.3から3.0mgSb/Lの濃度範囲にあります。メジアン(1.98mgSb/L)に対して0.66倍から1.5倍の範囲です。前回から比較すると技術レベルが向上した証です。

採用された分析方法は以下の六法です。分析方法別に集計すると表4のようになりました。

- ① 吸光光度法(ABS)
- ② 水素化物発生-原子吸光法(Hyg-AAS)
- ③ 水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分光分析法(Hyg-ICP-AES)
- ④ 誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)
- ⑤ 電気加熱原子吸光法(Et-AAS)
- ⑥ その他 (Hgy-ICP-MS, ICP-AES等)

表4 分析方法別結果 (Sb) 単位 (最高値, 最低値, 平均値) : mgSb/mg

方法	報告数	比率	最高値	最低値	平均値	$2 < Z < 3$	$3 \leq Z $
① ABS	4	2.1%	2.35	1.87	2.22	3	0
② Hyg-AAS	60	31.6%	2.30	1.30	1.96	6	4
③ Hyg-ICP-AES	50	26.3%	4.80	0.03	2.02	6	5
④ ICP-MS	68	35.8%	3.00	1.32	1.92	7	7
⑤ Et-AAS	2	1.1%	1.97	1.92	1.94	0	0
⑥ その他	6	3.2%	2.40	1.75	1.98	0	1

前回(2007年度)の分析方法は、Hyg-AAS法が最も多く(64.5%)で、次いでICP-MS(14%)、Hyg-ICP-AES(13%)でした。今回、Hyg-AAS法の採用が半減し、ICPの2法で6割を超え

る採用率となりました。今後も ICP 法の採用が多くなるのではないのでしょうか。特に、一斉分析のメリットから、ICP-MS 法が大勢を占めるような気がします。それに向けて、機器の構成要素（ハード）と物質情報（ソフト）を熟知し、経験を積むことが肝要です。

2. 4. ホルムアルデヒド(HCHO) (第 118 回)

HCHO も SELF で初めて採用した項目です。AI 同様、水道水質基準が設けられ、水質分野で分析機会の多くなった物質です。従来、容器包装、玩具からの溶出物質、室内空気、作業環境、一般環境大気などの監視項目として分析が行われていました。容器包装等の検査では溶出液が対象のため、水試料として測定を経験した分析者もいると思います。一方、環境分野の対象は、殆んどが「空気質」です。測定の簡便さから固相捕集誘導体化-HPLC 法が多く用いられているようです。

このような現状の中、参加事業所数と回答率が低い項目でしたが、表 2 に示すように、まずまずの結果が得られたように思います。

試料は、以下の濃度を調製し配布しました。

- ・ 目標調製濃度 ; 1mg/L (配布試料の 10 倍希釈後液中のホルムアルデヒド濃度)
- ・ 調製方法
 - ① 約 37%ホルムアルデヒド溶液 (関東化学 : JIS K 8872) 30mL 弱を分取し、安定化剤としてメタノール (関東化学) を約 100mL 添加後、蒸留水で 1L とした。
 - ② 上記液の 32mL を 32L の純水で希釈した。

なお、試料の送付の際に下記の注意事項を同封しました。

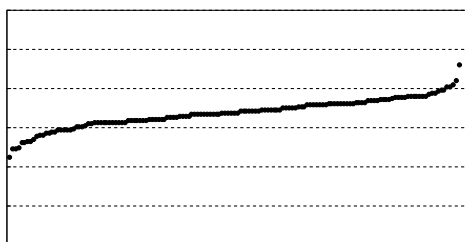
- 1) 今回実施のホルムアルデヒド試料は、受領後、冷蔵保存 してください。
- 2) 試料は分析する直前に正確に 10 倍希釈し、10 倍希釈した結果を報告してください。
- 3) 安定して保存できることは 30 日間まで確認してあります。試料到着後、なるべく早めに測定してください。

基本統計量は、以下のとおりになりました。

- ・ 参加数(配布数) ; 289
- ・ 配布年月 ; 2014 年 2 月
- ・ データ数(報告数) ; 151
- ・ 報告率(データ数/参加数) ; 52.2 %
- ・ 調製値 ; 1.0mgHCOH/L
- ・ 平均値 ; 1.22mgHCOH/L
- ・ 最大値 ; 11.5mgHCOH/L
- ・ 最小値 ; 0.81mgHCOH/L
- ・ 標準偏差[σ] ; 1.10mgHCOH/L
- ・ 変動係数 [CV%] ; 90.2%
- ・ 第 1 四分位数 [Q₁] ; 1.03mgHCOH/L

- ・ 中央値〔メジアン〕 [Q₂] ; 1.09mgHCOH/L
- ・ 第3四分位数 [Q₃] ; 1.15mgHCOH/L
- ・ 四分位数範囲 [IQR] [Q₃ - Q₁] ; 0.12mgHCOH/L
- ・ 正規四分位数範囲 [S] (IQR×0.7413) ; 0.089mgHCOH/L
- ・ ロバストな変動係数 [(S/Q₂)×100] ; 8.16%

FA の報告値の濃度分布は、図 4 のようになりました。



分布図に示すように、メジアンに対してプラス側にやや偏る傾向が認められました。最大最小値を見ても、最小値はメジアンの 0.74 倍に対して最高値は 10.6 倍と高値に異常と考えられる報告値があります。

高値側で異常と考えられるのは、9.64mgHCOH/L 及び 11.49mgHCOH/L の二つの報告値です。これらの値を除くと、最高値は 1.40mgHCOH/L になり、平均値もメジアンと同じ 1.09mgHCOH/L になります。ただ、二つの値を除いてもメジアンに対しプラス側に多くあることは変わりません。水道水質検査の精度管理調査で異常値を棄却した後も、真値に対してやや高い値になっている傾向がありました。この時、汚染によるプラス誤差が指摘されましたが、FA 標準溶液の劣化（濃度低下）も指摘されました。FA は析出し易く、毎回含量を算定することや市販標準品も使用前に濃度を確認することを助言しています。これも FA 特有の現象と思います。自己診断の結果は如何でしたでしょうか。

高値で異常値と推察された報告値は、目標調製濃度の約 10 倍です。10 倍に希釈した後の濃度を報告して頂くようお願いしましたが、原液の濃度を報告したように思われます。SELF では、失敗は大歓迎です。もし報告値の要求事項に沿って報告をせず、異常値になった場合は是正措置を講じ、技能試験等で「失敗から学んだ」経験を活かしてください。

水質に関わる FA の測定方法は、水道水質検査で用いられ、分析機会も多くなった「溶媒抽出-誘導体化-GC/MS(SE-Der-GC/MS)法」が主流と思いました。意外と ABS 法を採用した事業所が多く、大気質で用いられている HPLC 法が皆無であったことが特徴と言えます。

表 5 に分析方法別の報告値を纏めました。

- ① 吸光光度法(ABS)
- ② 溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ法(SE-Der-GC)

- ③ 固相抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ法(SpE-Der-GC)
- ④ 溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析法(SE-Der-GC/MS)
- ⑤ 固相抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析法(SpE-Der-GC/MS)
- ⑥ 溶媒抽出-誘導体化-高速液体クロマトグラフ法(SE-Der-HPLC)

表5 分析方法別結果 (FA) 単位 (最高値, 最低値, 平均値) : mgHCOH/L

方法	報告数	比率	最高値	最低値	平均値	$2 < Z < 3$	$3 \leq Z $
① ABS	55	36.4 %	11.49	0.86	1.26	2	1
② SE-Der-GC	5	3.3%	1.20	1.04	1.12	0	0
③ SpE-Der-GC	3	2.0%	1.10	1.07	1.09	0	0
④ SE-Der-GC/MS	83	55.0 %	9.64	0.81	1.21	7	3
⑤ SpE-Der-GC/MS	4	2.6%	1.15	0.96	1.05	0	0
⑥ SE-Der-HPLC	1	0.7%	1.17	1.17	1.17	0	0

表5に“疑わしい $[2 < |Z| < 3]$ ”及び“不満足 $[3 \leq |Z|]$ ”の報告数も列記しました。Zスコア評価で疑義が生じる数が13と少なく、良好な結果ではないでしょうか。SSに次いでZスコアの評価が良好です。誘導体化、抽出や濃縮などの煩雑な操作を伴う測定のため、報告値がばらつくことを想定しました。表2のメジアン $\pm 10\%$ より拡張し、 $\pm 20\%$ の報告数になると144(総報告数の95.4%)で、各事業所がメジアン付近の値を算出したことが判明しました。また、抽出(有機)溶媒の使用量が少なく、「クリーンアナリシス」として今後多用されることが予測される『固相抽出法(③と⑤)』もすべて良好な結果になっています。意外と思われたことが2つあります。1つは、環境分野でも「直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)」や「農薬」の分析機器として用いられている高速液体クロマトグラフ・タンデム質量分析(LC/MS/MS)法の採用がなかったこと。2つ目は、ABS法で「定量下限値未満」の報告を頂いたことです。

ABS法は、JIS K 0102 29.1(アセチルアセトン吸光光度法)を適用した結果です。本法の定量範囲は、 $6 \sim 60 \text{HCOH} \mu\text{g}$ と規定しています。そして試料の最大採取量は50mL、蒸留後の留出液量は100mL、そのうち10mLを分取し、反応試薬を添加して発色させます。検量線用の標準系列も10mLとし、絶対検量線法で測定する方法です。即ち、規定された定量範囲で測定すると、定量下限値は $1.2 \text{HCOH} \text{mg/L}$ となり、目標調製濃度を上回ります。従って、報告値を『定量下限値未満』としても致し方ないと考えました。蒸留では留出量を少なくし、見掛け上濃縮することが可能ですが、FAの場合、回収率の問題から蒸留は2~3回必要で適用できません。ただ、JIS 詳解工場排水試験方法(日本規格協会)に記載されている検量線を参照すると定量下限の $6 \mu\text{g}$ の吸光度は10mmセルで0.06~0.07です。

ブランク値に留意すれば、ABS法では0.03の吸光度まで定量できる可能性があります。そうすると、 $3\mu\text{g}(0.6\text{HCOHmg/L})$ まで定量できます。ABS法を採用した事業所がこのような方法を取り入れたかは分かりません。予備試験などでは測定に用いる試料量を少なくし、試薬等を少量にして実施する「スケールダウン法」もあります。

現在、精度管理では測定方法を遵守して、規定通りに行っているかの確認が行われています。今回の事例を参考に、規定通りに測定が行われているか、内部点検を実施することをお勧めします。

3. アンケート結果

報告して頂く際、アンケートを実施しました。この場をお借りしてお礼を申し上げます。その結果をご紹介します。

分析機器も日進月歩です。環境測定にも新たな機器を導入することが多くなりました。水環境基準項目を常時監視するため、今やLC/MS/MSも常備しなければならない機器です。このような状況のもと、今回、各事業ではどのような機器を保有しているかを前年度に引き続きお聞きしました。結果は、%比率が10ポイント以上上昇した機器に「流れ分析装置(FIA又はCFA)」及び「LC/MS/MS」が挙げられるほかは、前年度とほぼ同じ集計結果(本誌 Vol.41 No.2 2014 p30)でした。クリーンアナリシスの名のもと、廃棄試薬量の少ない流れ分析装置の導入やリスク評価が行われ、農薬等の有機化合物に対する「モニタリング調査」も多くなり、LC/MS/MSの採用も想定されます。これによって活用度も増し、保有率も今後増加していく機種ではないでしょうか。

アンケートでは、SELFに対するご意見も頂戴しました。頂いたご意見は、①調製濃度の早期公開、②試料の増量、③対象項目の増加、④複数の濃度の試料配布、⑤メールによる配布(入荷)日の通知、⑥統計量のHPでの公開、⑦試料漏れの問題などです。

調製濃度の早期公開や解説文の遅れ、配布試料の密閉度不良など、ご意見にお詫びすることが多々あります。また、インターネットを利用した報告等、真摯に取り組まなければならないと感じました。「今後も活用したい」、「精度管理であまり見かけないSSの採用は大変参考になった」などのご意見も頂いており、参加して頂いた事業所で活用できる情報提供に心掛けてまいります。これからもSELFご支援のほどよろしくお願い申し上げます。

4. おわりに

報告値を統計処理し、各事業所でZスコアを算出できるよう、基本統計量を記載しました。各事業所で算出し、自己評価してください。

$2 < |Z|$ の結果であれば、分析値に問題があることを前提に測定操作の確認(診断)してください。

Zスコアは、『自らの分析値』と基本統計量に明示した『正規四分位数範囲[S]』及び『メジアン』を用いて、次式とにより求められます。

$$Z = (X - Q_2) / S$$

ここで、X；自らの分析値，Q₂；第2四分位数(メジアン)，S；正規四分位数範囲

|Z|を算出し、評価してみてください。なお、報告されていない事業所も、一つの目安として活用できます。Zスコアの理解には、JEMCAのホームページ(HP)の『技能試験結果の解説』《https://prc.jemca.or.jp/jis_q_17043.php》が参考になります。是非ご覧ください。

ISO/IEC17025に基づく認定試験所は、ISO/IECガイド43に従う技能試験に参加することが求められます。一方『SELF』は、技能試験とは“趣”が異なり、自由に参加でき、自ら評価して頂くことにしています。会員のみならず、非会員の事業所の方も奮ってご参加ください。「SELF」専用のHPは、<http://self.jemca.or.jp/index.html>です。

[文責 小池 満]