GREEN BLUE Paper

2009年1・2月号

● 目 次 ●

環境分析における精度確保の必要性　ー APLAC 国際技能試験結果より　ー
環境リスク対策ラボ　八巻 淳 ・ 常盤 加奈

今月のキーワード：　技能試験(proficiency test)

環境分析における精度管理の必要性 - APLAC 国際技能試験結果より -

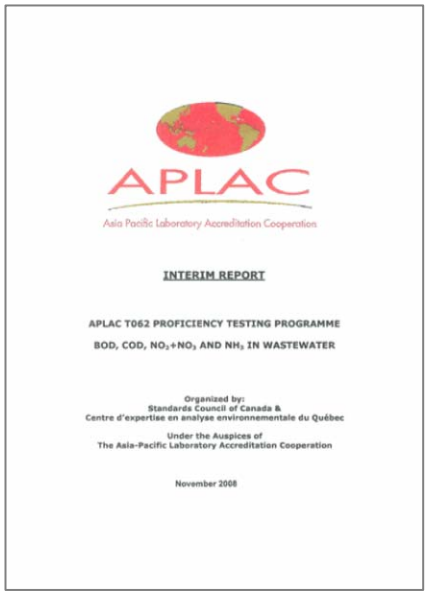
環境リスク対策ラボ　八巻 淳 ・ 常盤 加奈

はじめに

環境分析においては、様々な有害物質に対して新しい分析手法や計量機器が開発･導入され、かつての mg (千分の 1 グラム) オーダーから、μg (100 万分の 1 グラム) 、ng (10 億分の 1 グラム) 、pg (1 兆分の 1 グラム) オーダーでの測定分析が可能になりました。では、従来ながらの mg オーダーでの分析、特に河川や海域などの汚染指標とされる BOD、COD においての精度も向上しているのでしょうか。残念ながら、これらの汚染指標項目については国際標準としての分析手法すら確立されていないのが現状です。機器主体の分析と比較しても、試料の採取から前処理過程などのいわゆる手分析は非常に煩雑であり、分析者本人の知識と技術力が最も問われます。

日本における JIS の規格は、ISO に準拠する方向に改正されつつありますが、快適な生活環境を評価･確保するために重要視している BOD 等については、過去データとの整合性などを考慮して改正に踏み切れない状況にあります。つまり、それだけ分析手法の違いがデータの差異に現れる可能性が高い項目であるということです。

一般的な精度管理の方法としては、ラボ内部での繰り返し分析や標準添加回収試験、他のラボと同じ試料を用いた試験所間比較試験などが行われており、グリーンブルーもお客様に対して常に精度を確保したデータを提供するため、日々の精度管理、試験所間比較試験等の参加を積極的に行っています。しかし、BOD などの項目における試験所間比較試験は上記の理由により実施できる状況にありません。


APLAC
Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation

INTERIM REPORT

APLAC T062 PROFICIENCY TESTING PROGRAMME
BOD, COD, NO_3+NO_2 AND NH_3 IN WASTEWATER

Organized by:
Standards Council of Canada &
Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec

Under the Auspices of
The Asia-Pacific Laboratory Accreditation Cooperation

November 2008

このたびグリーンブルーは、APLAC*1による国際技能試験に参加しました。平成 20 年 8 月末～9 月に行われたこの技能試験は、APLAC の会員である JCLA（日本化学試験所認定機構）が、当社をはじめとする ISO/IEC 17025 の認定試験所に対して参加を募ったもので、精度の確保が困難である BOD、COD をはじめ、NH_3、NO_2、NO_3 が対象項目で、世界各国約 70 箇所のラボが参加し、日本国内ではグリーンブルーを含め 4 社が参加しました。

技能試験結果は、平成 20 年 12 月に JCLA を通じて報告され、グリーンブルーはこの技能試験において後述のように満足できる評価を得ました。今回の評価は、グリーンブルー株式会社･環境リスク対策ラボが国際的に通用する精度を持ったデータを提供していることを証明したものといえるでしょう。

国際技能試験の概要と結果

今回、APLAC 技能試験（COD_{Cr}、BOD、NH_3、NO_2+NO_3 の 4 項目 *2）では、3種類の試料について実施しましたが、**下記の表 2～表 5 のとおり、グリーンブルーは、4 項目･3 種類の試料全てにおいて z-score が 1 以下という評価を得ることができました。**他試験所の結果を合わせて見ると、全試料において z-score が 1 以下を満たしている試験所は、参加した約 70 試験所（日本国内で参加した試験所は4社のみ）のうち、約 40%でした。私たち**グリーンブルーは、国際的に精度が確保された 40%の試験所のうちのひとつである**といえます。また、全試料において z-score が 2 以下を満たしている試験所は、全体の約 60～70%でした。なお、z-score は一般的に表 1 のように説明されます。

表 1 Z-score 評価の基準

z-score	評価
$\lvert z \rvert \leq 2$	満足している
$2 < \lvert z \rvert < 3$	疑わしい
$3 \leq \lvert z \rvert$	不十分である

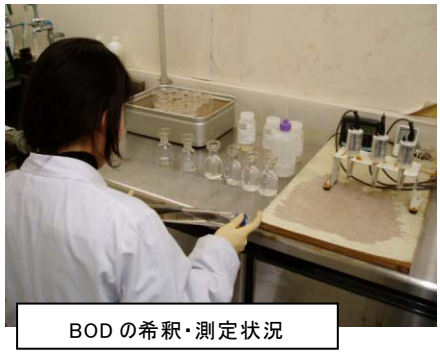
表 2 COD_{Cr}

	グリーンブルーによる測定結果		APLAC により付与された値		z-score
	測定値 mg/L	拡張不確かさ	値 mg/L	偏差	
No.1	75.1	0.5	83	11	−0.718
No.2	399	12	402	29	−0.103
No.3	680	8.2	716	36	−1.000
分析方法	（JIS K 0102 20） 試料に二クロム酸カリウムと硫酸加え、還流冷却器を付けて 2 時間煮沸した後、消費した二クロム酸の量を求め、相当する酸素の量であらわす。				

COD_{Cr} の有機物分解処理状況

表 3 BOD

	グリーンブルーによる測定結果		APLAC により付与された値		z-score
	測定値 mg/L	拡張不確かさ	値 mg/L	偏差	
No.1	136	21	134	32	0.063
No.2	373	28	334	96	0.406
No.3	196	21	195	41	0.024
分析方法	（JIS K 0102 21） 試料に希釈水加え、20℃で 5 日間放置した時に、水中の好気性微生物により消費される溶存酸素量であらわす。				



BOD の希釈･測定状況

表 4 NH_3

	グリーンブルーによる測定結果		APLAC により付与された値		z-score
	測定値 mg/L	測定値 mg/L	値 mg/L	偏差	
No.1	6.4	1.4	5.65	1.21	**0.620**
No.2	4.4	1.4	4.09	0.77	**0.402**
No.3	15.4	1.4	15.11	1.88	**0.160**
分析方法	（JIS K 0102 42.2） 試料を蒸留処理して妨害物質から分離した後、インドフェノール青吸光光度法で定量する。				

NH_4^+の蒸留前処理状況

表 5 NO_2+NO_3

	グリーンブルーによる測定結果		APLAC により付与された値		z-score
	測定値 mg/L	測定値 mg/L	値 mg/L	偏差	
No.1	3.2	6.2	3.4	0.63	**−0.317**
No.2	46.1	1.6	44.85	10.41	**0.115**
No.3	28.4	1.0	29.55	4.29	**−0.280**
分析方法	（JIS K 0102 45.4） 試料中の硝酸イオンを銅・カドミウムカラムにより還元して亜硝酸イオンとし、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により定量する。				

NO_2+NO_3の還元カラム処理状況

今回の技能試験では、単に分析結果を報告するだけではなく、分析に伴う不確かさ（拡張不確かさ*3）も算出しています。分析に伴う不確かさは、分析器具や分析機器、試薬の純度や人の手により生じる不確かさの要因を、すべて求めて計算により算出することで数値化されます。表 6 の BOD を例にしますと、試料を分取するのにホールピペット*4を用いた場合、

① ホールピペットの目盛精度許容不確かさ（20±0.035ml）、
② 液温による体積変化の不確かさ、
③ 分析者がホールピペットを用いて水を複数回分取し、実際に分取された水の重量の不確かさ、
④ そのとき使用する電子天秤の持つ不確かさ、

の 4 つの不確かさ成分（不確かさ要因、赤字箇所）が挙げられます。

このように一連の分析操作のなかで、想定される不確かさ要因を洗い出し計算式に当てはめ拡張不確かさを算出します。この操作を行うことにより、どのようなことが分析に影響を及ぼす因子となるのか、どの部分がもっとも不確かさ要因を持っているかを数字として見ることができ、精度を管理する上で欠かせない重要な指標の一つとなります。表 6 の試料分取では、「ピペットの目盛精度」が最も不確かさ要因が大きく、BOD の一連の操作では「ピペット」よりも「メスシリンダー」のほうが大きな要因であることが分かります。

今回の試験は国際試験ですが、BOD、COD など各国の分析手法に同じものがなく、かつ機器分析よりも精度を求めにくい分析手法（いわゆる手分析）において、グリーンブルーが高評価を得られたことは、国際的に通用するデータを提供できるラボを目指している当社にとって、非常に意義の大きいものです。

私たちは分析のプロフェッショナル集団として、より質の高いデータを提供するために今後も技能試験に積極的に参加し、その結果をお客様へ情報開示していきたいと考えています。

表６．不確かさ成分の計算値（BOD）

分析操作のなかで不確かさをもつと思われる因子を洗い出す

影響の高い因子は「ピペットの目盛精度」となる

「ピペット」より「メスシリンダー」のほうが不確かさが大きい

不確か成分	タイプ	値、X	標準不確かさ u(X)	相対標準不確かさ u(X) / X	備考
1．サンプル分取					
①ピペット目盛精度 (ml)	B	5	0.012247449	0.00245	20℃±0.035ml
②液温による体積変化 (ml)	B	5	0.00042	0.00008	温度変化±1℃、2.1×10⁻⁴/℃
③分取操作の繰り返し性 (ml)	A	5	0.0095	0.00191	10 回繰り返し
④天秤誤差 (g)	B	5	6.12372E-05	0.00001	±0.15×10⁻³ g
			Sub Total (ST)	0.00445	
2．希釈　＊一段階目					
メスシリンダー目盛精度 (ml)	B	50	0.51	0.0102	20℃±1.25ml
液温による体積変化 (ml)	B	50	0.00042	0.0000084	温度変化±1℃、2.1×10⁻⁴/℃
分取操作の繰り返し性 (ml)	A	50	0.4287	0.00857451	10 回繰り返し
天秤誤差 (g)	B	50	0.004082483	8.16497E-05	±0.01 g
			Sub Total (ST)	0.0189	
3．その後の各希釈					
メスシリンダー目盛精度 (ml)	B	50	0.51	0.0102	20℃±1.25ml
液温による体積変化 (ml)	B	50	0.00042	0.0000084	温度変化±1℃、2.1×10⁻⁴/℃
分取操作の繰り返し性 (ml)	A	50	0.4287	0.00857451	10 回繰り返し
天秤誤差 (g)	B	50	0.004082483	8.16497E-05	±0.01 g
			Sub Total (ST)	0.0189	
二段階目の希釈で、採用できる値を得ることができたため、その後の希釈は一回分のみ考慮する			√(ST)²+(ST)	0.0267	各分取につき目盛の読み取りは 2 回（120ml と 240ml）
4、電極					
繰り返し性 (mg/L)	A	8.692	0.0397	0.00457	10 回繰り返し測定
			Sub Total(ST)	0.00457	
			√(ST)²+(ST)	0.0065	各サンプル、電極測定は 2 回
5、試料温度					
１日目と５日目の試料温度による誤差 (mg/L)	B	8.9050	0.08	0.00898	±0.15℃
			Sub Total (ST)	0.00898	
合成相対標準不確かさ（%）				0.0348	

『お客様に満足していただく製品を提供し、環境保全に貢献する』

お客様に満足していただくには、正確で精度のよいデータの提供は必要不可欠です。データの信頼性を通してお客様の信頼を得て、かつ環境保全に貢献することは、弊社の社会的責任を示すことができる証となります。

私たちは、精度管理や分析方法の改善など、分析結果の信頼性の向上を目指して日々精進し、お客様からいただいたお仕事ひとつひとつを大切にしていきます。

＊1 **APLAC**とは、各国の試験所認定制度の国際整合化、経験・知識の共有・相互支援を目的に設立された、アジア太平洋地域における試験所認定制度の協力機構。MRA（相互承認）を通じた、「One Stop testing」を最終到達目標としている。

＊2 **COD_{Cr}（二クロム酸カリウムによる化学的酸素要求量）**

：水中の有機物などが、酸化剤である二クロム酸カリウムによって化学的に酸化・分解される際に消費される酸素量のことで、数値が大きくなるほど水が汚濁していることを示す。日本では、酸化剤として過マンガン酸カリウムを用いた COD_{Mn}（100℃における過マンガン酸カリウムによる化学的酸素要求量）を湖沼や海域の水質汚濁の一般指標として用いている。

BOD（生物化学的酸素要求量）

：溶存の存在下で、水中の有機物質などが生物化学的に酸化・分解される際に消費される酸素量のことで、数値が大きくなるほど汚濁していることを示す。河川の水質汚濁の一般指標として用いられる。

NH_3（アンモニア）

：NH_3（主に NH_4^+（アンモニウムイオン）として存在）は、主として、し尿や家庭下水中の有機物の分解や工場排水に起因するもので、それらによる水質汚染の有力な指標となる。NH_4^+は、自然水中ではしだいに NO_2^-（亜硝酸イオン）や NO_3^-（硝酸イオン）に変化して行くので、NH_4^+が検出されるということは、汚染されてから間もないか、有機汚濁の程度が大きいために溶存酸素が欠乏していることを示す。NH_4^+は、富栄養化の原因となるだけでなく、浄水処理における塩素の消費量を増大させるなどの問題点も持っている。

NO_2+NO_3（亜硝酸＋硝酸）

：NO_2^-と NO_3^-を足し合わせたもの。NO_2^-は、主に NH_4^+の酸化によって生じるが、きわめて不安定な物質で、好気的環境では NO_3^-に、嫌気的環境では NH_4^+に、速やかに変化してしまう。したがって、NO_2^-を検出するということは、し尿や下水による汚染を受けてから間もないことを示す。NO_2^-は、富栄養化の原因物質であるほか、血色素と反応して血液の酸素運搬能力を低下させる（メトヘモグロビン血症）ので、人体にも有害である。 NO_3^-は種々の窒素化合物が酸化されて生じた最終生成物で、自然の浄化機能の範囲ではもっとも浄化が進んで安定した状態といえるが、他の無機態窒素と同様に富栄養化の直接原因となる。NO_3^-自身はそれほど有害なものではないが、水中に NO_3^-が多量に存在することは、その水が過去において窒素系物質による汚染を受けたことを示すもので、水の履歴を示す指標として重要である。

＊3 **「不確かさ」**は、真の値が存在する範囲を示す推定値と定義され、真の値は計測できないことを前提に定義した、「誤差」に代わる概念である。不確かさは、測定結果をばらつかせる要因をすべて列挙し、それらを統計的に合成して求められる。不確かさを標準偏差であらわしたものを、「標準不確かさ」と呼ぶ。 この不確かさは以下のようにして求められる。

①A タイプの標準不確かさ（ua）：統計的方法によって求めた不確かさ（サンプルの標準偏差）

②B タイプの標準不確かさ（ub）：統計的方法以外の方法による不確かさ

③合成標準不確かさ（uc）＝$(\Sigma ua^2 + \Sigma ub^2)^{1/2}$

拡張不確かさ（U）＝包含係数（k）×合成標準不確かさ（uc）

なお、包含係数はk＝2 が推奨されている。

この場合の拡張不確かさとは、測定結果を正規分布で表した場合、測定結果の大部分が、母平均の 95%以内に含まれる区間ということができる。

＊4 **「ピペット」**は、液体試料などを少量分取するときに使うもので、用途により駒込ピペット、メスピペット、ホールピペットなどがある。このピペット類の中で最も精度の高いものが「ホールピペット」となる。ピペットより大容量の液体分取の際には「メスシリンダー」などが用いられる。

上から、ホールピペット、メスピペット、駒込ピペット

● 編集後記

2009 年第 1 回目の記事として、今回は環境リスク対策ラボが取り組んだ APLAC 国際技能試験の結果について紹介してもらいました。国際的な技能試験において高評価を得られたことは、環境リスク対策ラボだけでなく、グリーンブルーの“ブランド価値”を高める上でも非常に意義のあることだと考えています。

今後も各ユニットが取り組んでいるニュース価値の高い情報を積極的に取り上げていく所存ですので、引き続き「グリーンブルーペーパー」にご注目下さい。（三阪）

GREEN BLUE

発行 グリーンブルー株式会社

URL: www.greenblue.co.jp

横浜本社 〒221-0822 横浜市神奈川区西神奈川 1-14-12
Tel. 045-322-1011 Fax. 045-322-3133

東京本社 〒144-0033 東京都大田区東糀谷 5-4-11
Tel. 03-3745-1411 Fax. 03-3745-1413

編集人 三阪 和弘