



令和4年度精度管理解析結果 (ほう素)

埼玉県環境科学国際センター

水環境担当

ほう素物質情報



主な用途	ほう素：金属精錬時の脱酸剤、Si 半導体のドーピング剤 ほう砂：ほうろう鉄器、ガラス、陶磁器、金属ろう付、皮なめし、なっ染、防腐剤、医薬品、化粧品、熱処理剤、写真、顔料など ほう酸：ガラス、医薬品、ほうろう、ニッケルメッキ添加、コンデンサ、防火剤、防腐剤、染料製造、殺虫剤、顔料、融剤など
生産量等 (平成12年)	輸出量：精製ほう砂・無水物 36,650kg 無水物以外 52,515kg ほう素の酸化物及びほう酸 551,347kg 輸入量：精製ほう砂・無水物 8,941,749kg 無水物以外 29,554,687kg ほう酸 37,185,456kg
基準値の導出方法等	Price ら(1996)のラットを用いた催奇形性試験による NOAEL 9.6mg/kg/day に基づき、不確実係数 100 を適用し、TDI は 0.096mg/kg/day となる。水の寄与率 40%、体重 50kg、飲水量 2l/day として、基準値は 1mg/l 以下とした。

出典：環境省資料、別紙 2環境基準項目等の設定根拠等砒素物質情報

環境基本法に基づく水質汚濁に係る環境基準

人の健康の保護に関する環境基準(「健康項目26項目」)

ほう素 基準値1mg/L以下

工場・事業場等排水の水質規制

(水質汚濁防止法・埼玉県生活環境保全条例 濃度規制)

排水基準 ほう素及びその化合物 ほうろう鉄器製造業(海域以外の公共用水域に排水を排出するものに限る。)許容限度40mg/L

配布試料の組成



～使用試薬（B）～

試薬を各濃度になる様、秤量添加。

設定濃度：1.05 mg / L

（人の健康の保護に関する環境基準値1mg/Lを想定）

No.	名称	化学式	調製濃度
①	ほう素	H_3BO_3	1.05 mg/L
—	純水	H_2O	

ほう素の分析方法



排水基準に係る検定方法 ほう素及びその化合物 規格47に定める方法

人の健康の保護に関する環境基準 ほう素 規格47.1、47.3又は47.4に定める方法

分析装置	機関数
メチレンブルー吸光光度法	1
アゾメチンH吸光光度法	1
ICP 発光分光分析法	16
ICP 質量分析法	8

分析装置は、ICP発光分光分析法が最も多かった。

ほう素の分析手順



● **メチレンブルー吸光度法**：ほう素化合物に硫酸とふっ化水素酸とを加えてテトラフルオロほう酸イオンとした後，メチレンブルー [3,7-ビス (ジメチルアミノ) フェノチアジン-5-イウムクロリド] を加え，生成するイオン会合体を1,2-ジクロロエタンで抽出し，その吸光度を測定してほう素を定量する。

● **アゾメチン H 吸光度法**：ほう酸が，pH約6でアゾメチンH [8-N-(2-ヒドロキシベンジリデン)-アミノ-1-ヒドロキシ-3,6-ナフタレンジスルホン酸] と反応して生成する黄色の錯体の吸光度を測定してほう素を定量する。

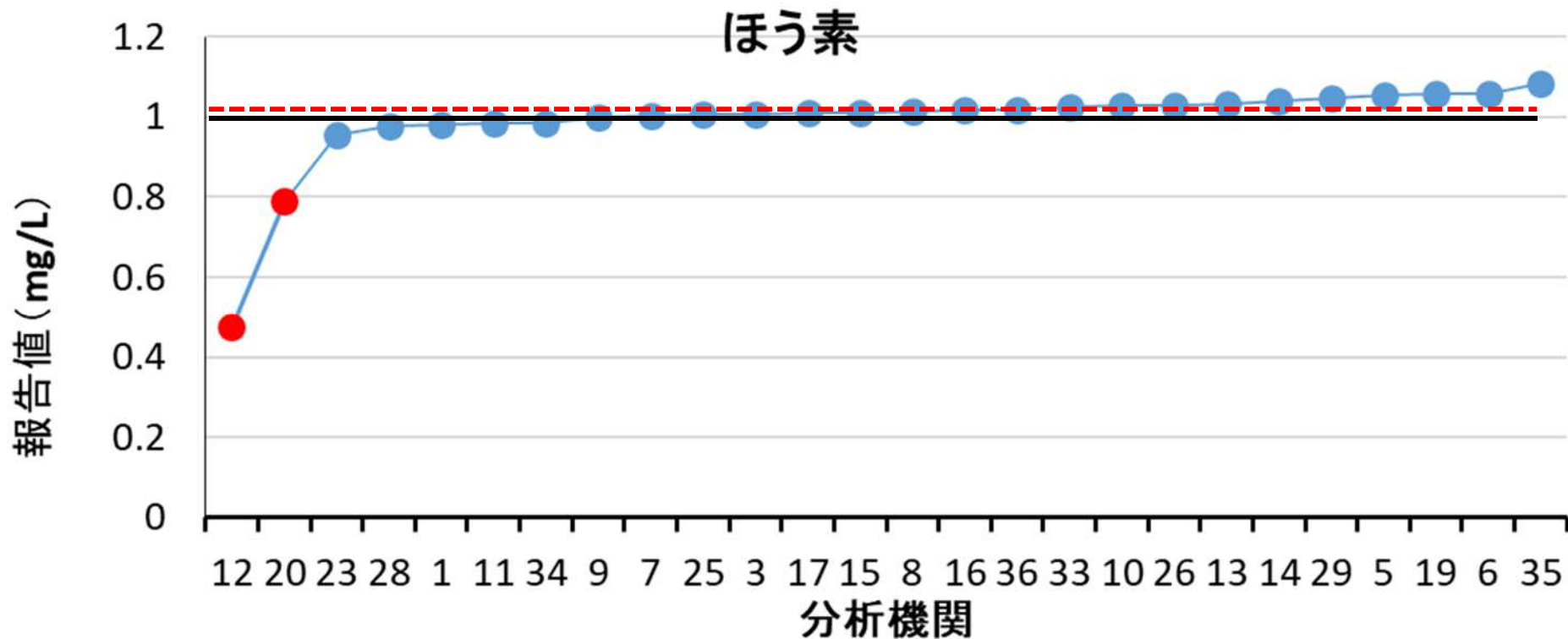
● **ICP 発光分光分析法**：試料を高周波誘導結合プラズマ中に導入し，ほう素による発光を波長249.773nmで測定してほう素を定量する。

● **ICP 質量分析法**：試料に内標準元素を加え，試料導入部を通して高周波プラズマ中に噴霧し，ほう素及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数における指示値を測定し，ほう素の指示値と内標準元素の指示値との比を求めてほう素を定量する。

報告値(3回の平均値)の散布図



全体平均値: 1.003mg/L
設定値: 1.05mg/L

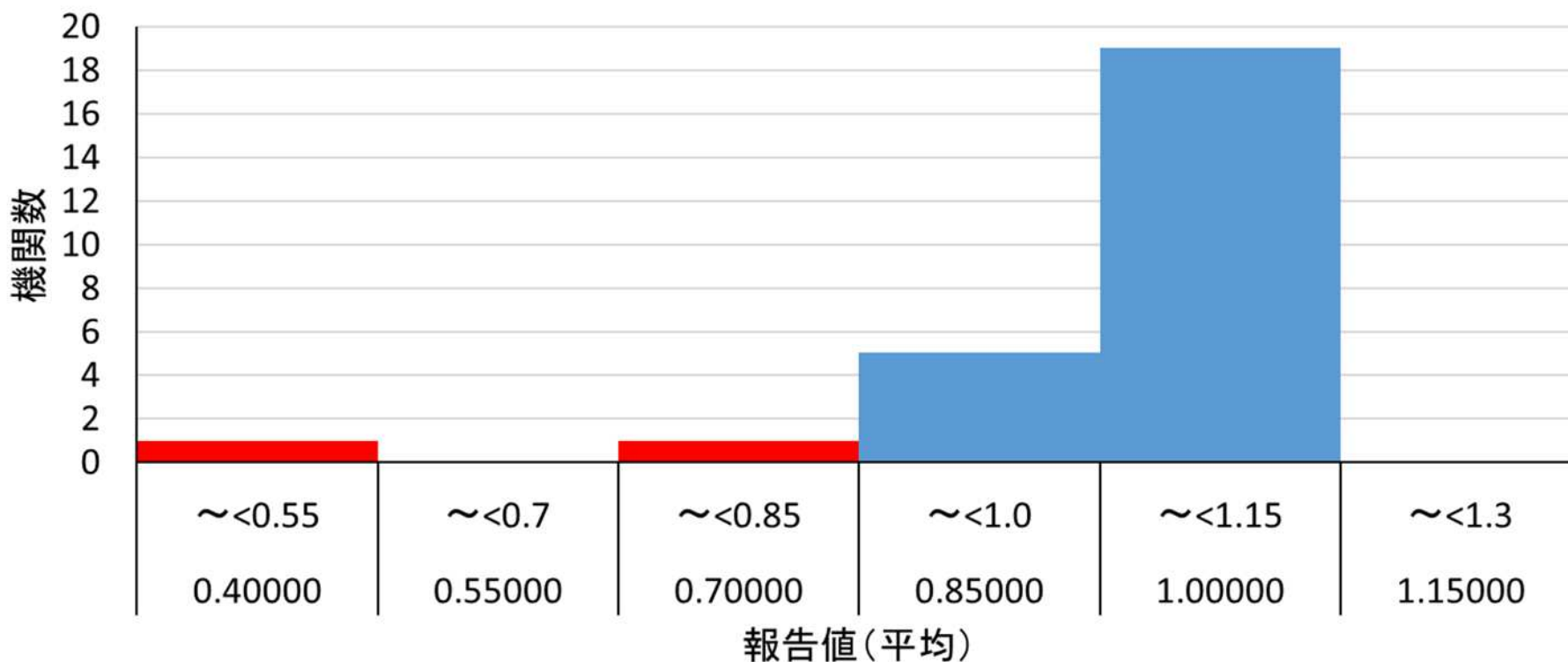


●は、Grubbsの棄却検定により棄却される値
実線は、棄却後、点線は、棄却値を含む平均値

報告値の分布図



19機関が1.0mg/L以上1.15mg/L未満であった。



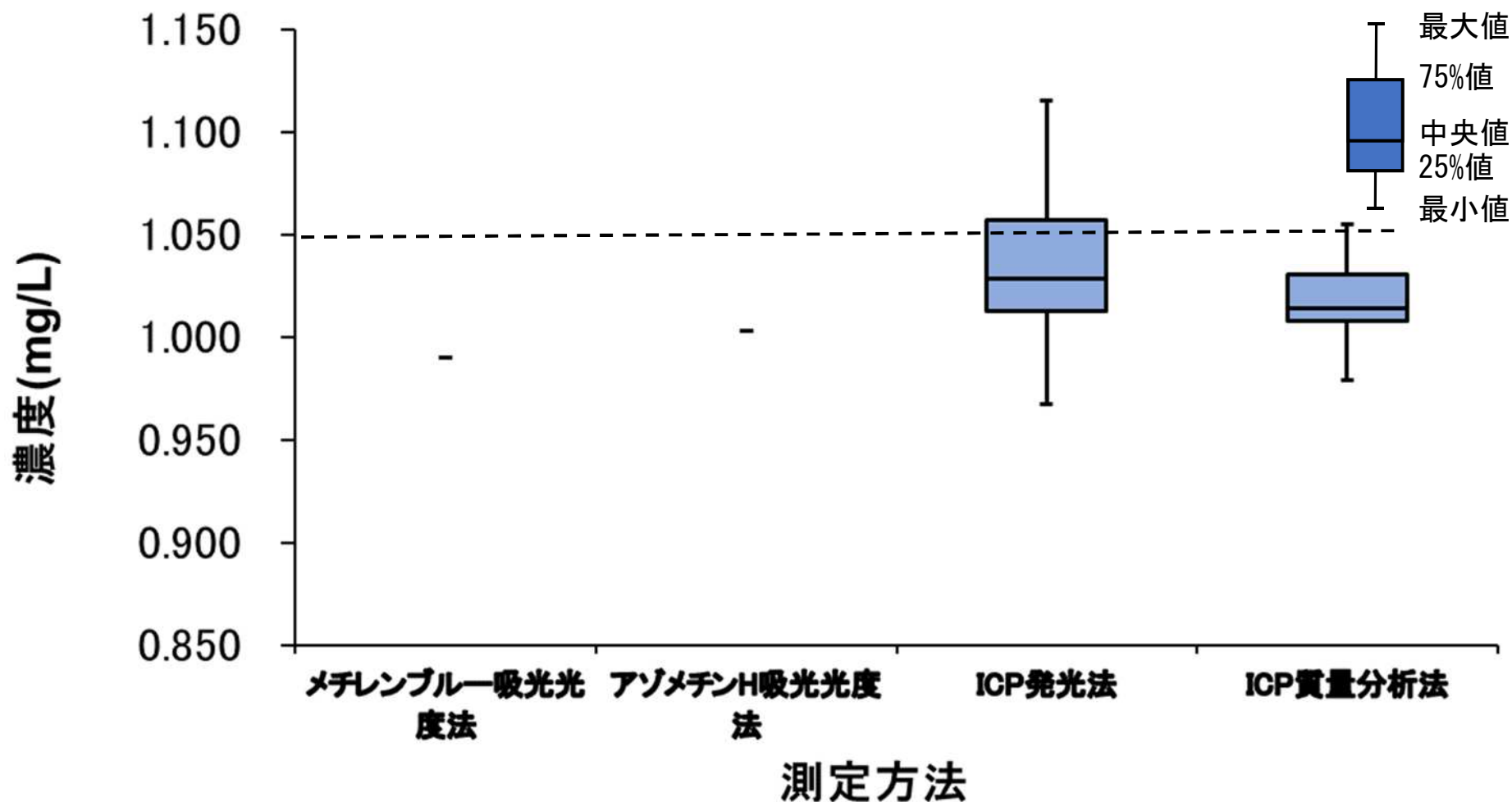
グラフ中の赤は、Grubbsの棄却検定により棄却された機関(2機関)

分析方法別報告値



	Total	メチレンブルー吸光度法	アゾメチンH吸光度法	ICP発光法	ICP質量分析法
機関数	30	1	1	16	8
報告値平均 (標準偏差) (mg/L)	1.001 (0.110)	0.990 (0.00569)	1.003 (0.0087)	1.0169 (0.0765)	0.954 (0.183)
外れ値 報告機関	0	0	0	1	1
外れ除外平均(標準偏差) (mg/L)	1.026 (0.0419)	—	—	1.033 (0.0416)	1.018 (0.0240)
外れ値分析 の特記事項	—		—	分析装置の 調整不足	内標準物質 添加ミス

分析方法間の比較 (外れ値除外)



全ての分析法で設定値よりも低濃度側に分布していた。

室内変動係数



2機関を除き、 $<5\%$ であった。外れ値を出した機関について、1機関は $>5\%$ 、1機関は $<5\%$ であった。

項目	室内併行測定精度CV (%)		
	平均値(%)	最大値(%)	最小値(%)
B	1.001 (1.026)	1.138 (1.138)	0.504 (0.967)

- ※ CVは標準偏差をそれぞれの平均値で割った値。
- ※ () 内の数値はGrubbsの棄却検定により、検定統計量が5%限界値を超えるものを除外して計算した。

定量方法



ICP質量分析法は、Beを使用した内部標準添加検量線を選択した機関が50%だった。

ICP質量分析法					
	絶対検量線	内部標準添加検量線			
機関数	1	8			
内部標準	—	Li	Be	Y	In
質量数	—	7	9	89	115
機関数	—	1	4	2	1
外れ機関	0	0	0	0	1

・ Bの質量数は、11である。

定量方法



ICP発光分光分析法は、Yを使用した内部標準添加検量線を選択した機関が50%だった。

ICP発光分光分析法

	絶対検量線	内部標準添加検量線				
機関数	7	9				
内部標準	—	Li	Be	Ge	Y	In
機関数	—	0	0	1	8	0
外れ機関	1	0	0	0	0	0

検量線の濃度範囲



	検量線範囲(原点除く)(mg/L)		
	検量線 (原点含む)	最小濃度	最大濃度
メチレンブルー	5	0.025	2
アゾメチンH	5	0.14	0.56
ICP-発光	3~7	0.01	10
ICP-MS	4~9	0.0001	2

外れ値

ICP-発光 検量線5点、0.1-1mg/L 絶対検量線

ICP-MS 検量線4点、0.01-0.1mg/L 内部標準あり

内部精度管理



30機関中23機関が何らかの形で、自主的に内部精度管理を実施しているとの回答を得た。

回答例：

- ☑濃度既知の試料・標準試料による確認
- ☑1年に一回以上社内規定の内部精度管理を実施している
- ☑担当者には数値を伏せた未知試料について測定し、回収率を求める。(年1回)
- ☑特になし(外れ値を報告した2機関含む)

本事業参加を業務振り返りの機会として、未実施の機関は、実施を検討していただきたい。

埼玉県精度管理追加調査(B)



外れ値の原因の回答例

- ・ 内標準法で測定し、試料指示値から空試験指示値を差し引いた。しかし、空試験液に内標準物質の添加を忘れたため、補正されていない値を差し引いてしまった。
- ・ ICPの装置不良

【参考】ほう素に関する最近の実施事例



環境省環境測定分析統一精度管理で複数回実施

年度	試料	棄却	回答数	平均値 mg/L	室間精度		備考
					SD	CV%	
H10 年度	模擬水質	前	219	0.0579	0.0721	125	設定濃度： 0.05 mg/L
		後	197	0.0501	0.00531	10.6	
H17 年度	模擬水質	前	366	0.245	0.835	341	設定濃度： 0.068 mg/L
		後	317	0.0655	0.00649	9.9	
H29 年度	模擬排水	前	368	0.663	0.120	18.1	設定濃度： 0.644 mg/L
		後	346	0.674	0.0531	7.87	
R03 年度	模擬排水	前	389	2.21	2.07	93.8	設定濃度： 2.00 mg/L
		後	362	2.00	0.0815	4.03	

総括評価・今後の課題

今回の模擬排水試料には、通常の排水には含まれないテトラフルオロホウ酸アニオンが含まれており、アゾメチンH吸光光度法を使用した9回答うち8回答が Grubbs の検定で小さい値として棄却された。

ICP 発光分光分析法や ICP 質量分析法は、主な前処理操作がろ過及び希釈と煩雑なものではないが、室内精度で4回答が棄却されおり、更に結果の確認不足が原因である計算ミスや報告書への記載ミスで7回答が棄却されていた。

いずれの分析方法にも言えることだが、分析対象である試料（性状、共存物質等）に関する情報を共有したうえで、適切な前処理及び測定方法を選択することや、結果の確認を適切に行うことが必要である。

Bの分析方法（参考）



JIS K 0102:2010 47ほう素 (B)

47.1メチレンブルー吸光光度法

定量範囲：B 0.1～1 μ g, 繰返し精度：3～10 %

47.2アゾメチン H 吸光光度法

定量範囲：B 5～25 μ g, 繰返し精度：3～10 %

47.3ICP 発光分光分析法

定量範囲：B 20～8 000 μ g/L, 繰返し精度：2～10 %

（装置及び測定条件によって異なる。）

ほう素を含む溶液を発光部に導入した場合には、メモリー効果が他の元素の場合より大きいため、次の溶液を噴霧する前に、水を十分な時間噴霧して前の試料の影響を除去する。

47.4ICP 質量分析法

定量範囲：B 0.5～500 μ g/L, 繰返し精度：2～10 %

（装置及び測定条件によって異なる。）

精度管理事業からの留意点



○分析方法について

- ・ Bの精度管理は30機関の参加を得て実施した。参加機関は概ね正確に分析できていた（外れ値を報告した機関は2機関、全体の6.7%に相当）。
- ・ 今回の外れ値**0.504**mg/Lは、ICP-MS、**0.798**mg/Lは、ICP-発光分光分析法であった。どちらの機関も内部精度管理を行っていない点で共通していた。
- ・ 各機関ごとに、内部精度管理を自主的に実施することが望ましい。

○内部標準物質の使用について

一般に、内部標準物質の使用はマトリックスによる干渉の補正に有効である。

○希釈率及び検量線濃度範囲について

対象物質濃度に合わせ、適切な検量線範囲で分析することが必要である。

まとめ



ほう素の精度管理事業を30分析機関の参加で行った。
概要は次のとおりである。

- 報告値は平均**1.001**(標準偏差**0.110**)mg/Lであり、**Zスコア**>**±3**に該当する分析機関は**2機関**あった。棄却後の報告値は**1.026**(標準偏差**0.0419**)mg/Lだった。
- 2機関を除いて変動係数<5%であり、ばらつきは小さかった。外れ値を報告した機関のうち、1機関は>5%、1機関は<5%であった。
- 外れ値を報告した機関は、内部精度管理を行っていない点で共通していた。
- 30機関中23機関(77%)が何らかの形で、**自主的に内部精度管理を実施**しているとの回答を得た。引き続き自主的な精度管理実施をお願いしたい。