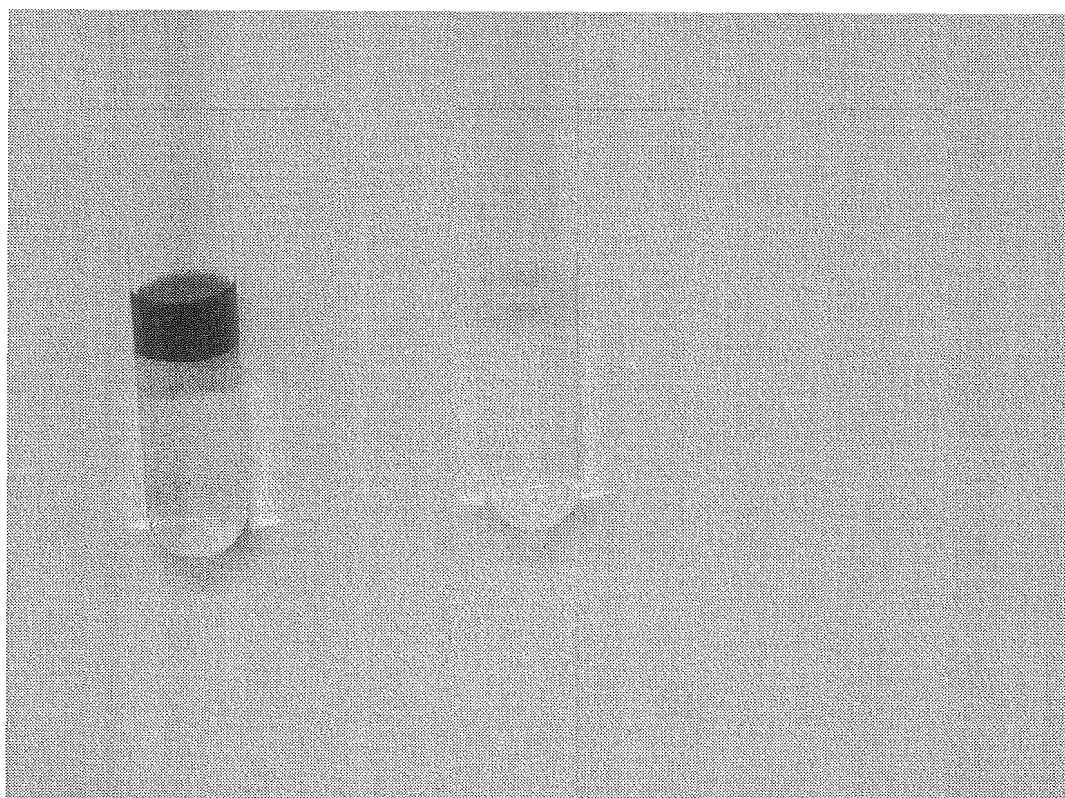
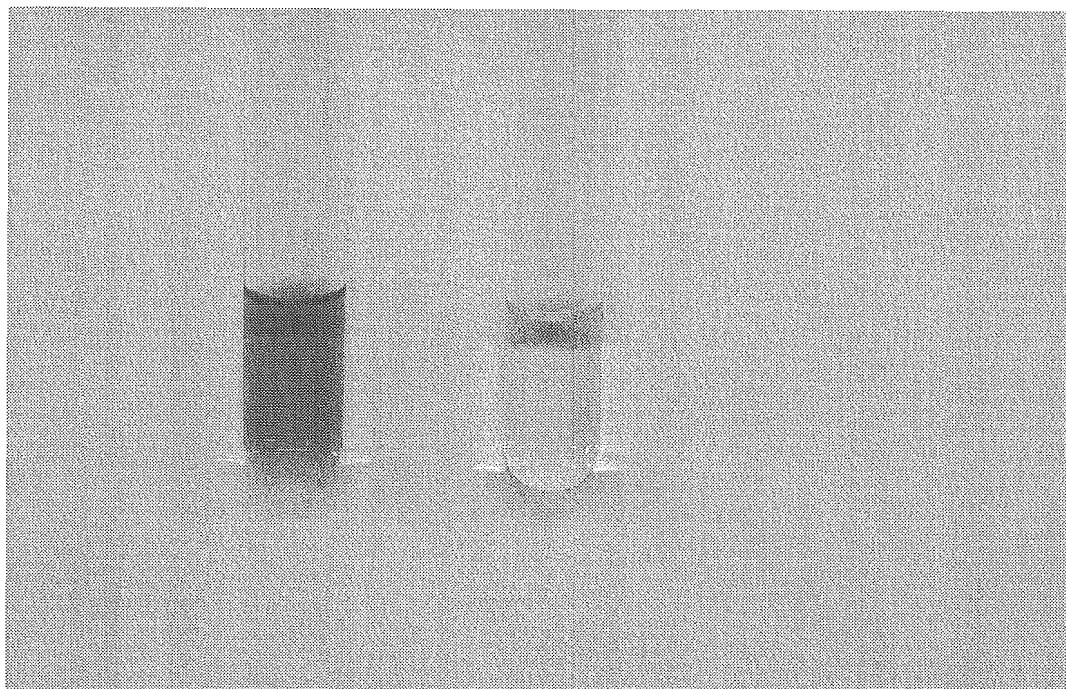


重金属(As) 50ppmと酸性中
モリブデン酸アンモン/ヒドラジン反応



参考資料

「新訂 定性分析化学 中巻・イオン反応編」高木誠司著 南江堂出版 より抜粋

EDX-700による水溶液の定性、及び定量分析

1. 概要

水溶液について定性分析を行い、検出されたAsの定量分析を行いました。

2. 試料

水溶液 1点

3. 試料前処理

液体試料容器(測定面: 5 μ m ポリプロピレン)に試料を注入し、そのまま分析に供しました。

4. 定性分析

4.1 元素

$_{11}\text{Na} \sim _{92}\text{U}$

4.2 測定条件

測定条件を表1に示します。雰囲気: Heで測定しました。

Ru-Cd、Clは、1次フィルタを用い、Ti-U、Na-Scとは別条件で測定しました。X線管のRhターゲットから発生するRhK α 、RhL α が重なるのを防ぐのがその理由です。

表1 測定条件(定性分析)

装置	EDX-700			
元素	Ti-U	Na-Sc	Cl	Ru-Cd
スペクトル	K α 、L α ...			
X線管	Rhターゲット			
管電圧	50kV	15kV	15kV	50kV
管電流	自動制御			
積分時間	100秒			
デッドタイム	25%			
1次フィルタ	なし	なし	Al	Zr
X線照射径	10mm ϕ			
検出器	Si(Li)半導体検出器			
雰囲気	He			

4.3 定性分析結果

定性分析結果を図1に示します。Asが検出されています。RhはX線管のRhターゲットから発生したもので、試料とは無関係です。

5. Asの定量分析

5.1 元素

As

5.2 測定条件

測定条件を表2に示します。元素はAsだけなので、雰囲気：大気で測定しました。

表2 測定条件(定量分析)

装置	EDX-700
元素	As
スペクトル	AsK α
X線管	Rhターゲット
管電圧	50kV
管電流	自動制御
積分時間	300秒
デッドタイム	25%
1次フィルタ	Ni
X線照射径	10mm ϕ
検出器	Si(Li)半導体検出器
雰囲気	大気

5.3 標準試料、及び検量線

市販のAs標準液(含有量：99.4 mg/l)を用い、希釈により4点の標準試料を作成しました。

表3 作成した標準試料の溶液

試料名	希釈	濃度(mg/l)
As0ppm	純水のみ	0.0
As100ppm	希釈なし	99.4
As50ppm	2倍希釈	49.7
As20ppm	5倍希釈	19.9

Asの検量線を図2に示します。

5.4 定量分析結果

未知試料の定量分析結果を表4に示します。併せて単純10回繰返し測定も行いましたので結果を表5に示します。

表4 Asの定量分析結果

As	42.2 ppm
----	----------

表5 Asの単純10回繰返し測定

繰返し回数	As 定量値(ppm)
1回	42.8
2回	40.8
3回	40.9

4回	42.5
5回	46.7
6回	41.8
7回	40.3
8回	39.7
9回	43.8
10回	42.4
平均	42.2 ppm
標準偏差	2.01 ppm
変動係数	4.76 %

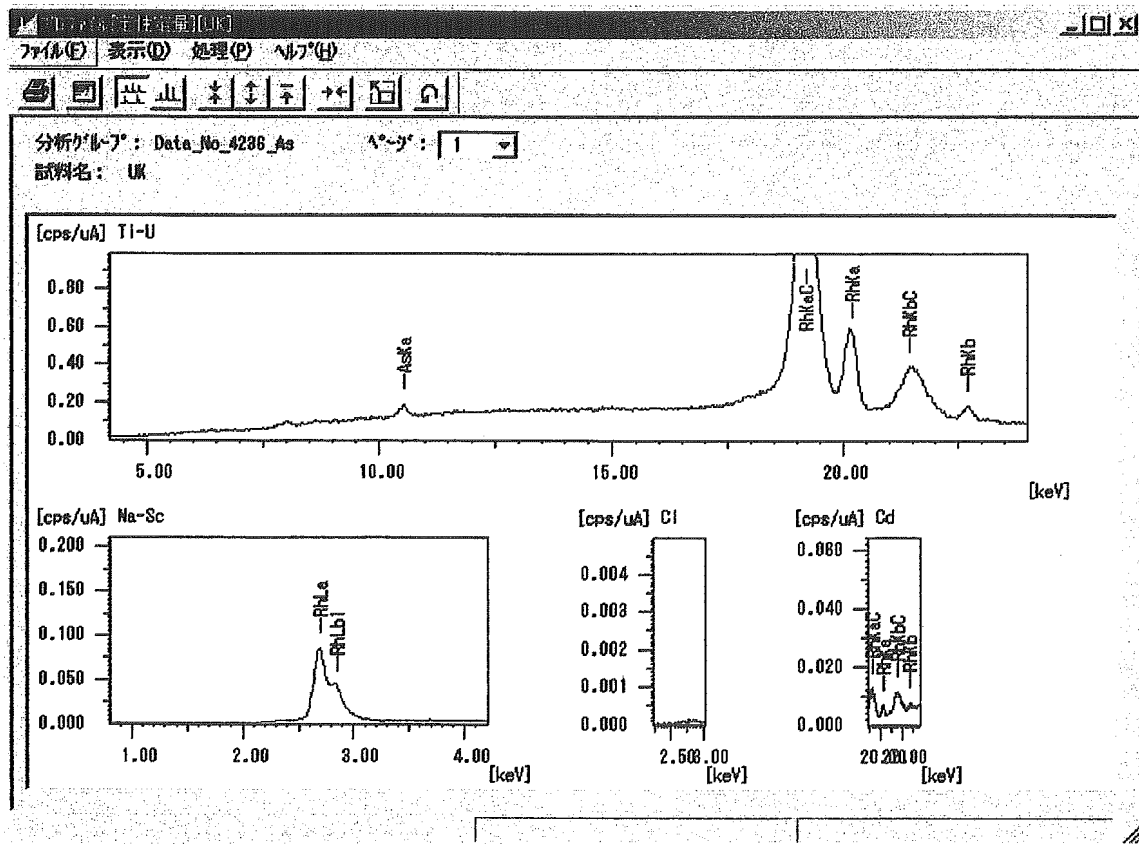


図 1.1 水溶液の定性分析のピークプロファイル

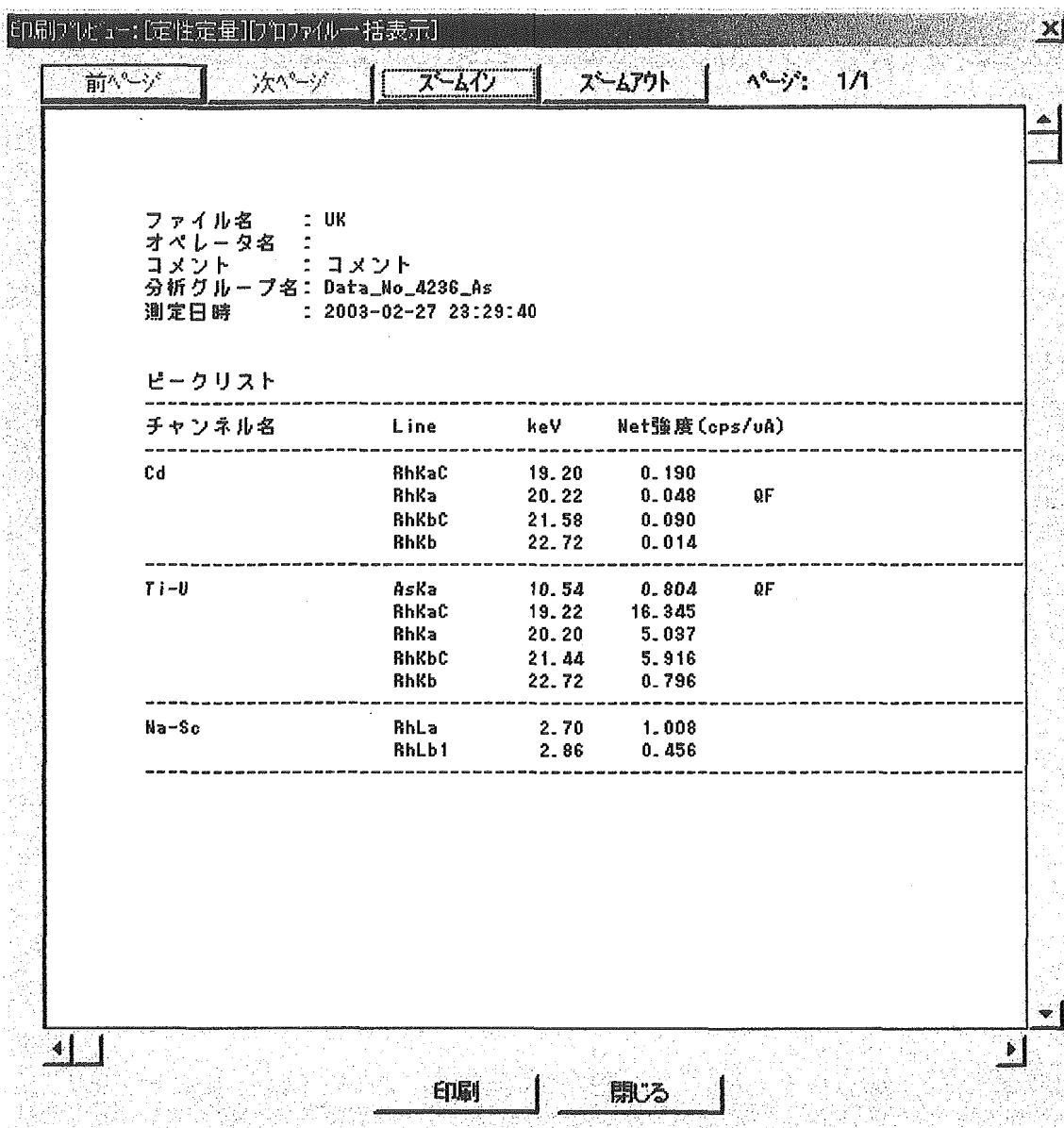


図 1.2 水溶液の定性分析のピークリスト

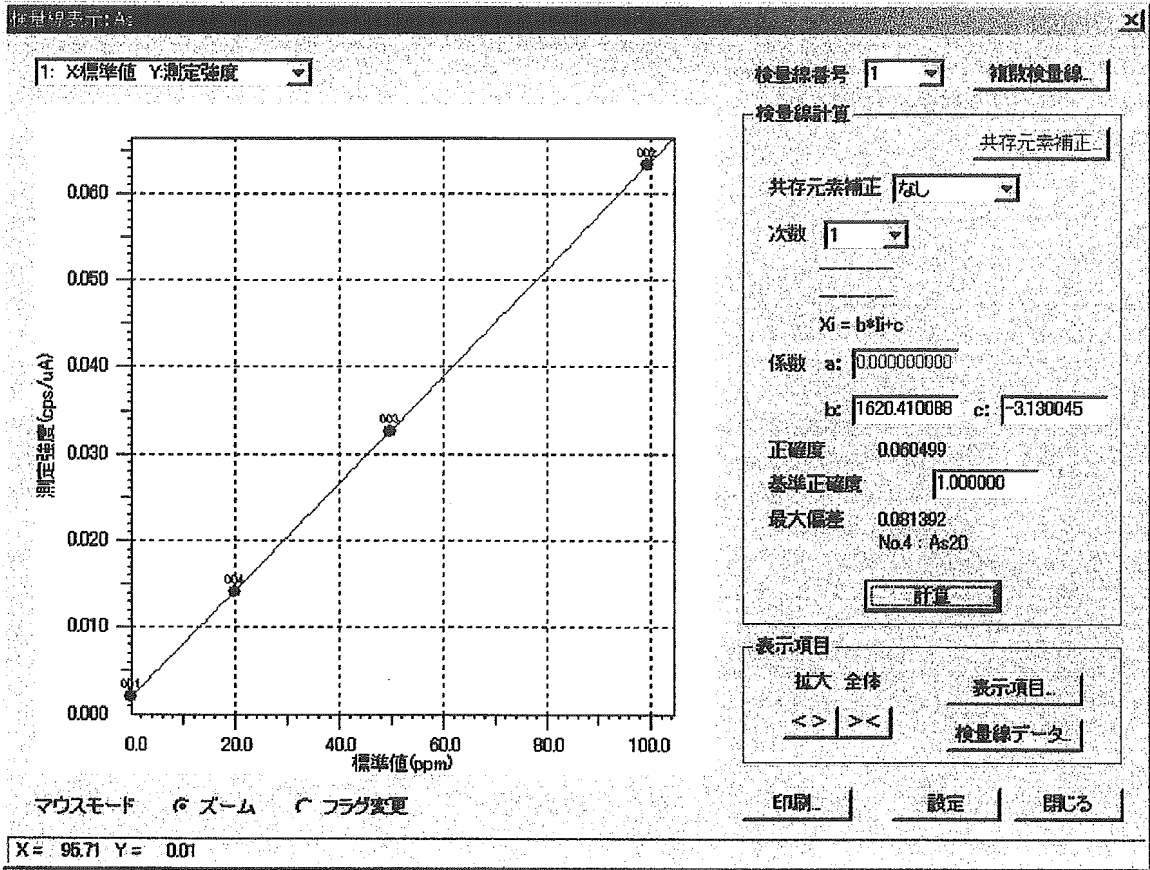


図 2 As の検量線

水中ヒ素の原子吸光法による分析

原子吸光法（AA）にてヒ素を分析する手法には、フレイム法、ファーネス法、水素化物発生法の三法がある。この中でファーネス法と水素化物発生法は通常、ppbレベルの測定に、フレイム法は ppm レベルの測定に用いられている。

ヒ素中毒の原因となる試料を想定した場合、そのヒ素濃度は ppm～%と考えられる。このような高濃度試料の測定では、通常、簡便なフレイム法が用いられる。

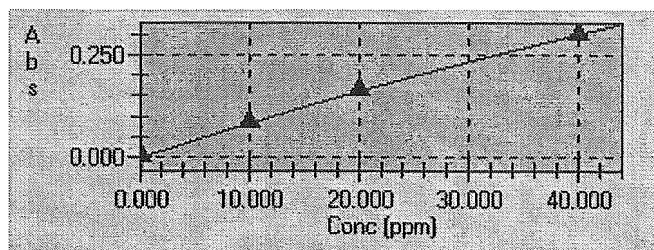
今回、測定はフレイム法を用いて、下記の手順で行った。

1) 標準液調製

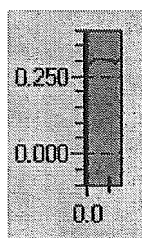
ヒ素標準液（10, 20, 40ppm）

市販のヒ素 1000ppm 標準液を蒸留水で希釈し調製

2) 検量線作成：装置条件は別途記載



3) 試料測定



注) 試料測定において、その吸光度が検量線範囲を超えた場合は、検量線範囲内に入るように試料を適宜、蒸留水で希釈する。

4) 測定結果

39.9 ppm

装置条件（測定波長以外の条件は機種によって異なるため、取説等を参照のこと）

測定波長：193.7nm

ランプ電流：10mA

スリット幅：1.0nm

ガス流量：2.0L/min（空気 8L/min）

バーナ高さ：7mm

水中のヒ素に関しては、

JIS K0101 工業用水試験方法 46.ヒ素(As)

JIS K0102 工場排水試験方法 61.ヒ素(As)

上水試験方法 2001年版 IV-3 金属 17 ヒ素

がありますが、いずれも低濃度のものを対象としており、原子吸光法では、水素化物発生原子吸光法（上水試験方法ではフレイムレス・原子吸光法も含む）が採用されています。

食品中のヒ素に関しては、

衛生試験法、食品衛生検査指針があり、こちらも濃度の点から、水素化物発生原子吸光法、フレイムレス・原子吸光法（電気加熱原子吸光光度法）が採用されています。

今回のような、粘性の低い液ではそのままの噴霧が可能ですが、粘性の高い液体の場合や、コーヒー、ジュースなどの飲料の場合には糖分が多く含まれることがあり、このような試料では、簡易的には希釈しての測定が可能ですが、厳密には試料の分解等の前処理後の測定が必要となります。

(資料5)

アンケート結果

アンケートの質問と結果の集計

アンケートは高度救命救急センターおよび救命救急センター 165 力所のうち、本研究の検査に参加を希望した 82 力所を対象とした。

検査（該当施設165を対象）

	施設数	機器配備あり	機器配備なし
諾	82	56	26
否	43	7	36
連絡なし	40	10	30
総数	165	73	92
参加率 (%)	49.7	76.7	28.3

アンケート（参加施設82を対象）

	施設数	機器配備あり	機器配備なし
回答あり	58	42	16
解答なし	24	14	10
総数	82	56	26
回答率 (%)	70.7	75.0	61.5

1 貴施設は、平成 10 年度「救命救急センター等毒劇物解析機器整備事業」で分析機器が配備されましたか。

- 1) はい 44 件 (42 件)
 2) いいえ 14 件 (16 件)
 合計 58 件 (58 件)

回答者の勘違いか、2 件に食い違いがある（厚生労働省の資料より）

2 配備された機器および以前から所有している機器があれば、○をつけてください。配備されていない施設においても、以前から所有している機器があれば、○をつけてください。

機器名	今回配備された機器	以前から所有していた機器
検索システム付 HPLC	38 (35 : 3)	3 (2 : 1)
HPLC	4 (4 : 0)	14 (9 : 5)
蛍光 X 線装置	42 (41 : 1)	0
GC	1 (1 : 0)	3 (2 : 1)
GC-MS	8 (7 : 1)	3 (2 : 1)
LC-MS	6 (6 : 0)	0
その他	A 12 (10 : 2)	B 13 (9 : 4)

注：総数（機器配備施設の数：配備されていない施設の数）

その他A：ICP/MS（6台）、キャピラリー電気泳動（2台）、原子吸光（3台）

その他B：トキシラボ（5台）、TDx（3台：内1台は他施設）、AxSYM（2台：
内1台は他施設）、分光光度計（1台）

3 分析を行う上で、上記以外に必要な機器がありますか。

- | | |
|---------------|-------------|
| 1) ある | 29 件 |
| 機器名を記載してください。 | (添付資料 03・1) |
| 2) ない | 23 件 |
| 無回答 | 6 件 |
| 合計 | 58 件 |

4 分析に携わっている担当者はいますか。

- | | |
|--|-------------|
| 1) いない | 8 件 |
| 2) 1名 | 15 件 |
| 3) 2名 | 20 件 |
| 4) 3名 | 3 件 |
| 5) 4名以上 | 10 件 |
| 内訳：4名（3件）、5名（1件）、6名（1件）、7名（2件）、
11名（1件）、25名（2件） | |
| 無回答 | 2 件 |
| その他の意見 | (添付資料 05・4) |

6 分析に携わっている担当者は分析専任ですか、他の業務と兼任ですか。

- | | |
|----------|------|
| 1) 専任 | 3 件 |
| 2) 兼任 | 49 件 |
| 3) 専任+兼任 | 2 件 |
| 無回答 | 4 件 |
| 合計 | 58 件 |

7 分析を行っている時間の体制についてお知らせください。

- | | |
|---|---------|
| 1) 24 時間体制で行っている | 18 件 |
| 2) 日勤勤務時間帯のみ | 20 件 |
| 3) 要請があれば夜間も行っている | 19 件 |
| 複数回答（2と3が1件） | 合計 60 件 |
| 意見 1：回答 1) 夜間および休日は呼び出し体制。
通常は 9：00～20：00 頃まで行なっている。 | |
| 意見 2：回答 1) Triage とパラコートの定性のみ | |

意見 3：複数回答（2,可能なら 3）

8 検査にかかるコストはどのように処理されていますか。

1) 全て病院が負担している	41 件
2) 一部患者さんに請求している	6 件
3) その他	7 件
	合計 58 件

その他、記入してください (添付資料 08・3)

9 薬毒物分析として請求するコストはいくらくらいが適切だと思いますか。

1) 1 検体 1,000 円	0 件
2) 1 検体 2,000 円	0 件
3) 1 検体 5,000 円	7 件
4) 1 検体 10,000 円	12 件
5) 1 患者一連の検査で 5,000 円	2 件
6) 1 患者一連の検査で 10,000 円	8 件
7) 1 患者一連の検査で 25,000 円	14 件
8) 1 患者一連の検査で 100,000 円	3 件
9) その他	5 件
無回答 7 件	合計 58 件

その他の意見 (添付資料 09・9)

10 急性薬毒物中毒の患者に対して、救命救急医療（原因物質の分析など）が行われた場合、入院初日に限り保険点数が加算できますが、加算されたことがありますか。

（高度救命救急センターのみ）

1) ある	10 件 (7 件)
2) ない	26 件 (0 件)
無回答	22 件 (0 件)
	合計 58 件 (7 件)

（参加の高度救命救急センターの数は 7 件）

11 分析のための補助設備で貴施設に整備されているのはどれですか。（複数回答可）

1) ドラフト	25 件
2) 溶媒留去装置	15 件
3) 蒸留装置	12 件
4) 試料保存用冷凍冷蔵庫	43 件
5) ガラス器具	39 件
6) 加温装置（ヒートブロック）	24 件

7) 振盪器	26 件
8) 遠心分離器	48 件
無回答	5 件
合計	235 件

1 2 薬物や劇毒物標準品の入手はどのように行っていますか。(複数回答可)

1) 業者より購入	42 件
2) 製薬会社より譲渡を受けている	15 件
3) 医薬品や農薬等の製剤より抽出	11 件
4) その他	8 件
無回答	8 件
合計	84 件

その他の意見 (添付資料 12・4)

1 3 標準品購入の費用はどうしていますか。

1) すべて病院が負担している	42 件
2) 一部患者さんへ請求している	0 件
3) その他	8 件
無回答	8 件
合計	58 件

その他の意見 (添付資料 13・3)

1 4 臨床医からの分析依頼は、一ヶ月あたりどの程度ありますか。

1) ない	12 件
2) 1~5 件	32 件
3) 5~10 件	6 件
4) 10~20 件	2 件
5) 20 件以上	2 件
無回答	4 件
合計	58 件

具体的な件数 (添付資料 14・5)

1 5 日本中毒学会「分析のあり方検討委員会」報告「薬毒物分析の指針に関する提言」において、1) 死亡例が多い中毒、2) 分析が治療に直結する中毒、3) 臨床医からの分析依頼が多い中毒が検討され、分析が有用な中毒として以下の 15 の中毒起因物質が選定されています(中毒研究、12:437-441、1999)。このことをご存じですか。

1) 知っている	34 件
2) 知らない	7 件

無回答

17 件

合計 58 件

上記の回答に関わらず、以下の物質についてあてはまる欄に○をしてください。もし、具体的な件数がわかればその件数をあてはまる欄に記入してください。

	定性分析 が可能	定量分析 が可能	定性分析 を行った ことがあ る	定量分析 を行った ことがあ る	定性分析 を行いた いと思っ たことが ある	定量分析 を行いた いと思っ たことが ある
メタノール	9 (8: 1)	10 (8: 2)	7 (5: 2)	6 (5: 1)	12 (9: 3)	13 (11: 2)
ベンゾジアゼピン系薬物	43 (34: 9)	17 (13: 4)	38 (29: 9)	17 (14: 3)	1 (1: 0)	8 (8: 0)
三、四環系抗うつ薬	43 (33: 10)	18 (13: 5)	39 (29: 10)	19 (15: 4)	2 (2: 0)	5 (5: 0)
サリチル酸	30 (26: 4)	17 (13: 4)	19 (16: 3)	10 (8: 2)	3 (2: 1)	7 (7: 0)
有機リン剤 (MEP 製剤)	37 (31: 6)	19 (16: 3)	32 (26: 6)	21 (19: 2)	5 (3: 2)	9 (7: 2)
グルホシネート	20 (18: 2)	7 (5: 2)	13 (12: 1)	6 (5: 1)	10 (7: 3)	12 (11: 1)
ヒ素	36 (31: 5)	20 (19: 1)	16 (14: 2)	15 (13: 2)	2 (2: 1)	6 (4: 2)
バルピタール系薬物	46 (36: 10)	23 (16: 7)	35 (27: 8)	22 (17: 6)	0	7 (7: 0)
プロムワレリル尿素	31 (25: 6)	20 (16: 4)	24 (22: 2)	18 (14: 4)	3 (2: 1)	6 (6: 0)
アセトアミノフェン	36 (31: 7)	29 (24: 5)	27 (24: 3)	25 (20: 5)	1 (1: 0)	3 (3: 0)
テオフィリン	27 (22: 5)	43 (30: 13)	17 (15: 2)	28 (19: 9)	1 (1: 0)	1 (1: 0)
カーバメート剤	24 (22: 2)	18 (15: 3)	16 (15: 1)	11 (10: 1)	4 (2: 2)	5 (5: 0)
パラコート、ジクワット	36 (28: 8)	22 (18: 4)	34 (25: 9)	23 (20: 3)	6 (4: 2)	6 (5: 1)
青酸化合物	31 (26: 5)	12 (10: 2)	14 (12;; 2)	9 (7: 2)	6 (4: 2)	7 (7: 0)
メタンフェタミン (覚せい剤)	40 (30: 10)	8 (5: 3)	34 (24: 10)	6 (3: 3)	1 (1: 0)	13 (13: 0)

注：具体的な数値を記載された方は2名で、それぞれ、定量分析した薬物名と件数の一番多いもののみを紹介（ベンゾジアゼピン 50 件、三・四環系抗うつ薬 58 件）

1) 上段は 総数

下段は（機器設備施設の数：配備されていない施設の数）

2) 有機リン剤（MEP）のうち、1件はコリンエステラーゼ検査を含む

3) 「定量分析を行ったことがある」のうち、外注は除外

4) 各項目欄に検査数の記載があるが、1点とした。

備考：ジクワットの定量は技術的には可能ですが、臨床医が定量値は必要ないとのことなので、標準品を購入していません。（081）

上記の薬毒物以外で分析を行ったり、行ってみたいと思われた物質

002（ミルナシプラン、トリヘキシフェニジル、ゾルピデム、チザニジン、エペリゾン、ヒドロキシジン、トラゾドン、セレギリン、リチウム等）

003（アミノ酸分析）

035（行ってみたいと思いましたが断念したものにクレゾールがあります）

068（Br イオン、アセトン、リチウム）

070（生化学検査室の自動分析装置にて、フェノバルブタール、フェニトイン、プリミドン、カルバマゼピン、バルプロ酸、テオフィリンを測定）

1.6 この3ヶ月間に行った分析は、どこまで行いましたか。

1) 定性のみ（件数）

0~4	5~9	10~19	20~29	30<	無回答	合計
21	8	13	4	6	6	58

不明を無回答に

30<は 30、41、60、69、100 件

2) 定量まで（件数）

0~4	5~9	10~19	20~29	30<	無回答	合計
25	2	7	2	6	16	58

30<の内訳は、37、45、58、72、200、532 件

1.7 行った検査法についてお答えください（複数回答可）。

1) 簡易検査： トライエージ（件数）

0~4	5~9	10~19	20~29	30<	無回答	合計
12	8	13	6	8	11	58

不明を無回答に

30<は 30、約 30、41、48、58、80、312、401 件

2) その他の定性試験、件数 (添付資料 17・2 方法)

0~4	5~9	10~19	20~29	30<	無回答	合計
16	4	3	0	1	34	58

30<は 38 件

3) HPLC (件数)

0~4	5~9	10~19	20~29	30<	無回答	合計
18	5	5	0	3	27	58

30<の内訳、58、約 250、291 件

4) 蛍光 X 線 (件数)

0~4	5~9	10~19	20~29	30<	無回答	合計
21	1	0	0	1	35	58

30<は、約 100 件

5) GC (件数)

0~4	5~9	10~19	20~29	30<	無回答	合計
17	0	0	0	0	41	58

6) GC-MS (件数)

0~4	5~9	10~19	20~29	30<	無回答	合計
14	2	2	1	3	36	58

30<の内訳は、58、約 350、291 件

7) その他の方法 (添付資料 7・7)

(件数)

0~4	5~9	10~19	20~29	30<	無回答	合計
8	2	3	2	2	41	58

30<の内訳は、200、532 件

1 8 分析にはどのくらい時間がかかりましたか。

1) 定性分析

- | | |
|------------|------|
| 1) 1 時間以内 | 25 件 |
| 2) 1~2 時間 | 8 件 |
| 3) 2 時間~半日 | 13 件 |
| 4) 半日~1 日 | 6 件 |
| 5) 1 日以上 | 2 件 |

複数回答：1と3（1件）、3と5（2件）

無回答	6件
合計	60件

2) 定量分析

1) 半日以内	20件
2) 半日～1日	15件
3) 1日以上3日以内	4件
4) 3日以上	2件

複数回答：1と4（2件）

無回答	18件
合計	59件

1 9 分析法の確立には、一薬毒物あたりどの程度の時間を要しましたか。

1) 1日以内	11件
2) 1～3日程度	13件
3) 3日～1週間	10件
4) 1週間以上	12件
無回答	12件

合計 58件

2 0 他施設からの分析依頼はありましたか。

1) あったので分析を行った

それはどこからですか 9件

1) 近くの病院	(7件)
2) その他	(2件)

(その他の内訳：他の大学、県外の病院)

複数回答：1と2（1件）

2) あったが断った	1件
3) なかった	38件
無回答	11件

合計 59件

2 1 今後、他施設から分析が依頼される場合、受け入れは可能でしょうか。

1) 受け入れ可能である	10件
2) 受け入れできないし、受け付ける予定はない	20件
3) 現在受け入れできないが、条件が整えば受け入れ可能である	20件
無回答	8件

合計 58 件

但し次の意見があります。

意見1：回答 1) 全て可能な訳では無い。場合による。話し合いが必要、人員の確保が可能であれば

意見2：回答 1) 業務に支障が出ない限り

意見3：回答 3) 限られた定性試験のみですが

受け入れのための条件には何が必要でしょうか

1) 分析のための人員の確保	16 件
2) 分析のためのコスト	16 件
3) その他	5 件
複数回答：1,2,3 (3 件)、1,2 (7 件)、1,3 (1 件)	
無回答	38 件
	合計 70 件
その他、受入の条件	(添付資料 21・3)

2.2 他の検査機関に分析を依頼しましたか。(複数選択可)

1) 大学の研究機関 (法医学教室)	10 件
2) 大学の研究機関 (薬学部)	2 件
3) 大学の研究機関 (その他)	0 件
4) 科学警察研究所、科学捜査研究所	6 件
5) 衛生研究所	1 件
6) 保健所	1 件
7) 他の医療機関	2 件
8) その他	9 件
複数回答：5 と 6 (1 件)、1 と 7 (1 件)	
無回答	27 件
	合計 60 件
その他の施設など	(添付資料 22・3)

2.3 他の検査機関に分析に関して問い合わせをしましたか。

1) 問い合わせた。問い合わせ先をお答えください	11 件
1) 大学の研究機関 (法医学教室)	11 件
2) 大学の研究機関 (薬学部)	14 件
3) 大学の研究機関 (その他)	13 件
4) 科学警察研究所、科学捜査研究所	9 件
5) 衛生研究所	1 件
6) 保健所	1 件

7) 他の医療機関	5 件
8) その他	1 件
複数回答 1と4 (3件)、1と7 (2件)、1と4と7 (1件)、2と8 (1件)	
無回答	10 件
合計	65 件

2.4 分析法などの講習を受けた経験はありますか。

1) 分析機器業者の講習会やセミナーのみ	17 件
2) その他の講習会やセミナーに参加したことがある	32 件
講習会名	(添付資料 24・講習会)
3) ない	12 件
複数回答: 1と2 (4件)	
合計	61 件

2.5 分析法などの講習会が行われれば受講を希望されますか。

1) 希望する	33 件
2) 条件が合えば受講したい	23 件
必要な条件	(添付資料 25・条件)
3) 希望しない	1 件
無回答	1 件
合計	58 件

2.6 簡易検査キット(トライエージなど)を使用していますか。

1) 使用していない	10 件
2) 使用している	46 件
無回答	2 件
合計	58 件

使用されているキット	(添付資料 26・キット)
どれくらい使用していますか	
(1) 中毒症例のほぼ全例	23 件
(2) 必要な症例のみ	24 件
無回答(その他の意見を含む)	11 件
合計	58 件

意見: 1) トライエージは全例、2) その他は必要時、1~4/月、
3) 年に1~5件

2.7 分析をする上で現在困っている点について具体的にお知らせください。

1) 費用について	(添付資料 27・1)
-----------	-------------

- 2) 知識および技術について (添付資料 27・2)
- 3) 人員について (添付資料 27・3)
- 4) 設備および時間について (添付資料 27・4)
- 5) その他 (添付資料 27・5)

2 8 分析機器の更新の可能性についてお答えください。

- 1) 病院として更新してもらえる可能性がある 5 件
- 2) 更新は難しいと考えられる 43 件
- どちらともいえない (1 件)
- 無回答 8 件
- 合計 58 件

理由があれば記載してください (添付資料 28)

2 9 分析技術および精度の向上のために病院として行っていることがあれば記載してください。 (添付資料 29)

3 0 その他、急性薬毒物症例における原因物質の分析について、ご意見があれば記載してください。 (添付資料 30)

以上