

令和4年度埼玉県水質分析 精度管理調査 結果報告会資料

令和4年11月1日

目次

| | |
|-----------------------------|---|
| 1 目的 | 1 |
| 2 実施の概要 | 1 |
| (1) 実施項目 | 1 |
| (2) 参加分析事業所 | 1 |
| (3) 配付試料 | 2 |
| (4) 分析方法等 | 3 |
| 3 実施結果 | 3 |
| (1) 分析結果の解析及び評価 | 3 |
| (2) 解析結果 | 3 |
| 令和4年度精度管理調査解析結果(生物化学的酸素要求量) | 4 |
| 令和4年度精度管理調査解析結果(ほう素) | 5 |
| 4 追跡調査について | 6 |

1 目的

埼玉県内に事業所を持つ分析機関(以下「県内計量証明事業者」という。)が同一標準試料を分析し、測定方法や測定結果を比較考査することにより、分析業務における改善点や注意点について検討し、県内計量証明事業者の分析精度の向上を図る。

2 実施の概要

(1) 実施項目

- ① 生物化学的酸素要求量(以下「BOD」とする。)
- ② ほう素

(2) 参加分析事業所

35事業所が参加した。項目ごとの内訳は次のとおり。

- ① BOD:33事業者
- ② ほう素:30事業者

(3) 配付試料

～使用試薬(BOD)～

| No. | 名称 | 化学式 | 調製濃度 |
|-----|------------|----------------|---------|
| ① | D(+)グルコース | $C_6H_{12}O_6$ | 43 mg/L |
| ② | L-グルタミン酸 | $C_5H_9NO_4$ | 43 mg/L |
| — | 超純水 | | |

超純水に上記物質を各濃度になる様、秤量添加。

想定濃度:60mg / L

～使用試薬(ほう素)～

| No. | 名称 | 化学式 | 調製濃度 |
|-----|-----|-----|-----------|
| ① | ほう素 | B | 1.05 mg/L |
| — | 超純水 | | |

試薬を各濃度になる様、秤量添加。

設定濃度:1.05 mg / L

(4) 分析方法等

項目(1)及び(2)について、昭和49年環境庁告示第64号「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」(最終改正：平成31年環境省告示47号)に定める方法による。

(1) 生物化学的酸素要求量(BOD)

(2) ほう素

※ 分析に係る測定回数は3回とした。(1つの項目につき同量の試料を3検体採取し、並行測定を行う)。

3 実施結果

(1) 分析結果の解析及び評価

① 報告された分析結果について、基本統計量(平均、標準偏差など)を算出した。また、3回測定の平均値について日本工業規格 Q17043 に準拠する方法により評価を行った。Grubbs の棄却検定は、平均値やCVを得るための統計的処理に用いた。

※ CVは各項目の標準偏差をそれぞれの平均値で割った値である。項目による値の大小を考慮したばらつきを尺度を示す。

※ 報告値の端数処理の方法が規定の方法と異なっていたものについては、規定の方法に合わせて修正した値を用いた。

(2) 解析結果

① 室間精度

～基本統計量～

| 項目 | 参加事業所数 | 平均値 (mg/L) | 最大値 (mg/L) | 最小値 (mg/L) | 標準偏差 | 調製濃度 (mg/L) |
|-----|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| BOD | 33 (31) | 57.8 (57.5) | 99.5 (73.1) | 24.4 (42.1) | 12.5 (8.42) | 60 |
| ほう素 | 30 (28) | 1.001 (1.026) | 1.138 (1.138) | 0.504 (0.967) | 0.110 (0.042) | 1.05 |

※ 標記結果は各参加事業所が実施した3回の併行測定の平均値についてまとめたもの。

※ () 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もの。

< Grubbs の棄却検定 >

$$T_n = (x_n - \bar{X}) / \sigma$$

x_n : 参加事業所の分析結果(3回測定の平均値)、 \bar{X} : 平均値、 σ : 標準偏差
検定統計量 T_n が5%限界値を超える場合、棄却値として除外する。

※ BOD の調製濃度は計算により算出された想定値である

～Z スコア～

| 項目 | $ Z \leq 2$ | $2 < Z < 3$ | $3 \leq Z $ |
|-----|--------------|---------------|--------------|
| BOD | 31 | 0 | 2(2) |
| ほう素 | 26 | 2 | 2(2) |

※ Zスコアは次式により算出した。

$$Z = (x_n - X') / \sigma'$$

x_n : 参加事業所の分析結果(3回測定の平均値)、

X' : 参照値(Grubbsの棄却検定による棄却後の平均値)

σ' : 標準偏差(Grubbsの棄却検定による棄却後の標準偏差)

Zスコアの評価は次のとおり。

$|Z| \leq 2$ 満足
 $2 < |Z| < 3$ 疑わしい
 $3 \leq |Z|$ 不満足

※ () 内は Grubbs の棄却検定により棄却と判定された参加事業所の数。

② 室内併行測定精度 CV

| 項目 | 室内併行測定精度 CV (%) | | |
|-----|-----------------|----------------|------------------|
| | 平均値(%) | 最大値(%) | 最小値(%) |
| BOD | 2.34 (2.37) | 15.6 (15.6) | 0.130 (0.130) |
| ほう素 | 1.38 (1.02) | 6.93 (5.16) | 0.00 (0.00) |

※ CV(室内精度)は各事業所の標準偏差をそれぞれの平均値で割った値で、次式により算出した。

$$CV(\text{室内精度}) = \sigma_n / x_n$$

σ_n : 参加事業所の標準偏差、

x_n : 参加事業所の分析結果(3回測定)の平均値)

※ () 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棄却値として除外して計算したものである。

③ 本調査の外れ値について

| 項目 | BOD | ほう素 |
|------|-----|-----|
| 事業所数 | 2 | 2 |

※ Grubbs の棄却検定に基づき、上表の外れ値を求めた。

令和4年度水質分析精度管理調査解析結果（BOD）

1 分析結果の総括

BOD 濃度設定値は 60mg/L（窒素源等の添加はなし）とした。本年度の想定は、放流水質 BOD 60mg/L の浄化槽放流水の分析である。33 機関の参加があり、全機関の平均分析値は 57.8mg/L となり、Grubbs 検定により 2 機関の値が棄却され、棄却後の平均値は 57.5mg/L であった。また、棄却後の室間変動係数は 15.6%、室内変動係数は 2.37% であった。

2 分析条件等からの考察

2.1 植種源、使用水の種類等

植種源ごとの平均分析値（単位：mg/L、()内の数値は使用機関数、*は棄却機関込みの値）は、ポリシード 55.1 (3)、BOD シード 58.9 (20)、57.3* (21*)、河川水・下水等 57.1 (6)、63.2* (7*)、その他 48.0 (2) であった。

分析に使用した水の種類（()内の数値は機関数）は、蒸留水 (4)、イオン交換水 (10)、超純水 (14)、RO 水 (3)、純水 (1) であった。イオン交換水を用いて調整した希釈水で、BOD 0.2mg/L 以下を満足する機関の割合が多かった。また、ふらんびんの洗浄には洗剤を使用する機関が多かった。

2.2 希釈水、植種希釈水と試料の BOD 分析値

過去の実施結果と同様に、希釈水あるいは植種希釈水の分析値と試料分析値の間に相関はみられなかった。希釈水の BOD 値が許容値 0.2mg/L を超過した機関（8 機関）でも、7 機関の試料分析値は平均値 $\pm 2\sigma$ の範囲内であった。また、植種希釈水の BOD 理想値 0.6~1.0mg/L を外れた機関（16 機関）でも、15 機関の試料分析値は平均値 $\pm 2\sigma$ の範囲内であった。

2.3 分析環境や使用機器

分析室の気温は、概ね 20~27℃の範囲であった。使用機器・方法（()内の数値は機関数）は、隔膜電極法・手分析 (18)、隔膜電極法・自動分析 (11)、蛍光電極法・手分析 (3)、滴定 (1) であった。自動分析装置で室内変動係数が小さい傾向があった。

2.4 BOD 分析経験年数

過去の実施結果と同様に、BOD 分析の経験年数と試料の分析値との間に相関はなかった。すなわち、技術をしっかりと修得すれば、分析精度に問題はないと考えられた。

3 BOD 値の予想方法

予想濃度にかかわらず、TOC や COD（簡易検査含む）の分析値を参考にする機関が、また、透視度、臭気、粘性、SS（見た目含む）を参考にする機関が多かった。さらに、当該試料の過去の分析値、業種情報等を参考にする回答もあった。生分解性（＝酸素消費可能性）を考慮する上で、業種情報は重要な意味合いを持つと考えられる。

BOD 低濃度が予想される場合の対応例としては、初期希釈倍率を 1 倍に近いものにする、初期希釈倍率を複数設定で行うといった機関が見られた。一方、BOD 高濃度が予想される場合は、初期希釈倍率を高めに設定する、希釈段数を通常より多めに設定するといった対応例が見られた。

令和4年度水質分析精度管理調査解析結果（ほう素）

1. 各分析機関における結果

30 機関の参加があり、全機関の平均値は 1.001 mg/L（設定値 1.05mg/L）であった。このときの参加機関間の変動係数は 15.8%であった。Grubbs 検定により、2 機関が棄却された。棄却後の平均値は 1.026mg/L、参加機関間の変動係数は 11 %であった。これらより、参加機関の 6.7%が棄却されたものの、概ね良い精度でほう素分析ができていた機関が多いことが示された。

2. 各分析機関における分析条件等

2.1 検出方法

ほう素の分析には、メチレンブルー吸光光度法は 1 機関、アゾメチン H 吸光光度法は 1 機関、ICP 発光分光分析法 16 機関、そして ICP 質量分析法は 8 機関であった。ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法で 93%を占めた。

2.2 前処理方法

ICP 発光分光分析法 16 機関のうち、試料をろ過したのは 3 機関、ICP 質量分析法 8 機関のうちろ過した機関はなかった。

2.3 分析経験

ほう素の平均分析経験年数は約 5.8 年であった。これに対し、外れ値を出した機関のほう素分析経験年数は 2 及び 21 年であった。

2.4 検量方法

ICP 発光分光分析法の定量は、内部標準法 9 機関、絶対検量線法 7 機関であった。ICP 質量分析法の定量は、内部標準法 8 機関、絶対検量線法 1 機関であった。ICP 発光分光分析による絶対検量線法を採用した機関から外れ値が報告された。一方、ICP 質量分析による内部標準物質を使用した機関からも外れ値の報告あった。

2.5 内部精度管理

30 機関中 23 機関(77%)が何らかの形で内部精度管理を実施しているとの回答を得た。今後、未実施の機関では、実施の検討が望まれる。

3. 分析時の留意事項

今年度の対象項目〈ほう素〉は、30 機関のうち 2 機関から外れ値が報告された。ICP 発光分光分析法 1 機関及び ICP 質量分析法 1 機関が低い値を報告し、外れ値となった。外れ値を報告した機関は、その原因を、分析装置のメンテナンスや内部標準の添加ミスと分析している。また、各内部精度管理を行っていない点で共通していた。各分析機関における自主的な精度管理は、正確な分析を担保する効果があると考えられる。なお、一般論として ICP 質量分析法は、内部標準法を採用した機関が設定値に比較的近い報告をしており、内部標準物質による補正は有効であることが分かっている。検量線は測定する試料の濃度に合わせて作成すべきである。

4 追跡調査について

外れ値の結果となった事業所にアンケートを実施した。原因について以下のような回答があった。

①BOD

・植種希釈水の汚染

BOD 値が 1.8 mg/L と規定値(0.6~1.0 mg/L)を上回っていた。水・容器などを検討したが、明確な原因は究明できなかった。

・原因不明

再度測定時のデータを確認したが原因は不明。参考として分析した COD は約 28mg/L。

②ほう素

・分析装置の調整不足

ICP の装置不良。内部標準適用で実施する。

・計算間違い

空試験溶液に内標準物質の添加を忘れた。今後は、内標準法を用いる場合は、内標準物質の注入量を野帳に記録するように改める。

以上