

# 令和6年度埼玉県水質分析 精度管理調査 結果報告会資料

令和6年12月17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) | 配布試料                        | 1 |
| (4) | 分析方法                        | 1 |
| 3   | 実施結果                        | 2 |
| (1) | 分析結果の解析及び評価                 | 2 |
| (2) | 解析結果                        | 2 |
|     | 令和6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6年度精度管理調査解析結果（カドミウム）      | 5 |
|     | 令和6年度精度管理調査解析結果（鉛）          | 6 |
| 4   | 追加調査について                    | 7 |

## 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」という。）
- ② カドミウム
- ③ 鉛

### (2) 参加分析事業所

37事業所が参加した。項目ごとの内訳は次のとおり。

- ① BOD：33事業所
- ② カドミウム：32事業所
- ③ 鉛：32事業所

### (3) 配布試料

～使用試薬（BOD）～

| No. | 名称        | 化学式            | 調製濃度   |
|-----|-----------|----------------|--------|
| ①   | D（+）グルコース | $C_6H_{12}O_6$ | 9 mg/L |
| ②   | L-グルタミン酸  | $C_5H_9NO_4$   | 9 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：12.6mg / L

～使用試薬（カドミウム及び鉛）～

| No. | 名称       | 化学式              | 調製濃度                |
|-----|----------|------------------|---------------------|
| ①   | カドミウム標準液 | $Cd \cdot HNO_3$ | 0.0040 mg/L (Cdとして) |
| ②   | 鉛標準液     | $Pb \cdot HNO_3$ | 0.020 mg/L (Pbとして)  |
| ③   | 硝酸       |                  | 0.1 mol/L           |

試薬を各濃度になる様、秤量添加。

設定濃度： カドミウム 0.0040mg/L 鉛 0.020mg/L

### (4) 分析方法

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：令和6年環境省告示11号）に定める方法による。

- ① BOD
- ② カドミウム

③ 鉛

※ 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

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回測定の前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の尺度を示す。

※ 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         | 11.4                 | 15.3               | 7.4                | 1.53                   | 12.6        |
| カドミウム | 32<br>(30) | 0.00393<br>(0.00386) | 0.0050<br>(0.0043) | 0.0033<br>(0.0033) | 0.000308<br>(0.000182) | 0.0040      |
| 鉛     | 32<br>(30) | 0.0195<br>(0.0194)   | 0.029<br>(0.021)   | 0.014<br>(0.018)   | 0.00212<br>(0.000740)  | 0.020       |

※ 標記結果は各参加事業所が実施した3回の併行測定の前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。また、参加事業所数の ( ) 内の数は、上記除外した測定値を出した事業所数を除いたものです。

<Grubbs の棄却検定>

$$T_n = (x_n - X) / \sigma$$

$x_n$  : 参加事業所の分析結果(3回測定の前平均値)、 $X$  : 平均値、 $\sigma$  : 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。

※ 平均値及び標準偏差は有効数字3桁の表示とした。

※ 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           | 2             | 0            |
| カドミウム | 28           | 2             | 2(2)         |
| 鉛     | 28           | 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)

$X^{\sim}$  : 参照値 (Grubbs の棄却検定による棄却後の平均値)

$\sigma^{\sim}$  : 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   | 2.96            | 11.8           | 0.484          |
| カドミウム | 1.64<br>(1.67)  | 11.1<br>(11.1) | 0.00<br>(0.00) |
| 鉛     | 1.61<br>(1.52)  | 7.53<br>(7.53) | 0.00<br>(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。

$$CV \text{ (室内精度)} = \sigma_n / x_n$$

$\sigma_n$  : 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)

※ 有効数字3桁の表示とした。

※ ( ) 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。

③ 本調査の外れ値について

| 項目   | カドミウム | 鉛 |
|------|-------|---|
| 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6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 12.6mg/L (窒素源等の添加なし) とした。本年度の主な検討は、培養 5 日間の DO 消費率が低希釈倍率では 70%、高希釈倍率では 40%に近いような検体への対応である。33 機関の参加があり、全機関の平均分析値 11.4mg/L、標準偏差 1.53mg/L、室内変動係数 2.96%であった。

## 2 分析条件等からの考察 (回答のあったデータを使用)

### 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、ポリシード 12.6 (1)、BOD シード 11.4 (23)、河川水・下水等 11.4 (7)、その他 11.1 (2) であり、BOD シード使用機関が 70%を占めた。分析に使用した水の種類 (( )内の数値は機関数) は、蒸留水 (5)、イオン交換水 (9)、超純水 (13)、RO 水 (3)、純水 (2) であった。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。また、希釈水の分析値が高い場合でも試料の分析値も高いとは限らず、希釈水の BOD が約 0.4 あるいは 0.7mg/L といった機関でも、全機関平均値に近い分析値が得られている。

### 2.3 希釈倍率と試料の BOD 分析値

培養 5 日間の DO 消費率に関係なく、全ての分析値を大まかな希釈倍率に区分し (倍率 1.5~4.0 では概ね 0.5 倍、それ以上は概ね 1 倍刻み)、各希釈倍率で得られた BOD 分析値の平均値を比較したところ、1.5 倍のケースを除き、希釈倍率と平均分析値は無関係であった。

そこで次に、DO 消費率が 40~70%に当てはまる BOD 分析値のみで希釈倍率と平均分析値を比較したところ、希釈倍率が高くなると BOD 平均値も高くなる傾向がみられた。1.5 倍すなわち低倍率希釈では、より大きな DO 消費すなわち BOD 分析値の過小評価の可能性が示唆される。一方で、希釈倍率が高くなるほど、希釈による過大評価の可能性が考えられる。

### 2.4 室温及び DO 測定方法と分析精度

分析室の気温は、概ね 20~27°C 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 (16)、隔膜電極法・自動分析 (13)、蛍光電極法・手分析 (4) であった。室温によらず、自動分析で変動係数は小さい傾向があった。

### 2.5 BOD 分析経験年数及び DO 測定方法と分析精度

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。一方で、全体的に自動分析で変動係数が小さいことから、コスト等との兼ね合いになるが自動分析の導入は有効と考えられる。

## 3 同一の検体で複数希釈段階の DO 消費率が 40~70%の範囲に入った場合の報告値の判断

- ・ 基本的な判断方法の整理結果 (順不同)
  - ・ 希釈倍率の小さい分析値
  - ・ DO 消費率が規定範囲の中央値 (55%) に近い分析値
  - ・ DO 消費率が規定範囲に入った全ての値の平均値

# 令和6年度水質分析精度管理調査解析結果（カドミウム）

## 1. 各分析機関における結果

32 機関の参加があり、全機関の平均値は 0.00393 mg/L（設定値 0.0040 mg/L）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 0.00386mg/L、標準偏差は 0.000182mg/L であった。これらより、参加機関の 6.3%が棄却されたものの、高い精度で Cd 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

フレイム原子吸光法は 1 機関、電気加熱原子吸光法は 3 機関、ICP 発光分光分析法は 7 機関、ICP 質量分析法は 21 機関であった。外れ値を報告した機関は 2 機関であり、フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法がそれぞれ 1 機関であった。

### 2.2 前処理方法

共通準備操作（JIS K 0102 5.に規定された前処理）を実施した機関 27 機関、しなかった機関 5 機関であった。棄却された 2 機関はいずれも前処理を実施していた。

### 2.3 分析経験

工場排水及び Cd の平均分析経験年数はそれぞれ約 8.9 年及び 7.9 年であった。これに対し、外れ値を報告した 2 機関の Cd 分析経験年数は 5 年及び 25 年であった。

### 2.4 検量方法

試料の指示値は検量線の範囲に収まっていた。定量は、絶対検量法 8 機関、標準添加法 1 機関、内部標準法 23 機関であった。外れ値を報告した 2 機関のうち、1 機関は絶対検量線法を、1 機関は標準添加法をそれぞれ採用していた。内部標準物質を使用している機関からは外れ値の報告はなかった。

### 2.5 内部精度管理

32 機関中 25 機関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。未実施の機関では、今後、実施の検討が望まれる。

## 3. 分析時の留意事項

今年度の対象項目カドミウムは、2 機関から外れ値が報告された。フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光度法からそれぞれ 1 機関が大きい値を報告し、外れ値となった。正しい分析手順を再確認する必要がある。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。検量線の最大濃度が 50mg/L と報告している機関があったが、50  $\mu$ g/L の誤りと推察される。外れ値を報告した機関を除き、電気加熱原子吸光度法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法のいずれであっても設定値に比較的近い報告値（設定値と 10%以内の差）であることが確認できた。今後も分析値が信頼できる体制の構築に努めていただきたい。

# 令和6年度水質分析精度管理調査解析結果（鉛）

## 1. 各分析機関における結果

32 機関の参加があり、全機関の平均値は 0.0195 mg/L（設定値 0.020 mg/L）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 0.0194mg/L、標準偏差は 0.000740mg/L であった。これらより、参加機関の 6.3%が棄却されたものの、高い精度で Pb 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

フレイム原子吸光法は 1 機関、電気加熱原子吸光法は 3 機関、ICP 発光法は 7 機関、ICP 質量分析法は 21 機関であった。外れ値を報告した機関は 2 機関であり、フレイム原子吸光法は 1 機関、電気加熱原子吸光法は 1 機関であった。

### 2.2 前処理方法

共通準備操作（JIS K 0102 5.に規定された前処理）を実施した機関 27 機関、しなかった機関 5 機関であった。棄却された 2 機関はいずれも前処理を実施していた。

### 2.3 分析経験

工場排水及び Pb の平均分析経験年数はそれぞれ約 8.9 年及び 7.9 年であった。これに対し、外れ値を報告した 2 機関の Pb 分析経験年数は 5 年及び 25 年であった。

### 2.4 検量方法

試料の指示値は検量線の範囲に収まっていた。定量は、絶対検量法 8 機関、標準添加法 1 機関、内部標準法 23 機関であった。外れ値を報告した 2 機関のうち、1 機関は絶対検量法を、1 機関は標準添加法をそれぞれ採用していた。内部標準物質を使用している機関からは外れ値の報告はなかった。

### 2.5 内部精度管理

32 機関中 26 機関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

今年度の対象項目鉛は、2 機関から外れ値が報告された。フレイム原子吸光法は 1 機関が低い値を、電気加熱原子吸光度法は 1 機関が大きい値を報告し、外れ値となった。正しい分析手順を再確認する必要がある。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。検量線の最大濃度が 50mg/L と報告している機関があったが、50 µg/L と推察される。外れ値を報告した機関を除き、電気加熱原子吸光度法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法のいずれであっても設定値に比較的近い報告値（設定値と 10%以内の差）であることが確認できた。今後も分析値が信頼できる体制の構築に努めていただきたい。



#### 4 追加調査について

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。

##### ①カドミウム

- ・標準液濃度の差異及び添加量の影響と考えている。
- ・分析装置の調整不足があったと考えている。

##### ②鉛

- ・標準液濃度の差異及び添加量の影響と考えている。
- ・分析装置の調整不足があったと考えている。