

令和2年度埼玉県水質分析  
精度管理調査 結果報告会資料

令和2年11月24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	1
	(4) 分析方法等	2
3	実施結果	
	(1) 分析結果の解析・評価	2
	(2) 解析結果	2
	令和2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2年度精度管理調査解析結果（砒素）	5
4	精度管理に係る調査結果	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 砒素（以下「As」とする。）

### (2) 参加分析事業所

37事業所が参加しました。項目ごとの内訳は次のとおり。

- ① BOD：30事業者
- ② As：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	$C_6H_{12}O_6$	0.8 mg/L
②	L-グルタミン酸	$C_5H_9NO_4$	0.7 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：1.0mg/L

～使用試薬（As）～

No.	名称	化学式	調製濃度
①	ヒ素（認証ヒ素標準液：JCSS ひ素標準液 100mg/L）	As	0.01 mg/L
②	硝酸(Suprapur 441-1M)	$HNO_3$	0.1mol/L
—	超純水		

試薬を各濃度になる様、秤量添加。

設定濃度：0.01 mg/L

#### (4) 分析方法等

##### ① 各項目の分析方法

###### ○ BOD

日本工業規格（JIS）K0102の21に定める方法による。

###### ○ As

日本工業規格（JIS）K0102の61に定める方法による。

##### ② その他

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

### 3 実施結果

#### (1) 分析結果の解析・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 ①に加えて、分析条件等の要因別に解析した。

#### (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	30	2.20	3.45	1.13	0.44	1.00
As	30 (27)	0.00961 (0.00979)	0.01247 (0.01109)	0.00568 (0.00883)	0.00124 (0.00048)	0.01

※ 各値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の棄却検定による検定統計量が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。

<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、 $\sigma$  : 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。

～Zスコア～

項目	$ Z  \leq 2$	$2 <  Z  < 3$	$3 \leq  Z $
BOD	28	2	0
As	26	1	3(3)

※ 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)

$\sigma'$  : 標準偏差 (Grubbsの棄却検定による棄却後の標準偏差)

## ② 室内併行測定精度

項目	室内併行測定精度 CV (%)		
	平均値(%)	最大値(%)	最小値(%)
BOD	4.09	11.9	0.815
As	1.44 (1.17)	5.96 (3.19)	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。

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

$\sigma_n$  : 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)

※ ( ) 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の。

## ③ 本調査の外れ値について

項目	BOD	As
事業所数	0	3

※ Grubbs の棄却検定に基づき、上表の外れ値を求めたもの。また、外れ値となった原因を調査する目的で追加調査を実施した。

## 4 追跡調査について

追加調査の結果については、以下のような報告があった。

- ・ 前処理が不十分であった。
- ・ 標準液濃度の調整ミス。
- ・ 装置の汚染。

# 令和 2 年度精度管理解析結果 (BOD)

## 1 分析結果の総括

BOD 濃度設定値は 1.0mg/L (窒素源等の添加はなし) とした。本年度のねらいは、①良好な処理水等を想定した場合の分析精度の確保、②希釈水・植種源の BOD が低 BOD 検体の分析に及ぼす影響の検討である。30 機関の参加があり、全機関の平均分析値は 2.20mg/L、室間変動係数は 20.2%、室内変動係数は 4.09%であった。Grubbs 検定により棄却された機関はなかった。

本年度の調査では、設定値と平均分析値との乖離が過去と比較して大きいことが特徴的であった。本年度を含む過去 10 年間の BOD 設定値と平均分析値 (棄却機関含む) との“ずれ”は、平成 22~令和元年度では -8.3~+6.6%なのに対して本年度は +120%に達したが、今回も得られている分析値に基づき解析するとともに、ずれが拡大した理由についても考察を行った。

## 2 分析条件等からの考察

### 2.1 使用した植種源の種類について

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 1.13 (1)、BOD シード 2.25 (21)、河川水・下水等 2.35 (6)、その他 1.93 (2) となり、BOD シードが 7 割を占めた。これと環境水・下水等の植種源で合わせて全体の 9 割に達し、全体の傾向を決定づけたと考えられる。

### 2.2 BOD の設定値と分析値の乖離の原因の考察

まず DO 消費源としては、BOD 調整試薬のグルコース・グルタミン酸と、希釈水中の A 液由来の  $\text{NH}_4\text{-N}$  が考えられる。その上で、分析値が設定値の 2 倍以上となった理由の 1 つに各試薬の生分解率が高まった可能性が挙げられる。設定値の計算では各試薬の酸化率をグルコース 60%、グルタミン酸 77%としているが、仮にこれらが 100%酸化されたとすれば、計算上の BOD 値は 1.5mg/L となる。また、A 液の  $\text{NH}_4\text{-N}$  由来の DO 消費 (=硝化) が生じた可能性も考えられ、計算上は 1.2 倍希釈時で 0.44mg/L、2 倍希釈時で 1.31mg/L の BOD に相当する。これらの現象は、酸化 (資化) 可能な有機物量が少ない状況下で顕在化する可能性がある。

### 2.3 希釈水・植種希釈水・植種原液・希釈倍率と試料の BOD 分析値の比較

希釈水あるいは植種希釈水の値と試料の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 (9 機関) でも、試料の分析値は平均値  $\pm 2\sigma$  の範囲内であった。同様に、植種希釈水の BOD 理想値 0.6~1.0mg/L を外れた機関 (11 機関) であっても、試料の分析値は平均値  $\pm 2\sigma$  の範囲内であった。さらに、植種原液と試料の各分析値の間にも相関はなかった。すなわち、本年度の調査では、設定値と分析値の乖離はみられたものの、(植種) 希釈水や植種原液の分析値と試料の分析値の間に相関はなかった。その一方で、希釈倍率の増大に伴い分析値も増大する傾向があった。

## 3 BOD が低いと想定される試料への対応状況

試料の性状把握に基づく BOD の予想では、透視度 (濁り)、臭気、固形物 (沈殿物) 等の観察や、簡易検査を含めた COD・ $\text{NH}_4\text{-N}$  等の測定が挙げられた。また、低倍率からの希釈倍率の設定、試料の予備ばっ気、温度管理の念入りな実施等の対応もみられた。

## 令和2年度精度管理解析結果（砒素）

### 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 0.00961 mg/L（設定値 0.01mg/L）であった。このときの参加機関間の変動係数は 12.9%であった。Grubbs 検定により、3 機関が棄却された。棄却後の平均値は 0.00979 mg/L、参加機関間の変動係数は 4.9 %であった。これらより、参加機関の 10%が棄却されたものの、高い精度で As 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

As の分析には、水素化物発生原子吸光法は 9 機関、水素化物発生 ICP 発光法は 5 機関、ICP 質量分析法は 16 機関であった。全ての分析法で報告値は設定値よりも低濃度側に分布していた。

#### 2.2 前処理方法

水素化物発生原子吸光法 9 機関のうち、外れ値を報告した機関は 2 機関であり、予備還元を行わなかった点が共通していた。

#### 2.3 分析経験

As の平均分析経験年数は約 7.3 年であった。これに対し、外れ値を出した機関の As 分析経験年数は 0.5～6 年と若干短かった。

#### 2.4 検量方法

試料の指示値は概ね検量線の範囲に収まっていた。ICP 質量分析法の定量は、内部標準法 14 機関、絶対検量線法 2 機関であった。絶対検量線法を採用した機関から外れ値が報告された。内部標準物質を使用した機関からは、外れ値の報告はなかった。

#### 2.5 内部精度管理

30 機関中 20 機関が何らかの形（例：濃度既知の試料・標準試料による確認）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〈ヒ素〉は、3 機関から外れ値が報告された。水素化物発生原子吸光法は 2 機関が低い値を、ICP 質量分析法は 1 機関が大きい値を報告し、外れ値となった。水素化物発生原子吸光法は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。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た。

## 4 精度管理に係る調査結果

以下は、精度管理に係る調査について回答のあった35事業所の結果を取りまとめたものです。

### 1 精度管理に係る調査票 A

#### (1) 埼玉県精度管理に参加した理由

	機関数
新人研修として	0
社内精度管理の一環として	32
社内の分析に関する知識習得のため	1
その他	2

#### (2) 外部精度管理への参加状況

##### ① 環境省環境測定分析統一精度管理調査（模擬水質試料に限る。）

	機関数
令和2年度	16
令和元年度	10
平成30年度	15

##### ② 厚生労働省水道水質検査精度管理のための統一試料調査

	機関数
令和2年度	8
令和元年度	8
平成30年度	5

##### ③ その他の外部精度管理

	機関数
令和2年度	28
令和元年度	25
平成30年度	26

その他の外部精度管理の主な種類、内容等

- 全国給水衛生検査協会
- 埼玉県環境計量協議会 共同実験
- 一般社団法人日本環境測定分析協会 技能試験
- 一般社団法人日本環境測定分析協会 S E L F
- 一般社団法人日本環境測定分析協会 UIIL-ILP 国際技能試験
- ISO/IEC ガイド 17043 に基づく技能試験
- 国際試験所間比較試験
- 地方自治体が行う水道水質に係る精度管理調査
- 地方自治体が行う水質分析に係る精度管理調査 など

## 2 精度管理に係る調査票 B

### (1) 分析項目数について（同時にできる項目数）

項目数	1	2	3	4	5
回答	1	11	14	1	4

### (2) 参加できない項目及び扱って欲しい項目

#### ① 参加できない項目（回答機関数が多かった上位項目）

項目	のべ機関数
有機りん化合物	12
アルキル水銀化合物	11
チウラム	8
シマジン、チオベンカルブ	7

#### ② 扱って欲しい項目（回答機関数が多かった上位項目）

項目	のべ機関数
ノルマルヘキサン抽出物質含有量	14
水銀及びアルキル水銀その他の水銀化合物	6
浮遊物質	4

※来年度の項目については未定です。