

令和 7 年度埼玉県水質分析 精度管理調査 結果報告会資料

令和 7 年 1 2 月 9 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7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7年度精度管理調査解析結果（シアン化合物）	5
4	追加調査について	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」という。）
- ② シアン化合物

(2) 参加分析事業所

33事業所が参加した。項目ごとの内訳は次のとおり。

- ① BOD：30事業所
- ② シアン化合物：27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	$C_6H_{12}O_6$	16 mg/L
②	L-グルタミン酸	$C_5H_9NO_4$	16 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：22.3 mg/L

～使用試薬（シアン化合物）～

No.	名称	化学式	調製濃度
①	シアン化合物イオン標準液 1000 mg/L	CN^-	0.20 mg/L（CN として）
②	ヘキサシアノ鉄（Ⅱ）酸カリウム三水和物（フェロシアン化カリウム）	$K_4Fe(CN)_6$	0.20 mg/L（CN として）
③	水酸化ナトリウム	$NaOH$	200 mg/L

設定濃度：0.4 mg/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7年3月31日環境省告示36号）に定める方法による。

- ① BOD

② シアン化合物

※ 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	30	21.1	26.8	14.9	2.16	22.3
シアン 化合物	27 (24)	0.418 (0.394)	1.657 (0.478)	0.037 (0.315)	0.246 (0.0286)	0.40

※ 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。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ある。

<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。

※ 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	28	2	0
シアン化合物	22	2	3 (3)

※ Z スコアは次式により算出した。

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

x_n : 参加事業所の分析結果 (3 回測定 of 平均値)

\bar{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 (%)
B O D	2.03	7.90	0.245
シアン化合物	1.61 (1.31)	5.30 (4.53)	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。

$$CV (\text{室内精度}) = \sigma_n / \bar{x}_n$$

σ_n : 参加事業所の標準偏差、

\bar{x}_n : 参加事業所の分析結果 (3 回測定 of 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	シアン化合物
事業所数	3

※ Grubbs の棄却検定に基づき、上表の外れ値を求めた。

令和 7 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

本年度は BOD 濃度設定値を 22.3mg/L（窒素源等の添加なし）とした。BOD 排水基準値（25mg/L）より若干低め（約 90%）の値を想定している。また、分析値が排水基準値等の重要な値を超過した場合の対応等について情報共有を図ることも目的とした。30 機関の参加があり、全機関の平均分析値 21.1mg/L、標準偏差 2.16mg/L、室内変動係数 2.03%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 17.7（1）、BOD シード 21.4（21）、河川水・下水等 21.1（5）、その他 20.5（3）であり、BOD シード使用機関が 70%を占めた。「その他」の植種はいずれも土壌抽出液であった。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（10）、RO 水（3）、純水（3）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。洗剤と超音波を併用している機関もあった。

2.2 希釈倍率と試料の BOD 分析値

培養 5 日間の DO 消費率が 70%以下の場合の BOD 分析値（不採用のデータも含む）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。過去の検討結果と同様に、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た。

2.3 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℃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（17）、隔膜電極法・自動分析（9）、蛍光電極法・手分析（4）であった。自動分析で変動係数は小さい傾向があった。

2.4 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、経験年数が長いほど変動係数は小さくなる傾向があり、熟練の重要性が示唆された。なお、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 分析値の確認体制及び排水基準値等超過時の対応

3.1 分析値報告にあたっての確認体制事例

分析値の確認は、分析担当者を含む複数名によって実施されている。具体的には、主担当者→副担当者→責任者（環境計量士）→品質管理部門（トップ）による最終確認、等である。また、データベースで過去の分析値と比較可能な体制を構築している機関もあった。

3.2 排水基準等の重要な値を超過した値が得られた場合の対応事例

分析値の妥当性の検討のため、保存検体の外観・臭気等の性状確認、他の分析項目との整合性の確認、同一事業所の過去の分析値との比較検討等を実施した上、必要に応じて再分析を実施している機関が多い。また、委託者・営業担当者に速報する、再採水・再分析の指示を仰ぐといった場合もある。いずれにせよ、分析値の妥当性の検討体制の適宜改善・アップデートが重要と考えられる。

令和 7 年度水質分析精度管理調査解析結果（シアン化合物）

1. 各分析機関における結果

27 機関の参加があり、全機関の分析値の平均値は 0.418mg/L であった。Grubbs の棄却検定により 3 機関の値が棄却され、棄却後の平均値は 0.394mg/L であった。設定値のシアン濃度 0.4mg/L に近い値となった。模擬試料中には直接定量可能な標準液のシアン 0.20 mg/L に加え、定量に蒸留を要するヘキサシアノ鉄（II）酸カリウムが 0.20mg/L 含まれていることから、ほとんどの機関で蒸留操作が機能し、ヘキサシアノ鉄（II）酸カリウムも適切に分析できていたと考えられる。また、室内の変動係数は平均で 1.31%、最大で 4.53%であり十分に小さいものであった。

2. 分析条件等の考察

2. 1 分析方法等

JIS や環境省の告示の改正により小型蒸留や流れ分析法も公定法として追加されている。各機関が採用した分析方法は、蒸留 (9.3.2)→ピリジン-ピラゾロン吸光光度法 (9.4) が 4 機関、蒸留 (9.3.2)→4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法 (9.5) が 11 機関、小型蒸留 (9.3.3)→4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法 (9.5) が 2 機関、流れ分析法が 9 機関、通気法が 1 機関であった。平成 28 年度の本調査に比べ、流れ分析法を用いる機関が増えていた。

蒸留 (9.3.2) の際は 2～3mL/min の速度、留出液量は水酸化ナトリウム溶液と合わせ 90mL 以上と JIS に記載されており、この条件の範囲になるよう蒸留時間に留意すべきであるが、蒸留時間による明確な差異はみられなかった。ピリジン-ピラゾロン吸光光度法 (9.4) 及び 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法 (9.5) にて 25℃ に保つための操作としては、水浴又は常温を用いる機関が多かった。検量線の段階は 3～8、 r^2 は 0.9857～1.000 であった。空試験は 6 機関で未実施であった。

2. 2 内部精度管理の実施

蒸留操作において内部精度管理として標準物質を用いた回収率の確認を行っていた機関は 13 機関であった。その他の内部精度管理として、定量下限の確認、検量線の傾き、添加回収試験を行っている機関があった。

2. 3 分析終了日までの日数

流れ分析法を用いた場合、ほとんどの機関が分析開始日に分析を終了していた。蒸留 (9.3.2 又は 9.3.3) を用いた場合は分析日数が長い傾向にあった。流れ分析法は、迅速に結果を出す点において優位性があると考えられた。

3. シアン化合物分析時の留意事項

分析の際は蒸留から定量までで pH 操作や試薬の添加、発色のための放置など複雑な作業が多い。逐次調整を要し、長期保存ができない試薬もある。また、シアン自体の毒性が高いことやアルカリを使うことから、他の分析に比べ危険性を有する分析である。これらのことから、シアンは細心の注意を払って分析すべきと考えられる。シアン分析には、使用する試薬も多く検討項目は多岐にわたるが、いずれにしても、標準物質等を利用した回収試験を行い、最適な条件の設定と定期的な点検が不可欠である。また、酸化性物質等の共存する場合は事前にその影響を排除する必要がある。流れ分析法を用いる場合は、ベースラインの安定、ピークの重なりへの注意が必要となる。

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 計算間違い

検量線作成時の濃度値入力間違い（1/10 の濃度を入力してしまった）

② 前処理が不適切

シアン化合物とシアン化物を間違えて前処理を行っていた。

③ 伝達ミスによる計算間違い

分析担当者と結果まとめ担当者との伝達ミスにより計算間違いが発生してしまった。