

令和3年度埼玉県水質分析
精度管理調査 結果報告会資料

令和3年10月27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3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3年度精度管理調査解析結果（1,4-ジオキサン）	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 1, 4-ジオキサン

(2) 参加分析事業所

33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：31事業者
- ② 1, 4-ジオキサン：20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 ₆ H ₁₂ O ₆	18.0 mg/L
②	L-グルタミン酸	C ₅ H ₉ NO ₄	18.0 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：25.1 mg/L

～使用試薬（1, 4-ジオキサン）～

No.	名称	化学式	調製濃度
①	1, 4-ジオキサン	C ₄ H ₈ O ₂	400 mg/L
—	メタノール		

試薬を各濃度になる様、秤量添加。

設定濃度：0.40 mg/L（1000倍希釈後）

(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) 1, 4-ジオキサン

※ 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・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。項目による値の大きさ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	31	24.5	33.0	17.7	3.23	25.1
1, 4-ジオキサン	20	0.394	0.667	0.161	0.101	0.40

※ 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。

※ 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することとしたが、今回の調査結果では除外された参加事業所はなかった。

<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、 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。

～Zスコア～

項目	$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$3 \leq Z $
BOD	28	3	0
1, 4-ジオキサン	18	2	0

※ 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)

*Grubbsの棄却検定により棄却された事業所なし

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	2.70	10.0	0.42
1, 4-ジオキサン	3.45	33.9	0.123

※ 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 of 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	1, 4-ジオキサン
事業所数	0	0

※ Grubbs の棄却検定に基づき、上表の外れ値を求めたもの。

4 追跡調査について

本調査において外れ値となった事業者がいなかったため、追跡調査は実施していない。

令和 3 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 25.1mg/L (窒素源等の添加はなし) とした。本年度の主目的は、排水基準 (25mg/L) 付近における植種の違いと分析値の関係の検討である。31 機関の参加があり、全機関の平均分析値は 24.5mg/L となり、設定値の 25.1mg/L とほぼ一致した。また、室間変動係数は 13.2%、室内変動係数は 2.70%であった。Grubbs 検定により棄却された機関はなかった。

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、BOD シード 24.3 (23)、河川水・下水等 25.2 (5)、その他 24.7 (3) となり、BOD シードが 74%を占めた。ポリシードを使用した機関はなかった。

2.2 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

過去の実施結果と同様に、希釈水あるいは植種希釈水の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 (7 機関) も、試料分析値は平均値±2σ の範囲内であった。植種希釈水の BOD 理想値 0.6~1.0mg/L を外れた機関 (8 機関) のうち、試料の分析値が平均値±2σ の範囲内を外れたのは 1 機関であった。また、植種原液の BOD 値が高い場合に、試料分析値がやや低めに出る傾向が見受けられた。6~8 倍程度の希釈倍率で、設定値に近い分析値が得られた。このとき、DO 消費率は概ね 40~50%であった。

2.3 分析環境や使用機器からの考察

分析室の気温は、20~28℃の範囲であった。使用機器としては、隔膜電極法 (手分析) 18 機関、隔膜電極法 (自動分析) 10 機関、蛍光電極法 (手分析) 3 機関であった。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 2 種類の植種製剤による分析結果の考察 (参考情報)

参考に、埼玉県環境科学国際センターが、2 種類の植種製剤 (BOD シード、ポリシード) を用いて同時に分析を実施した。植種源の違い以外は全て同じ分析環境・条件である。試料分析値は、BOD シード 22.7mg/L、ポリシード 19.0mg/L となり、これまでの調査と同様の傾向が得られた。しかしながら、環境水や生活あるいは工場排水等を分析した場合でも同様の傾向が得られるとは限らないことに留意する必要があると考えられる。

3 植種を使用する場合、その植種を選定するした理由

市販品の植種製剤を使用している主な理由としては、入手が容易で安定的に購入できる、使用している企業・団体が多い、植種の調整が容易で性能が安定している、といったものが多かった。市販品以外の植種では、安定して入手できる環境水や土壌抽出液が挙げられた。

結論として、性能 (活性) が安定した植種源を安定して入手できるかがポイントになるかと考えられる。その際、JIS の標準試料を分析した場合に「想定値」に近い値が得られる傾向がある植種を使用することも重要と考えられる。

令和3年度水質分析精度管理調査解析結果（1,4-ジオキサン）

1 分析結果の総括

1,4-ジオキサン濃度設定値は0.4mg/Lとした。今回は20機関の参加があった。全機関の平均分析値は0.394mg/Lとなり、設定値の0.4mg/Lとほぼ一致した。また、室間変動係数は25.7%、室内変動係数の平均値は3.45%であった。最大値は0.667mg/L、最小値は0.161mg/Lと設定値から離れている値を取っていた。全体として分析結果にばらつきが認められたことにより、Grubbs検定にて棄却された機関はなかった。

平成24年度にも1,4-ジオキサンを対象とし同濃度を設定して精度管理調査を行っている。平成24年度結果として、全機関の平均分析値0.398mg/L、室間変動係数6.22%が得られている。本年度と比較すると、全機関の平均分析値は大差ないものの、室間変動係数は本年度において明らかな上昇が認められた。平成24年度に比べて設定値から離れた分析値を報告した機関が多く、こうした機関においては内部精度管理の徹底が求められる。

2 分析条件等からの考察

2.1 分析方法

20機関中、ページ・トラップ-GC/MSを使用した機関が4機関（スキャン：0機関、SIM：4機関）、ヘッドスペース-GC/MSを使用した機関が26機関（スキャン：3機関、SIM：13機関）であった。平成24年には活性炭抽出-GC/MSを使用した機関が10機関あったが、今年度は活性炭抽出-GC/MSを使用した機関はなかった。

2.2 検量線の作成方法

内標準法を使用した機関が17機関、絶対検量線法を使用した機関が3機関であった。絶対検量線法を使用した機関の平均分析値は0.298mg/Lであり、設定値から離れていた。

2.3 検量線の点数

1～3点が1機関ずつ、4点が6機関、5点が7機関、6点以上が4機関であった。検量線の点数が1点もしくは2点の機関の分析値は設定値から離れていた。

3 内部精度管理

1,4-ジオキサンはVOCsと同様の方法で分析が可能である。しかしながら、1,4-ジオキサンの分析感度はVOCsよりも格段に劣ることから、徹底した内部精度管理が必要となる。以下に参加機関が行っている内部精度管理の方法を抜粋して示す。

- ・定期的に添加回収試験を行い、精度を確認する。
- ・操作ブランクによるコンタミネーションの確認、検量線分析後のブランクによるキャリーオーバーの確認や既知濃度による感度確認を行う。
- ・0.005mg/L標準濃度について繰り返し測定を行う。
- ・調整した濃度を伏せた状態で、標準作業書に定められた方法により検査する技能試験を行う。
- ・一定の測定ごとに既知濃度の標準溶液を測定し、測定結果が設定濃度の内部基準以内であること確認している。

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30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	30
社内の分析に関する知識習得のため	0
その他	0

(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	17
令和元年度	14
平成30年度	10

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	7
令和元年度	7
平成30年度	3

③ その他の外部精度管理

	機関数
令和2年度	22
令和元年度	22
平成30年度	22

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
- 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	4	9	10	2	4

*5以上と回答した参加者(1)

(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	機関数
有機りん化合物	14
アルキル水銀化合物	11
ポリ塩化ビフェニル	10
チウラム	10
シマジン	10
チオベンカルブ	10

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	機関数
ノルマルヘキサン抽出物質含有量	10
浮遊物質	2
フェノール類含有量	2
ふっ素及びその化合物	2
ベンゼン	2

※来年度の項目については未定です。