

# 令和5年度埼玉県水質分析 精度管理調査 結果報告会資料

令和5年11月21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                       | 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5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5年度精度管理調査解析結果（ふっ素及びその化合物） | 5 |

## 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 ふっ素及びその化合物

### (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事業者
- ② ふっ素及びその化合物：29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 | $C_6H_{12}O_6$ | 120 mg/L |
| ②   | L-グルタミン酸  | $C_5H_9NO_4$   | 120 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：168mg / L

～使用試薬（ふっ素及びその化合物）～

| No. | 名称             | 化学式         | 調製濃度            |
|-----|----------------|-------------|-----------------|
| ①   | ふっ化物イオン標準液     | $F^- (NaF)$ | 3.0 mg/L (Fとして) |
| ②   | テトラフルオロホウ酸カリウム | KBF         | 3.0 mg/L (Fとして) |
| —   | 超純水            |             |                 |

試薬を各濃度になる様、秤量添加。

設定濃度： 6.0 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 BOD
- ② ふっ素及びその化合物

※ 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 | 33<br>(32) | 155.1<br>(152.7) | 231.3<br>(181.2) | 116.9<br>(116.9) | 22.1<br>(17.6) | 168         |
| ふっ素 | 29<br>(28) | 5.57<br>(5.65)   | 6.26<br>(6.26)   | 3.23<br>(4.53)   | 0.61<br>(0.42) | 6.0         |

※ 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、 $\sigma$  : 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。

※ 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           | 1             | 1(1)         |
| ふっ素 | 26           | 2             | 1(1)         |

※ 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回測定の平均値)

$\bar{X}'$  : 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)

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 | 2.03<br>(2.06)  | 11.3<br>(11.3) | 0.49<br>(0.49) |
| ふっ素 | 1.48<br>(1.40)  | 0.25<br>(0.25) | 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。

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

$\sigma_n$  : 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)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 | ふっ素 |
|------|-----|-----|
| 事業所数 | 1   | 1   |

※ Grubbs の棄却検定に基づき、上表の外れ値を求めた。

# 令和5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 168mg/L (窒素源等の添加はなし) とした。本年度の想定は、当精度管理調査ではこれまで実施してこなかった高濃度標準試料の分析である。33 機関 (埼玉県環境科学国際センター除く) の参加があり、全機関の平均分析値は 155.1mg/L となり、Grubbs 検定により 1 機関の値が棄却され、棄却後の平均値は 152.7mg/L であった。また、棄却後の室内変動係数は 2.06% 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、\*は棄却機関込みの値) は、ポリシード 173 (1)、BOD シード 154 (23)、157\* (24\*)、河川水・下水等 157 (6)、その他 132 (3) であり、BOD シードの使用機関が 71% 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 (11)、超純水 (14)、RO 水 (3)、純水 (1) 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が、分析値の棄却機関では、希釈水・植種希釈水ともに高い BOD 値であった (特に植種希釈水)。また、植種希釈水の理論値と実測値がほぼ一致していても、試料分析値は機関により異なり、「平均値 $\pm 2\sigma$ 」の範囲全体に分布していた。

### 2.3 JIS 標準液 (220 $\pm$ 10mg/L) と試料の BOD 分析値

理論上の試料分析値は JIS 標準液分析値の 80% 相当の値である。80% 以上が 6 機関、80% 未満が 16 機関であった。これらのうち 4 機関で 70% 未満、1 機関で 101% であったが、いずれの機関も JIS 標準液の分析値は 220mg/L 程度を観測していた。また、JIS 標準液の分析は、全体の半数の機関が毎回実施し、1 ヶ月に 1 回以上の頻度でみると 2/3 の機関が実施しているという状況であった。

### 2.4 分析環境や使用機器

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 (18)、隔膜電極法・自動分析 (12)、蛍光電極法・手分析 (4)、滴定 (1) であった。

### 2.5 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、分析精度に問題は無いと考えられた。一方、繰り返し分析精度については、経験年数が長いほど向上する傾向があった。

## 3 BOD 分析に関する内部精度管理の方法や頻度の例

- ・ 毎回、標準液を測定して傾向を把握
- ・ 濃度の異なる標準液を作成して分析ごとに確認
- ・ 月に 1 回、標準液を n=3 で分析
- ・ 年 1 回、植種源として、下水・河川水等を用いた場合と、BOD シードを用いて標準液を分析・比較
- ・ 年に数回、同一検体について併行測定を行い、再現性を確認

# 令和5年度水質分析精度管理調査解析結果（ふっ素及びその化合物）

## 1. 各分析機関における結果

29機関の参加があり、検定により1機関の結果が棄却された。平均値は、5.57（5.65）mg/Lであり（括弧内は棄却後）、模擬試料濃度（6.0mg/L）と比べ低い値となった。棄却後の機関間の変動係数は7.4%と小さかった。室内の変動係数は、4%以下であり十分に小さいものであった。

設定濃度に対し、その10%の誤差範囲の濃度を報告した分析機関は23（15）機関、10%-20%の誤差範囲の濃度を報告した分析機関は4（13）機関、20%を超える誤差範囲の濃度を報告した分析機関は3（8）機関あった（括弧内は平成27年度の結果）。平成27年度の調査と比べ、10%の誤差範囲の濃度を報告した分析機関が上昇し、優良な分析機関が増加していると考えられた。

## 2. 分析条件等の考察

### 2.1 分析方法

各機関が採用した分析方法は、蒸留後ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法は16機関、蒸留後イオンクロマトグラフ法は2機関、流れ分析法（ランタン-アリザリンコンプレキソン発色FIA法）は2機関、5 流れ分析法（蒸留・ランタン-アリザリンコンプレキソン発色CFA法）は10機関であった。それぞれの平均値は、5.38、5.31、5.52、そして5.58mg/Lであった。流れ分析法（CFA法）の平均値が他に比べて高い結果となった。

### 2.2 蒸留条件

蒸留条件のうち、前濃縮の有無、蒸留した試料量、留出液量、酸の種類などの影響を評価したが、分析値への明確な影響の傾向はみられなかった。蒸留条件においては、以上の他に溶液温度、留出速度、二酸化ケイ素の品質の分析への影響が報告されており、蒸気の漏れへの対応を含めて留意すべきである。

### 2.3 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15機関であった。そのうち回収率が95-100%の結果を得ていた機関の分析値は平均値で5.83mg/Lであり、確認していない機関（15機関）の平均値5.44mg/Lと比べて高かった。また、蒸留後ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法、流れ分析法（CFA法）の回収率の平均は、88.7、97.1%であり、流れ分析法（CFA法）を用いた場合の回収率が高かった。

### 2.4 分析終了日までの日数

流れ分析法（CFA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。蒸留後ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法を用いた場合は、分析終了まで平均で4.6日であった。

## 3. ふっ素及びその化合物分析時の留意事項

発色の妨害物質や様々な形態のふっ素化合物の存在により、蒸留操作が不可欠である。水蒸気蒸留においては、蒸留フラスコ中の酸濃度を低下させないこと、留出液のpH低下に注意すること、使用する試薬に注意すること、蒸気漏れがないか確認することが重要である。検討項目は多岐にわたるが、いずれにしても、標準物質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。