

令和2(2020)年度試験検査精度管理調査結果

県内の試験検査機関を対象に、試験検査の精度の信頼性の確保及び試験検査技術の確認と向上を目的として体系的な精度管理事業を行っている。令和2(2020)年度は、新型コロナウイルスの流行のため委員会は開催せず、水質試験のみ希望する参加機関で実施した。結果は次のとおりであった。

水質試験(担当：水環境部)

1 実施機関

試料の調製・配付及び結果の取りまとめは、栃木県保健環境センター水環境部が行った。

2 参加機関

参加を希望した民間環境計量証明事業所11機関及び栃木県保健環境センター、合計12機関に試料を配布したが、1機関が業務多忙のため未回答となった。以下の報告では、参加11機関をそれぞれA~Kと表記した。

3 実施項目及び濃度設定

実施項目は、水質汚濁防止法(昭和45年12月25日法律第138号)第3条第1項で定められた排水基準項目から亜鉛含有量(Zn)を選択した。排水基準(2.0 mg/L)に近い濃度と1/10濃度に設定した2試料を調製し、希釈等の手技による分析精度の確認を主な目的とした。

4 実施期間

令和2(2020)年9月15日に試料原液を配付し、試験結果の回答期限を10月9日とした。

5 模擬試料の調製

試料Aと試料Bの2種類の原液を以下のとおり調製し、各約110 mLを配付した。各参加機関において、配付した試料A原液を10倍に希釈したもの、試料B原液を100倍に希釈したものを分析用試料とし、試験を実施することとした。

【試料A】 亜鉛標準液1,000 ppm(富士フィルム和光純薬 値付け値:1,007 mg/L) 30 mL、硝酸(61%) 20 mLを2 Lメスフラスコにとり、超純水でメスアップしたものを試料原液とした。これを10倍希釈した分析用試料の亜鉛含有量(以下、「設定値」という。)は、1.51 mg/Lである。

【試料B】 亜鉛標準液1,000 ppm(試料Aと同じ) 40 mL、硝酸(61%) 20 mLを2 Lメスフラスコにとり、超純水でメスアップしたものを試料原液とした。これを100倍希釈した分析用試料の設定値は、0.201 mg/Lである。

6 試験方法

試験方法は、「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」(昭和49年9月30日環境庁告示第64号。以下、「告示」という。)に定める方法「JIS K0102 53 亜鉛(Zn)」の「53.1 フレーム原子吸光法」、「53.2 電気加熱原子吸光法」、「53.3 ICP 発光分光分析法」及び「53.4 ICP 質量分析法」とした。

参加機関は、2試料について併行試験を5回ずつ行い、その結果及び分析条件等を指定の様式に記入し、電子メール又はFAXにて回答することとした。なお、それぞれの分析結果は濃度(mg/L)を用い、「JIS Z 8401」に従った数値の丸め方により、有効数字3桁で回答することとした。

7 結果

7.1 概要

11機関から回答を得た。それらの結果一覧を表1に、採用した分析方法を表2に示す。11機関のうち、「53.1 フレーム原子吸光法」を採用したのは2機関、「53.3 ICP 発光分光分析法」は6機関、「53.4 ICP 質量分析法」は3機関であった。今年度は、参加機関が少なかったため、分析法ごとの解析は行わないこととし、5回併行試験の報告値(有効数字3桁)の平均(以下、「回答値」という。)について、統計ソフト「エクセル統計 Ver.3」を用いて解析を行った。解析結果は、7.2~7.5に示す。

また、表1に示すとおり、試料Aの5回併行試験の変動係数は、最小の機関で0.00%、最大の機関で3.31%であっ

た。試料Bの5回併行試験の変動係数は、最小の機関で0.00%、最大の機関で3.87%であった。

7.2 度数分布図

試料Aの回答値の度数分布（階級幅0.1 mg/L）を図1に示す。1.45～1.55 mg/Lの階級を最大度数とし、11機関中9機関の回答値が集中しており、隣接する1.55～1.65 mg/Lの階級に機関Gの回答値、3階級離れた1.15～1.25 mg/Lの階級に機関Aの回答値があった。設定値（1.51 mg/L）は、最大度数の階級（1.45～1.55 mg/L）にあった。

試料Bの回答値の度数分布（階級幅0.01 mg/L）を図2に示す。0.195～0.205 mg/Lの階級を最大度数として、11機関中6機関の回答値が集中しており、隣接する0.185～0.195 mg/Lの階級に3機関、0.205～0.215 mg/Lの階級に1機関の回答値があった。機関Gの回答値のみ、3階級離れた0.225～0.235 mg/Lの階級にあった。設定値（0.201 mg/L）は、最大度数の階級（0.195～0.205 mg/L）にあった。

7.3 異常値の棄却

異常値の探知のために、全機関の回答値について外れ値検定を行った結果を表3に示す。

試料Aの全回答値について、Smirnov-Grubbsの検定を信頼限界95%で実施したところ、機関Aと機関Gの2機関の回答値が外れ値となった。その中で、棄却限界の下限值から大きく下回った機関Aにおいては、中央値から20%程低く、希釈倍率の取り違い、標準液の調製等について機関内で検証する必要と認められた。

試料Bについては、回答値が外れ値となった機関は機関Gであった。機関Gにおいては、試料Aの回答値も中央値より高めで外れ値となっており、検量線の作成、標準液の調製等について機関内で検証する必要と認められた。

7.4 基本統計量

回答値から算出された基本統計データを表4、表5に示す。

表4のとおり、試料Aの各機関回答値は、最小が1.22 mg/L、最大が1.58 mg/Lで、全回答値の室間変動係数は、6.13%であった。また、表5のとおり、試料Bの各機関回答値は、最小が0.189 mg/L、最大が0.235 mg/Lで、全回答値の室間変動係数は、5.84%であった。

「Smirnov-Grubbs 検定での外れ値」を除いた場合の室間変動係数は、試料Aは1.09%、試料Bは2.52%となった。

7.5 設定値に対する回答値の評価

試料Aと試料Bそれぞれについて、各機関における回答値の設定値に対する百分率及び5回併行試験データの範囲を図3と図4に示す。これらの図から明らかなように、試料Aの設定値に対する百分率は、機関Aのみが平均80.8%と低い値を示しているが、他の10機関は97.6～105%と、おおむね良好な結果であった。

また、試料Bは、機関Gのみが平均値117%と高い値を示しているが、他の10機関は94.2～102%と、おおむね良好な結果であった。

7.6 数値の取扱い（丸め方）

いずれの施設も、「JIS Z8401」に従って、有効数字3桁で報告されていた。

8 調査結果から推定された注意すべき事項

8.1 計算時の数字取り扱いについて

提出された生データを基に、報告値の再計算をしたところ、計算の途中で数字を1度丸め、最終の報告値の段階で再び数字を丸めたため、2重の丸めとなっている機関があった。今回の報告値には影響はなかったが、基準値超過の判断等において問題となるケースも考えられ、再確認が必要である。

8.2 分析結果の確認について

今回参加した全機関において、分析担当者以外の者による分析結果の機関内部での確認を実施していたが、回答項目の記入ミスと未記入がいくつかの機関で認められた。日常的分析においても、これらのケアレスミスに注意が必要である。

8.3 検体の搬送について

本調査は、排水基準に基づく試験方法についての精度管理調査で、実施要領には、運搬中も含み試料は冷暗所（0～10℃）で保存するよう記載してあった。参加にあたっては、運搬条件に関しても注意が必要である。

9 フォローアップ調査及び総括

今回の精度管理調査の結果は、おおむね良好であった。Smirnov-Grubbs 検定において回答値が棄却された機関Aと機関Gにおいては、棄却された要因について、それぞれの機関で確認と改善のための検討が必要と認められた。

昨年度同様に、注意事項が見受けられた機関での今後の対応についての照会と、参加全機関を対象にアンケートを実施し、今年度の精度管理に対する評価と、今後の本事業への要望を集約した。

回答値が棄却された2機関から、要因の究明や、再試験による改善状況の確認等の報告があった。その他の機関も含め、分析精度向上に繋がったものとする。

表1 結果一覧(Zn)

機関コード	A		B		C		D		E		F	
試料調整日	9月23日		9月18日		9月17日		9月16日		9月15日		9月28日	
前処理日	9月23日		9月18日		9月17日		9月16日		9月26日		9月28日	
分析日	9月23日		9月18日		9月18日		9月16日		9月26日		10月1日	
報告値(mg/L)	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1回目	1.23	0.188	1.50	0.202	1.53	0.201	1.50	0.199	1.48	0.206	1.50	0.204
2回目	1.18	0.202	1.50	0.202	1.52	0.200	1.50	0.199	1.49	0.202	1.51	0.206
3回目	1.22	0.183	1.50	0.202	1.52	0.199	1.50	0.201	1.46	0.193	1.49	0.207
4回目	1.24	0.188	1.51	0.202	1.52	0.200	1.49	0.199	1.47	0.200	1.50	0.207
5回目	1.23	0.186	1.50	0.201	1.52	0.202	1.50	0.199	1.47	0.200	1.46	0.203
回答値	1.22	0.189	1.50	0.202	1.52	0.200	1.50	0.199	1.47	0.200	1.49	0.205
標準偏差	2.35.E-02; 7.33.E-03		4.47.E-03; 4.47.E-04		4.47.E-03; 1.14.E-03		4.47.E-03; 8.94.E-04		1.14.E-02; 4.71.E-03		1.92.E-02; 1.82.E-03	
変動係数(%)	1.92	3.87	0.298	0.222	0.294	0.569	0.299	0.449	0.774	2.35	1.29	0.884
分析に用いた水	超純水		超純水		超純水		超純水		蒸留水		蒸留水	
前処理法 JIS K0102	5.1 塩酸又は硝酸酸性で煮沸		5.1 塩酸又は硝酸酸性で煮沸		5.2 塩酸又は硝酸による分解		5.1 塩酸又は硝酸酸性で煮沸		5.2 塩酸又は硝酸による分解		5.2 塩酸又は硝酸による分解	
分析法 JIS K0102	53.4 ICP質量分析法		53.3 ICP発光分析法		53.4 ICP質量分析法		53.3 ICP発光分析法		53.3 ICP発光分析法		53.3 ICP発光分析法	
定量法	内標準法		発光強度法		内標準法		内標準法		内標準法		発光強度法	
内標準元素名	コバルト		-		イットリウム		イットリウム		イットリウム		-	
決定係数	0.999677		0.99991		1.0000		0.99998		0.9998		0.9998	1.0000
検量線の点数	5		5		5		5		6		5	5
最低濃度(mg/L)	0.005025		0.0503		0.001		0.1001		0.10		0.4945	0.04945
最高濃度(mg/L)	0.1005		1.005		0.07		0.5005		2.00		2.4725	0.3956
試料調整時の酸添加	有		有		有		有		有		有	
酸の種類	硝酸											
添加量ml	5		5		5		5		5.0		5	
ろ過の有無	無		無		無		無		無		無	
干渉抑制剤	無		無		無		無		無		無	
添加回収試験の回収率(%)	100.9		101.0		99.7		99.9		96.0		-	105.0

機関コード	G		H		I		J		K	
試料調整日	9月30日		9月16日		9月23日		9月16日		10月8日	
前処理日	9月30日		9月16日		9月23日		9月16日		10月8日	
分析日	9月30日		9月17日		9月24日		10月8日		10月8日	
報告値(mg/L)	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1回目	1.57	0.234	1.51	0.194	1.47	0.192	1.52	0.202	1.58	0.210
2回目	1.56	0.234	1.51	0.194	1.48	0.195	1.51	0.204	1.50	0.206
3回目	1.59	0.234	1.51	0.194	1.48	0.195	1.52	0.202	1.47	0.205
4回目	1.59	0.237	1.51	0.194	1.46	0.197	1.50	0.203	1.51	0.199
5回目	1.58	0.236	1.51	0.194	1.48	0.192	1.51	0.203	1.45	0.197
回答値	1.58	0.235	1.51	0.194	1.47	0.194	1.51	0.203	1.50	0.203
標準偏差	1.30.E-02; 1.41.E-03		0.00.E+00; 0.00.E+00		8.94.E-03; 2.17.E-03		8.37.E-03; 8.37.E-04		4.97.E-02; 5.32.E-03	
変動係数(%)	0.826	0.602	0.00	0.00	0.607	1.12	0.553	0.413	3.31	2.62
分析に用いた水	超純水		蒸留水		超純水		超純水		超純水	
前処理法 JIS K0102	5.2 塩酸又は硝酸による分解		5.4 硝酸と硫酸とによる分解		5.1 塩酸又は硝酸酸性で煮沸		5.1 塩酸又は硝酸酸性で煮沸		5.1 塩酸又は硝酸酸性で煮沸	
分析法 JIS K0102	53.1 フレイム原子吸光法		53.3 ICP発光分析法		53.3 ICP発光分析法		53.1 フレイム原子吸光法		53.4 ICP質量分析法	
定量法	検量線法		発光強度法		発光強度法		検量線法		内標準法	
内標準元素名	-		-		-		-		ガリウム	
決定係数	0.996		0.9998		1.000	1.000	0.99916577		0.99996	
検量線の点数	4		5		5	5	5		6	
最低濃度(mg/L)	0.05		0.0999		0.5005	0.05005	0.0998		0.005025	
最高濃度(mg/L)	0.20		0.999		2.5025	0.40040	0.4990		0.201000	
試料調整時の酸添加	有		有		有		有		有	
酸の種類	硝酸		硝酸		硝酸		硝酸		硝酸	
添加量ml	5		5		5		5		5	
ろ過の有無	無		無		無		無		無	
干渉抑制剤	無		無		無		無		無	
添加回収試験の回収率(%)	97.4		100.0		99.4	96.4	99.6		99.0	

※計算値(平均値、標準偏差、変動係数)以外は、報告値のまま掲載

表2 採用した分析方法

JIS K0102 53 亜鉛	
分析方法	機関数
53.1 フレーム原子吸光法	2
53.3 ICP発光分光分析法	6
53.4 ICP質量分析法	3

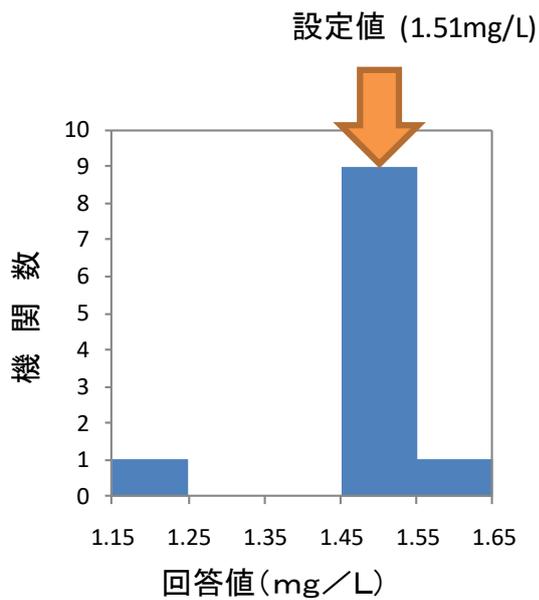


図1 試料Aの度数分布

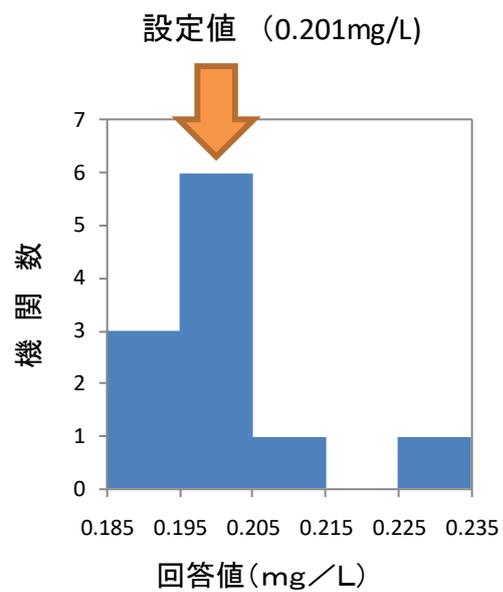


図2 試料Bの度数分布

表3 外れ値検定

Smirnov-Grubbs検定(両側検定、 $\alpha=0.05$)				
検定対象とした回答値	標本数	平均値 (mg/L)	標準偏差	外れ値
試料A 回答値	11	1.48	9.08.E-02	2
試料B 回答値	11	0.202	1.18.E-02	1

表4 試料Aの基本統計量

	全回答値	外れ値 [※] を除外後
データ数	11	9
平均値 (mg/L)	1.48	1.50
最大値 (mg/L)	1.58	1.52
最小値 (mg/L)	1.22	1.47
範囲(最大値－最小値)	0.36	0.05
標準偏差 (mg/L)	9.08.E-02	1.63.E-02
空間変動係数(%)	6.13	1.09
中央値 (mg/L)	1.50	1.50
設定値 (mg/L)	1.51	

※Smirnov-Grubbs検定：両側検定、有意水準0.05

表5 試料Bの基本統計量

	全回答値	外れ値 [※] を除外後
データ数	11	10
平均値 (mg/L)	0.202	0.199
最大値 (mg/L)	0.235	0.205
最小値 (mg/L)	0.189	0.189
範囲(最大値－最小値)	0.046	0.016
標準偏差 (mg/L)	1.18.E-02	5.01.E-03
空間変動係数(%)	5.84	2.52
中央値 (mg/L)	0.200	0.200
設定値 (mg/L)	0.201	

※Smirnov-Grubbs検定：両側検定、有意水準0.05

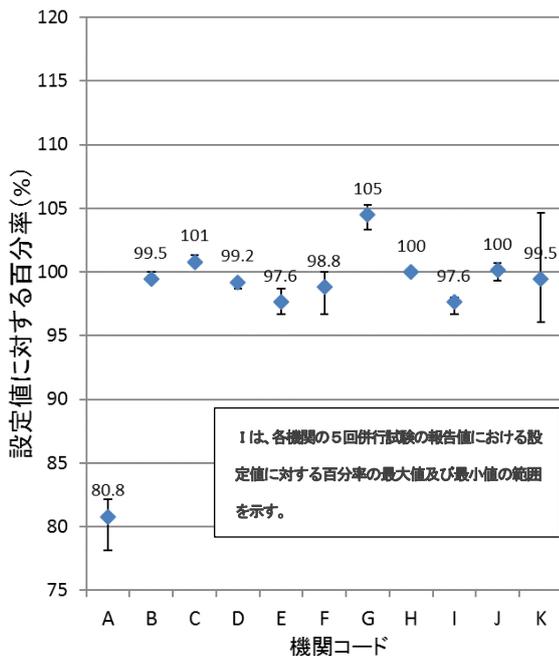


図3 試料Aの回答値の百分率

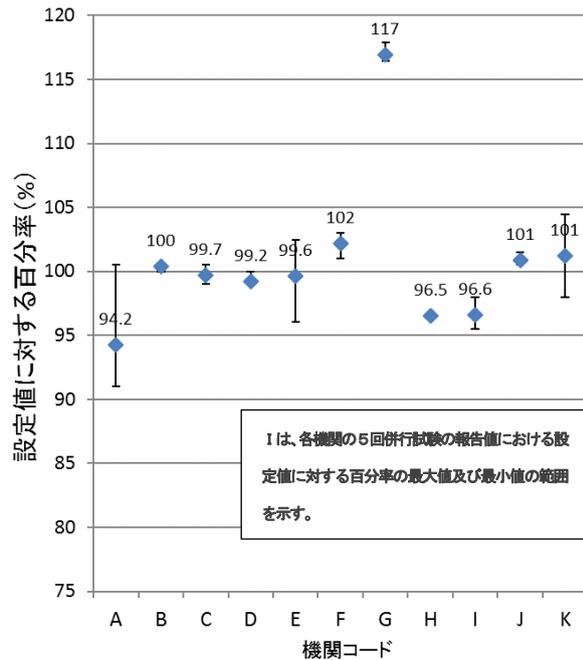


図4 試料Bの回答値の百分率