

平成23年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

参加者からの質問と回答

平成24年7月12日 東京
平成24年7月18日 大阪
平成24年7月25日 福岡

はじめに

ここに示しています質問と回答については、期限内（平成24年7月3日）にあった質問です。これまでと同様、後日ホームページに掲載します。

ホームページへの掲載については、以下のように予定しています。

- ・この場所（説明会）での意見などを含めた回答とします。
- ・また、回答は表現等の整合性をとります。
- ・説明会での質問についても、その回答を掲載します。
- ・質問は、これからも受け付けており、随時掲載します。

1. 排水試料

(一般項目の分析)

1. 1 排水試料（COD）

（1）銀の種類による傾向の相違について

Q1 今回、硫酸銀使用でのCODの平均値は硝酸銀より高めでしたが、どのような理由ですか。

排水試料（COD）

（１）銀の種類による傾向の相違について

A 1 今回の結果では、大きい値の分析結果が得られている要因としては、試料量は少なめ（滴定量も少なめ）のケースと考えられます。そこで、硫酸銀使用における試料量を調べてみると、表２のようになり、硝酸銀溶液(200g/L)使用と硫酸銀使用での試料量は大差ありませんでした。したがって、理由ははっきりしませんでした。

表１ 銀の種類に関する解析（報告書の資料編の表１－１－１－１１と同じ）

銀の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1. 硝酸銀溶液(200g/L)	323	224	13.4	6.0
2. 硝酸銀	46	224	16.6	7.4
3. 硫酸銀	26	233	12.0	5.1
4. その他	26	227	10.1	4.5

（注１）精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（危険率５％）。

平均値：１と３

排水試料（COD）

（１）銀の種類による傾向の相違について A 1

表２ 試料量に関する解析（銀の種類別）

銀の種類 試料量(mL)	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1. 硝酸銀溶液(200g/L)				
1.1 2未満	1	219	-	-
1.2 2～3	3	247	25.2	10.9
1.3 3～4	54	237	13.0	5.5
1.4 4～5	190	224	9.5	4.3
1.5 5～6	65	213	8.9	4.2
1.6 6を超える	10	220	24.3	11.0
3. 硫酸銀				
3.1 2未満	0	-	-	-
3.2 2～3	0	-	-	-
3.3 3～4	4	245	13.6	5.6
3.4 4～5	18	231	7.6	3.3
3.5 5～6	3	218	3.7	1.7
3.6 6を超える	1	261	-	-

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率５％）。

同じ銀の種類内で検定している。

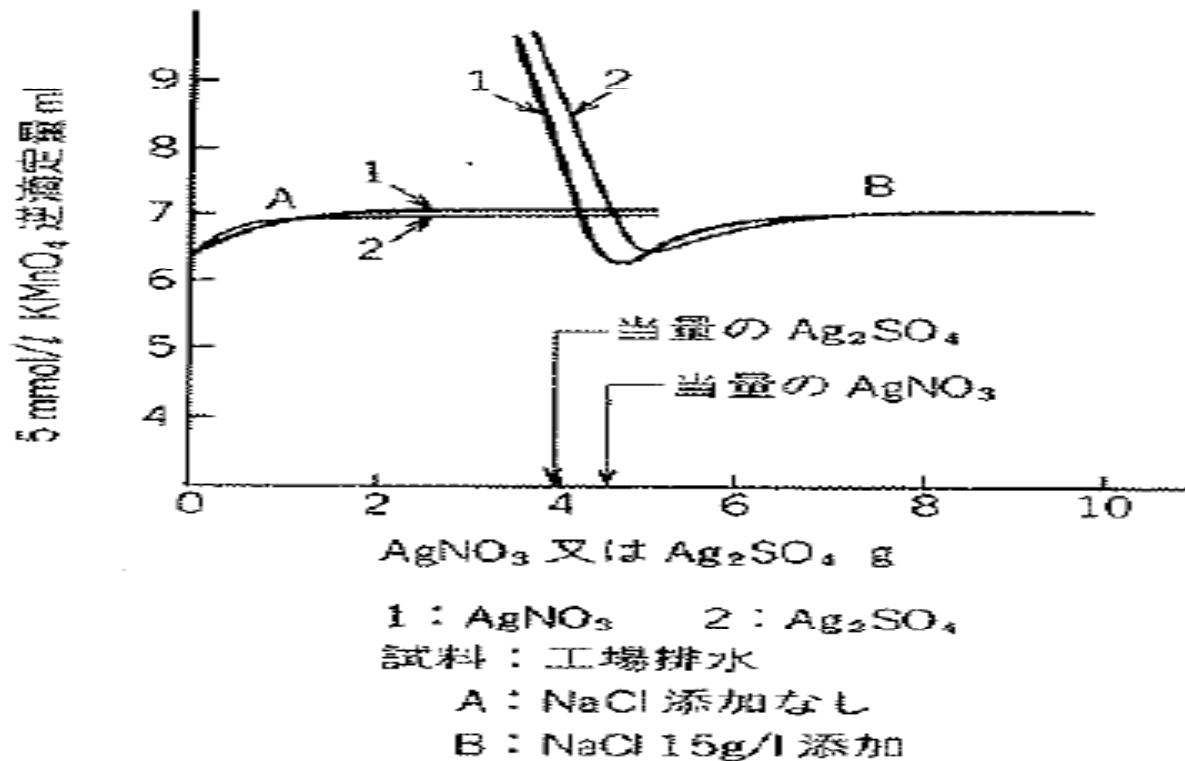
平均値：1.2 と 1.4、1.2 と 1.5、1.2 と 1.6、1.3 と 1.4、1.3 と 1.5、1.3 と 1.6、
3.3 と 3.5

精度：1.2 と 1.4、1.2 と 1.5、1.3 と 1.4、1.3 と 1.5、1.3 と 1.6、1.4 と 1.6

排水試料 (COD)

(1) 銀の種類による傾向の相違について A 1

なお、理由については、同じ試験室で繰り返し実験を行うとわかるかも知れませんが、「JIS K 0102では以前は硫酸塩を採用していたが、詳細な検討の結果、差がないとして硝酸塩も採用された」ということです。硝酸銀と硫酸銀で差がないという内容は、「詳解 工場排水試験方法」(財)日本規格協会 発行)にも記載されています。



1. 2 排水試料（BOD）

（1）植種の種類（市販品とそれ以外）について

Q1 植種の種類（市販品とそれ以外）により明らかに差があったとの報告であるが、これは統計学的に有意な差であったという理解でよろしいでしょうか？

また、市販品の種類、自然由来の植種の種類による差はみられましたか？

排水試料（BOD）

（１）植種の種類（市販品とそれ以外）について

A 1 市販品と市販品以外については下表の通り、統計的に有意な差が見られました。また、室間精度も、市販品の場合が若干大きな値になっています。ヒストグラムでも市販品以外はきれいな分布ですが、市販品では崩れた形になっています。

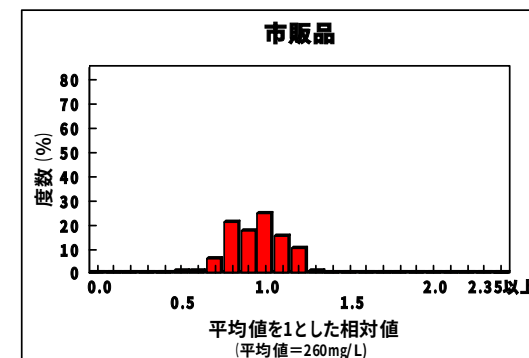
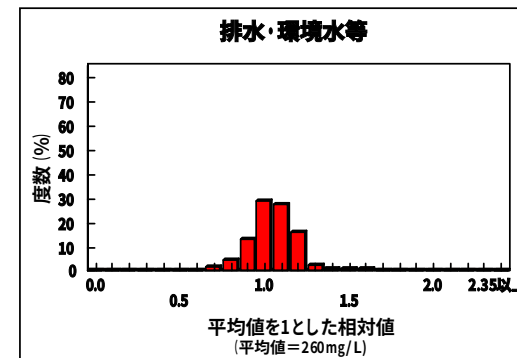
表1 植種液の種類（市販品とそれ以外）に関する解析

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
1.市販品以外(排水、環境水等)	195	274	40.0	14.7
2.市販品	168	248	42.5	17.1

(注)精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は水準間に認められる

（危険率5％）。

平均値：1と2



排水試料（BOD）

（１）植種の種類（市販品とそれ以外）について

A 1 市販品以外を細かく見た場合、下水及び河川水と市販品では有意な差が認められたものの、自然由来の植種間では、排水と河川水で20mg/L近い差がありましたが有意差は認められませんでした。

表 2 市販品以外(排水、環境水等)、市販品に関する解析
(資料編の表 1－1－2－1 1 (1) と同じ)

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 下水(下水、処理水等)	78	269	34.7	12.9
2. 排水処理水(ばっ気槽水等)	21	262	38.9	14.9
3. 河川水	81	281	42.2	15.0
4. 湖沼水	8	276	28.3	10.3
5. 土壌抽出液	7	270	70.0	25.9
6. その他 市販品	168	248	42.5	17.1
7. 上記1～6以外の水	12	251	32.2	12.8

(注1)精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる
(危険率5%)。

平均値：1と6、3と6

(注2)「その他（上記1～6以外の水）」については、「1～5の混合した液」、「自社調製した水」等を示す。

排水試料（BOD）

（１）植種の種類（市販品とそれ以外）について

A 1 また、市販品は主に２つの種類が使われていましたが、これらによる差は認められませんでした。

表３ 市販品の種類に関する解析

（資料編の表１－１－２－１１（２）と同じ）

植種液の種類	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D.(mg/L)	CV %
6. その他 市販品				
6.1 BOD seed	97	250	40.5	16.2
6.2 polyseed	27	243	47.9	19.7
6.3 不明	44	247	44.0	17.8
(市販品、植種菌剤等)				

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率５％）

排水試料（BOD）

（２）①BODの植種について及びDO測定時の室温について

Q2① 植種に市販品を用いた場合と市販品以外（下水等）を用いた場合でBOD値に差が生じている。また、下水を植種液に用いた場合にはよう素滴定法と隔膜電極法で差が出ていない。これは、市販品の活性にばらつきがある（活性の弱いものがある）ということは考えられないですか。市販品の植種液の調製方法等で注意すべき点などは考えられますか。

排水試料（BOD）

（２）①BODの植種について及び

②DO測定時の室温について

A 2 ① 質問で指摘されたとおり、活性度にばらつきがあることは考えられます。

市販品の植種で、JISに規定されているグルコースーグルタミン酸混合標準液（BOD 220±10mg/L）を測定すると、低い値になる傾向があるという例もあり、ロットによる差もあるようですが、活性度が低くなっている可能性はあると思われます。対策としては、使用する水をJISの規定に従いばっ気する、植種菌を溶解する際の攪拌・ばっ気時間を長くする、植種菌の濃度を濃くする（植種カプセルの使用量を増やす）といったことが行われていますが、確実な方法というのは難しいようです。したがって、実際に使用する際に、JISに規定された標準液の測定を行って、あらかじめ確認しておくことが重要だと思われます。

排水試料（BOD）

- （２）①BODの植種について及び
②DO測定時の室温について

02② 試料調製から初日の溶存酸素量測定までにおいて、室内温度により希釈液や試料の温度変化が生じる。DOメーターによる測定では、温度による影響が大きいと考えるが、実験室の室温を20℃とする訳にもいかない。本精度管理調査では1検体であるが、検査試料が多い場合、どのような対処法が現実的と考えられますか？

排水試料（BOD）

（２）①BODの植種について及び

②DO測定時の室温について

A 2 ② まず、DOメーターの温度校正をしっかりと行うことや、希釈液等は液温を20℃のものを使用するという基本的なことをふまえた上で、操作中の温度上昇によりどの程度測定に影響が出ているか（どの程度の温度上昇までは測定上問題がないか）を十分把握して対策を考える必要があると思います（実験条件等によって異なると思いますので、各機関で例えば室温20℃と25℃でどの程度異なるかの把握は必要かと思います）。化学分析に使用する実験室の場合、少なくとも実験中は通常、室温が20～25℃程度に保たれていると思います（夏季25℃、冬季20℃程度かと）。地域により異なるかもしれませんが、冬季に室温を20℃程度に保つというのは日常的に行われているのではないかと思いますので、夏季に室温を下げることや、広い部屋の場合に、室内の温度差が大きくなることが問題になるかと思います。最も有効なのは専用の部屋を用意することで、多数の試料を測定されるところでは、温度管理だけでなく、部屋の雰囲気管理にも有効なため、BOD専用の小部屋を用意されている例があります。あとは、部屋の間仕切りをして部分的にでもできるだけ20℃に近づける、同時に処理する試料数を温度があまり上がらずに行える（温度上昇による影響が許容できる範囲の）数にする、といったことになるかと思います。節電の影響もあり、室温制御が難しいことがあるかと思いますが、化学分析では今回の測定に限らず、温度により影響されることが多々ありますので、最低限の温度管理は必要であるということを理解していただくしかないと思います。

（参考）水中の飽和DOは、20℃：8.84mg/L、21℃：8.68mg/L、・・・25℃：8.11mg/L

1. 3 排水試料（ふっ素）

（1）蒸留操作について

Q1 水蒸気蒸留の操作過程における様々な要因（温度、留出速度及び添加する酸の種類等）の変化とその影響（再現性や回収率等）について教えてください。

排水試料（ふっ素）

（１）蒸留操作について

A1 温度（ $145 \pm 5^\circ\text{C}$ ）が不十分あるいは留出速度（3～5 mL）が速すぎる場合、あるいは蒸留時間が不十分（受け器の容量が220 mL程度まで；50～70分のはず）な場合には、ふっ素の回収率が低下します。蒸留操作の回ごとに温度や速度条件等が一定でなければ、回収率の再現性が低下します。添加する酸が過塩素酸か硫酸かで回収率に影響ないと考えます。

排水試料（ふっ素）

（２）測定方法について

Q2① 排水を対象とするふっ素の試験方法は公定法では蒸留を必要とし、本精度管理調査の実施要領の推奨方法でもイオンクロマトグラフ法に前処理（蒸留）の記載があるにもかかわらず、今回の精度管理で蒸留しない機関があり、特にイオンクロマトグラフ法においては大多数が蒸留していなかったことについて、各機関の理由を調査してください。

排水試料（ふっ素）

（２）測定方法について

A2① 多くの機関がなぜ蒸留しなかったかについては調べていないのでわかりません。

ただし、参加機関のコメントとして多くはないですが（数例）、以下のようになっています。

- ・吸光光度法

標準液の添加試験により妨害がないことを確認した。

- ・イオンクロマトグラフ法

回収率がよくなかったため、蒸留を行った値は採用しなかった。

試料ににごり等がなく、ピーク形状に異常がなかったため、蒸留なしの値とした。

試料がきれいであり、蒸留をすべきか考えた。

蒸留装置がない（塩化物イオンが多く含まれ蒸留の必要性は理解できるが）。

排水試料（ふっ素） （２）測定方法について

02② 蒸留の必要性について説明してください。

排水試料（ふっ素）

（２）測定方法について

A 2 ② 蒸留の必要性としては、にごりや妨害成分等を除去するために必要です。

○排水基準でのふっ素は、溶存している物質だけでなく、にごり（懸濁物質）中のふっ素も対象となり、強酸性での蒸留を行って懸濁物質中のふっ素も測定対象となります。また、錯体化した物質も対象としており、これらは蒸留によって測定対象となります。

○また、吸光光度法では、共存するアルミニウム、鉄、ニッケルなど、実際の排水にも共存しそうな陽イオンがスペクトル干渉をおこします（JIS K 0102の34.1 備考1参照）。蒸留によって、これらの除去が可能となります。

○イオンクロマトグラフでは、ハロゲンや有機酸などが共存するとふっ素のピークに一部オーバーラップして妨害しますが、蒸留での除去は難しいです。JIS K 0102に規定されていませんが、銀の化合物を添加してハロゲンを蒸留除去している例、または銀のカラムでハロゲンを除去する例はみられます。

排水試料（ふっ素）

（２）測定方法について

02③ ノンサプレッサー型イオンクロマトグラフの結果が低値となっていますが、蒸留の有無と関係があるのでしょうか。あるいは原理的なものによるのでしょうか。

排水試料（ふっ素）

（２）測定方法について

A 2 ③ 今回、ノンサプレッサー型を使用した機関の分析値はサプレッサー型を使用した機関よりも有意に低い結果ではあったが、ノンサプレッサー型の機関数は８ときわめて少ないため、まずこの差に何らかの意味があるかどうかははっきりしません。

ノンサプレッサー、サプレッサーにかかわらず、イオンクロマト使用のほとんどすべての機関が蒸留をしていないので、蒸留の有無との相関はないと思われます。また、そもそも蒸留の有無と原理的な関連はないと思われます。

今回の模擬水質試料においてノンサプレッサー型で低い値になる原理的な理由はないと考えます。

排水試料（ふっ素） （２）測定方法について

**02④ 蒸留していないイオンクロマトグラフは
調製値より若干低値になっていますが、その要因
を教えてください。**

排水試料（ふっ素）

（２）測定方法について

A 2 ④ 蒸留していないイオンクロマトグラフは調製値より若干低値ですが、低値（9.59 mg/L）といっても調製値との差はわずかで、これが意味ある低下かどうかは判断できません。また、吸光光度法でも同様の値（9.58 mg/L）が得られています。これが意味ある低下かどうかは判断できません。したがって仮に調製値との差が有意だとしても、それがイオンクロマトの使用によるものとは考えづらいと思います。

排水試料（ふっ素） （２）測定方法について

**02⑤ 回収率改善等のノウハウを共有できる
んらかの仕組みを作っていただけないでしょうか。**

排水試料（ふっ素）

（２）測定方法について

A 2 ⑤ 回収率改善等のノウハウを共有できる仕組みですが、本調査では各種の試料・項目を対象としており、難しい問題と考えられます（ふっ素を継続的にできないため、難しいです）。

本調査で可能なこととしては、例えば、下記のようなことが考えられます。

○ふっ素を対象とした年度での結果として、回収率改善等のノウハウに関連することを報告書等に記載し、それらのホームページへの掲載や報告書の送付のような形で可能な公開を行う。

○今後追跡調査として排水試料のふっ素を取り上げるよう検討する。

なお、本調査とは限らず、他の「試験機関間でのクロスチェックも推奨できる」と考えられます。

1. 4 排水試料 (T O C)

Q なし

2. 水質試料

(農薬等の分析)

2. 1 水質試料（農薬）

（1）内標準物質の種類について

Q1 検量線を内標準法で引く場合、アントラセンやテルフェノール、クリセン等の重水素体などを使用していると思いますが、内標準物質の違いが測定値に有意な差をおよぼしているかの検討を行っていれば、その点について教えてください。

水質試料（農薬）

（１）内標準物質の種類について

A1 ジクロルボスについて、ご質問の「内標準物質の違いが測定値に有意な差をおよぼしているか」について解析を行いましたところ、表１（２）に示してあるように内標準物質（シリンジスパイク）の種類によって平均値及び室間精度に有意な差は認められませんでした。

フェノブカルブにおいても解析を行いました。が、ジクロルボスと同様、シリンジスパイクの種類において平均値及び室間精度に有意な差は認められませんでした。

水質試料（農薬）

（１）内標準物質の種類について A1

表１（１）シリンジスパイクの使用（ジクロルボス）

（資料編の表１－２－１－２７と同じ）

シリンジスパイク	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.使用	112	1.09	0.219	20.2
2.使用しない	75	1.08	0.239	22.1

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率５％）

表１（２）シリンジスパイク使用112回答の内容（ジクロルボス）

シリンジスパイクの種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.アントラセン-d10	35	1.04	0.251	24.0
2.フェナントレン-d10	30	1.07	0.181	17.0
3.アセナフテン-d10	15	1.10	0.196	17.8
4.9-ブプロモアントラセン	13	1.13	0.280	24.9
5.ナフタレン-d8	9	1.10	0.185	16.8
6.フルオランテン-d10	2	1.18	-	-
7.シマジン-d10	2	1.22	-	-
8.その他	6	1.16	0.239	20.6

（注1）偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率５％）

（注2）「その他」としては、ニトロベンゼン-d5、HCB-13C6、ピレン-d10等となっている。

水質試料（農薬）

（１）内標準物質の種類について A1

表２（１）シリンジスパイクの使用（フェノブカルブ）

（資料編の表１－２－２－２７と同じ）

シリンジスパイク	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.使用	112	3.29	0.429	13.0
2.使用しない	74	3.45	0.642	18.6

（注）偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる
（危険率５％）

精度：１と２

表２（２）シリンジスパイク使用112回答の内容（フェノブカルブ）

シリンジスパイクの種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.アントラセン-d10	37	3.38	0.409	12.1
2.フェナントレン-d10	32	3.22	0.479	14.9
3.アセナフテン-d10	17	3.14	0.480	15.3
4.9-ブクロアントラセン	13	3.36	0.319	9.5
5.ナフタレン-d8	3	3.23	0.551	17.0
6.フルオランテン-d10	2	3.48	-	-
7.シマジン-d10	2	3.58	-	-
8.その他	6	3.24	0.336	10.4

（注１）偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率５％）

（注２）「その他」としては、ニトロベンゼン-d5、HCB-13C6、ピレン-d10等となっている。

2. 2 水質試料（PFOS及びPFOA）

Q なし

3. 土壤試料

(ダイオキシン類の分析)

土壌試料（ダイオキシン類）

Q なし