

## 第4 2回共同実験・実務者技術フォーラム

千葉県環境計量協会  
技術委員長 野田典広

### 1. 第4 2回共同実験（クロスチェック）について

会員各社の分析技術の向上ならびに情報共有を図る目的で分析項目に「水中のトリクロロエチレン（2水準）」とし、下記の要領で実施しました。

#### 1) スケジュール

- ① 参加の申し込み 7月30日締め切り
- ② 試料および分析要領の配布 8月31日～9月2日
- ③ 分析結果の提出締め切り 9月24日
- ④ 提出結果のとりまとめ・統計作成 ～10月下旬
- ⑤ 成果発表

#### 2) 試料の調製方法および配布

- ① 標準物質等を用い、対象物質を所定の濃度に調製する。
- ② 上記試料をガラス製容器2本(100ml)に入れ、ヤマト宅急便（冷蔵）にて配布する。

#### 3) 分析方法等

- ① 分析方法 JIS K0125、上水試験法、等
- ② 分析回数 同一オペレーターが2回測定する。
- ③ 報告値 各分析値の平均値を有効数字3桁で報告する。  
2水準、2データを報告いただきました。

### 2. 実務者技術フォーラム

日時：2021年11月26日（金）15：00～16：45

会場：千葉市民会館特別会議室2 および Zoom によるハイブリッド会議

参加者：

千環協理事：福田茂晴、野口康成、平山千恵子、川口弘樹、安田喜孝、

野田典広、柴田美保子、内野洋之（顧問）、川添公貴（事務局）

事業所：（五十音順）イカリ消毒（株）、AGC（株）千葉工場、（株）加藤建設、

（株）太平洋コンサルタント、（株）千葉分析センター、中外テクノス（株）、

（公社）船橋市清美公社、（株）ユーベック、菱冷環境エンジニアリング（株）

# 実務者技術フォーラム オンライン開催

1. 会長挨拶 — 千葉県環境計量協会会長 福田 茂晴
  
2. 第 42 回共同実験（クロスチェック）水中のトリクロロエチレン（2 水準）  
結果報告 — 技術委員長 野田典広
  - ① VOC としては、当協会初めての試み
  - ② 配布した試料は、バッチ法により作製した。バッチによるばらつきはおおむね 10% 以下である。
  - ③ Z スコアは良好だった。
  - ④ ほとんどの機関が、HS-GC-MS 法にて分析しており、高濃度の試料 2 の希釈について悩んだ機関が多かった
  
3. 実務者技術フォーラム （Zoom 班：代表 椎葉裕）（会場班：代表 山本陽子）
  - ① 今回の共同実験について
  - ② 2022 年 4 月 1 日より水質基準値強化される六価クロム分析対応
  - ③ その他
  
4. 閉会挨拶 — 千葉県環境計量協会 副会長 野口 康成



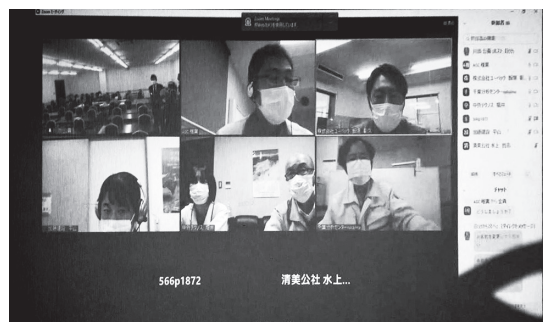
当日の進行：野田典広 技術委員長  
基礎地盤コンサルタンツ株式会社



実務者技術フォーラム  
会場での討議



実務者技術フォーラム 会場側発表者  
イカリ消毒株式会社 山本陽子氏



実務者技術フォーラム Zoom 発表者  
AGC 株式会社 椎葉裕氏

## 2021 年度実務者技術フォーラムでの討議概要

### Zoom 班

#### ① トリクロロエチレン共同実験

- ・普段は排水の分析が多いが、今回も特段気にすることなく、通常通り分析した。
- ・ある事業所は 3 人でそれぞれ分析を行ったが、分析値は 10% 程の差しか見られなかった。
- ・内部標準添加法も実施している。
- ・メタノール添加用のマイクロシリンジは、専用化している事業所が多く、洗浄は、メタノールを用い、パージ等も十分行っている。

#### ② 六価クロムの基準値強化対応

- ・50mmセルを用いることで対応することがほとんどとされる。
- ・新しい分光光度計を導入する機関もあるようである。
- ・新しい基準値の 1 / 10 の 0.002mg/L の定量は困難であり、必ずしも定量下限値は、基準値の 1 / 10 をもとめているものでもない。
- ・還元物質の影響を考慮し、硫酸添加した後、すぐにジフェニルカルボノヒドラジドを添加している。
- ・硫酸添加後のジフェニルカルボノヒドラジドを添加するまでの時間は、規定がなく、「時間により影響がある」という文献もある。

### 会場班

#### ① トリクロロエチレン共同実験

- ・VOC の分析は、試料が到着した後、どのくらいの日数で分析しているか？ JIS には「ただちに」という規定もあるが、概ね 1 週間以内であった。
- ・トリクロロエチレンは、揮発性があり、すぐに揮発するというイメージがあったが、密栓された水中では意外に揮発しにくいという意見があった。
- ・標準物質をどの程度の期間使用しているか？希釈調製した希釈液を密栓瓶中に保管し、3 カ月程度で更新しているという意見があった。
- ・VOC に関してホールピペット、マイクロシリンジ等については、洗浄はメタノールを用いる。採取容器はパッキンが汚染源となるため、外して洗浄を行う。
- ・日常、希釈する試料はなかなかなく、今回、メスフラスコを用いゆっくり希釈した。バイアル瓶の中での希釈試料調製手法もある。
- ・標準調製をヘッドスペースバイアル内で行う手法が紹介された。
- ・塩析用の食塩の取り扱いについて、JIS では加熱処理が規定されている。
- ・JIS では検量線においてブランクの面積値を差し引く規定となっているが、分析ソフトが対応していないことがある。

#### ② 六価クロムの基準値強化対応

- ・時間切れで議論できなかった。

#### ③ その他

- ・大腸菌群数の環境基準が見直され大腸菌数となるが、大腸菌群数の排水基準の変更はない。



千葉県環境計量協会  
第42回(2021年)共同実験(クロスチェック)  
結果報告

2021年11月26日

千環協 技術委員会

1

1

目次

1. 分析項目および実施スケジュール
2. 参加機関
3. 分析方法、設定濃度
4. 報告結果「トリクロロエチレン」
5. 報告結果の統計概要
6. 統計(ヒストグラム、Zスコア、ユーデンプロット)
7. 考察・評価
8. 幹事機関による試料のばらつき、経時変化
9. アンケート
10. まとめ

2

2

1. 分析項目および実施スケジュール

(1) 項目

水中のトリクロロエチレン 2水準

(2) スケジュール

- ・申し込み締め切り 2021年8月20日
- ・試料配布 8月31日
- ・結果報告締め切り 9月24日
- ・取りまとめ ~10月末
- ・結果報告 11月26日

3

3

2. 参加機関 計19機関

五十音順

イカリ消毒(株)	東京テクニカル・サービス(株)
AGC(株)千葉工場	東京パワーテクノロジー(株)
(株)上総環境調査センター	(株)永山環境科学研究所
(株)環境コントロールセンター	日鉄環境(株)
(株)合同資源	(公社)船橋市清美公社
JFEテクノリサーチ(株)	(株)古河電工アドバンスエンジニアリング
(株)太平洋コンサルタント	(株)三井化学分析センター
(株)ダイワ	(株)ユーベック
(株)千葉分析センター	菱冷環境エンジニアリング(株)
中外テクノス(株)	(幹事機関)基礎地盤コンサルタンツ(株)

4

4

対象物質の選定理由

- ・VOCは、環境基準項目であるが、均等な試料の作製が難しく、これまで当協会では実施されていなかった。
- ・トリクロロエチレンは、VOCの代表的物質であり、汚染事例も多々ある。
- ・近年、水質、土壌の環境基準値が、0.03mg/Lから0.01mg/Lに強化された。

5

5

3. 分析方法、設定濃度

(1) 分析方法

JIS K0125、上水試験法 ほか

(2) 設定濃度、通知範囲、試料量

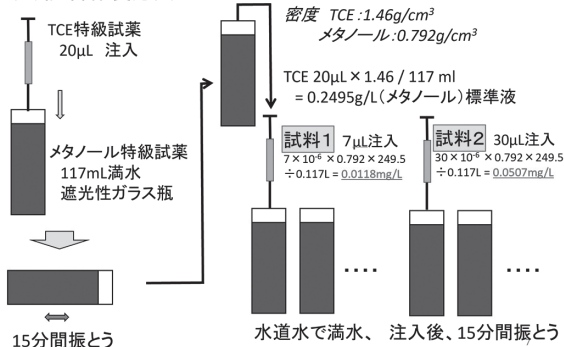
項目	試料1	試料2
トリクロロエチレン	0.0118mg/L (環境基準値レベル)	0.0507mg/L (その約5倍)
	通知0~0.03mg/L	通知0.03~0.09mg/L

- ・試料1、2 各110ml ガラス瓶に密封し、冷蔵発送
- ・2回分析し、その平均を有効数字3桁で報告

6

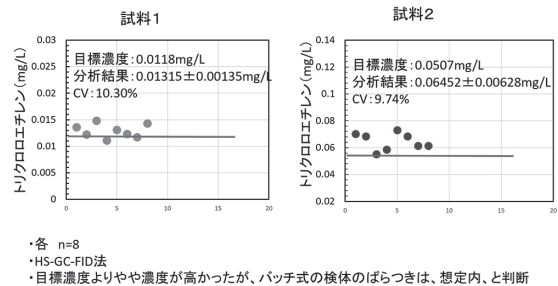
6

(3) 試料作製方法



7

(4) 幹事機関による事前のばらつきの評価



8

8

#### 4. 報告結果 「トリクロロエチレン」 単位:mg/L

番号	試料1	試料2	番号	試料1	試料2
1	0.0137	0.0555	11	0.0121	0.0560
2	0.00969	0.0522	12	0.0121	0.0509
3	0.0119	0.0654	13	0.0113	0.0533
4	0.0155	0.0710	14	0.00971	0.0474
5	0.0207	0.0560	15	0.0113	0.0502
6	0.0194	0.0652	16	0.0114	0.0543
7	0.0124	0.0555	17	0.0102	0.0432
8	0.00987	0.0483	18	0.0142	0.0642
9	0.0116	0.0506	19	0.00771	0.0400
10	0.0151	0.0706			

9

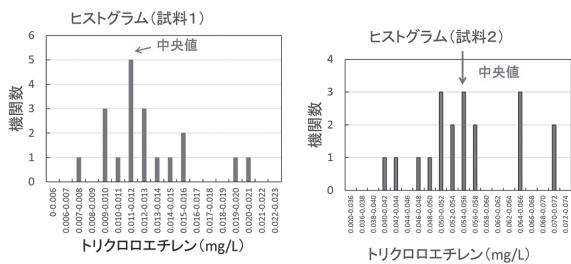
#### 5. 報告結果の統計概要

	単位	トリクロロエチレン	
		試料1	試料2
母数(n)	個	19	19
平均値( $\bar{x}$ )	mg/L	0.01262	0.05525
標準偏差( $\sigma$ )		0.00317	0.00838
変動係数(CV)	%	25.12	15.17
中央値	mg/L	0.0119	0.0543
最大値	mg/L	0.0207	0.0710
最小値	mg/L	0.00771	0.0400

平均値  $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$       標準偏差  $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$   
 変動係数  $CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$  (%)      n: 母数       $x_i$ : 分析値

10

#### 6. 統計 (1) ヒストグラム



11

#### 6. 統計 (2) Zスコアによる異常値の抽出

Zスコアは、ISO/IEC17043 (JIS Q17043)に記載されている手法の一つ

- ①分析値を最小値から最大値へと昇順に並べる。
- ②四分位数 ( $Q_1, Q_2, Q_3$ ) を求める。
- ③次式によりZスコアを求める。

$$z_i = \frac{x_i - X}{(Q_3 - Q_1) \times 0.7413}$$

$z_i$ : i番目のZスコア  
 $x_i$ : i番目の分析値  
 $X$ :  $Q_2$ (中央値)

- ④下記を参考に分析値の評価を行う。  
 $|z| \leq 2$  満足な値  
 $2 < |z| < 3$  疑わしい値  
 $3 \leq |z|$  不満足な値

配位された四分位数

	トリクロロエチレン	
	試料1	試料2
$Q_1$ (1/4)	0.0102	0.0502
$Q_2$ (中央値)	0.0119	0.0543
$Q_3$ (3/4)	0.0142	0.0642
$Q_3 - Q_1$	0.0040	0.0140

12

#### トリクロロエチレン 試料1のZスコア

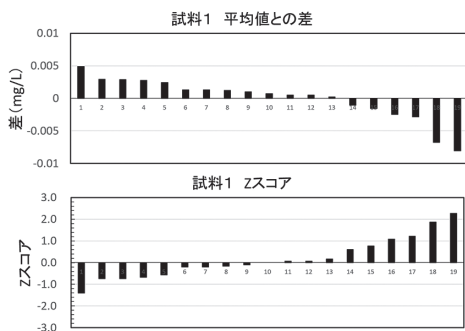
番号	試料1(mg/L)	Zスコア	番号	試料1(mg/L)	Zスコア
19	0.00771	-1.413	11	0.0121	0.067
2	0.00969	-0.745	12	0.0121	0.067
14	0.00971	-0.737	7	0.0124	0.1686
8	0.00987	-0.685	1	0.0137	0.607
17	0.0102	-0.573	18	0.0142	0.776
13	0.0113	-0.202	10	0.0151	1.079
15	0.0113	-0.202	4	0.0155	1.214
16	0.0114	-0.169	6	0.0194	1.875
9	0.0116	-0.101	5	0.0207	2.269
3	0.0119	0.000			

13

#### トリクロロエチレン 試料2のZスコア

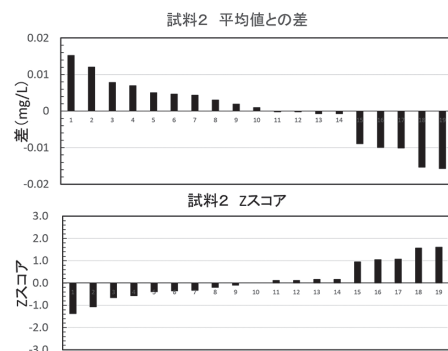
番号	試料2(mg/L)	Zスコア	番号	試料2(mg/L)	Zスコア
19	0.0400	-1.378	1	0.0555	0.116
17	0.0432	-1.070	7	0.0555	0.116
14	0.0474	-0.665	5	0.0560	0.164
8	0.0483	-0.578	11	0.0560	0.164
15	0.0502	-0.395	18	0.0642	0.954
9	0.0506	-0.357	6	0.0652	1.050
12	0.0509	-0.328	3	0.0654	1.070
2	0.0522	-0.202	10	0.0706	1.571
13	0.0533	-0.096	4	0.0710	1.609
16	0.0543	0.000			

14



注: この番号は機関番号ではない、以降図同様。

15



16

15

16



### Zスコアの統計

	トリクロロエチレン	
	試料1	試料2
$ z  \leq 2$ 満足な値	18 (94.7%)	19 (100.0%)
$2 <  z  < 3$ 疑わしい値	1 (5.2%)	0 (0.0%)
$3 \leq  z $ 不満足な値	0 (0.0%)	0 (0.0%)

・均等にばらつき、 $Q_3-Q_1$ が大きかった分、Zスコアの結果は良好だった。

17

1 7

### 6. 統計(3)ユーデンプロット

試験所間のZスコア $Z_B$ 、試験所内Zスコア $Z_W$ を求める。  
試料1と2で大小の違いがあるため試料1を30/7L評価した。

$$\begin{aligned} \bullet A &= (A_{\text{試料1の30/7}} + A_{\text{試料2}}) / \sqrt{2} \\ \bullet B &= (B_{\text{試料1の30/7}} - B_{\text{試料2}}) / \sqrt{2} \end{aligned}$$

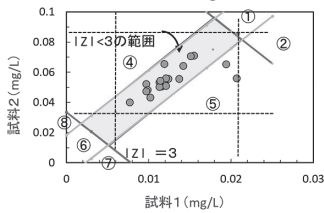
これについて

- ①分析値を最小値から最大値へと昇順に並べる。
- ②四分位数( $Q_1, Q_2, Q_3, \dots$ )を求める。
- ③前式によりZスコアを求める。 $Z_B$ :試験所間  $Z_W$ :試験所内
- ④報告値:試料1をxに、試料2をyにプロットし、 $Z:3$ および $-3$ のラインをひく。⇒ユーデンプロット

18

1 8

### ユーデンプロット ③



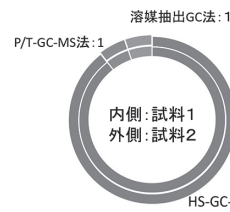
各試験所の報告値をプロット

区画	評価
①	大きい方の偏りがあるがばらつきは小さい
②	大きい方に偏りがあり、ばらつきも大きい
③	大きい方に偏りがあり、ばらつきも大きい
④	偏りはないがばらつきは大きい
⑤	偏りはないがばらつきは大きい
⑥	小さい方に偏りがあるがばらつきは小さい
⑦	小さい方に偏りがあり、ばらつきも大きい
⑧	小さい方に偏りがあり、ばらつきも大きい

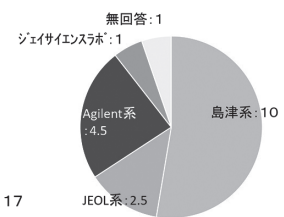
19

1 9

### (4) 分析方法



### (5) 分析機器、メーカー



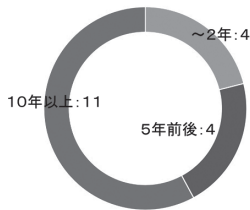
- ・ほとんどがHS-GC-MS法であった。
- ・機器メーカーは、島津製作所が多く、次いでAgilent系であった。

20

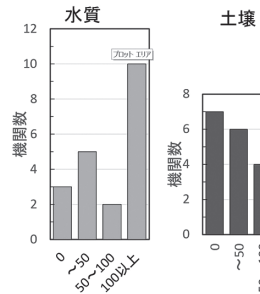
2 0

### (6) 昨年1年間のTCE分析検体数

### (7) 分析者の経験年数



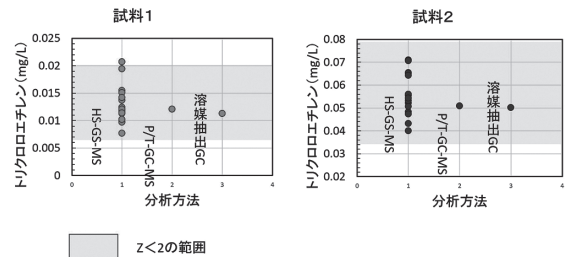
- ・分析者は、ベテランの方が多かった。
- ・水質の検体数の多い機関が多く参加した。



21

2 1

### 7. 考察・評価 (1) 分析方法と分析値との関係性

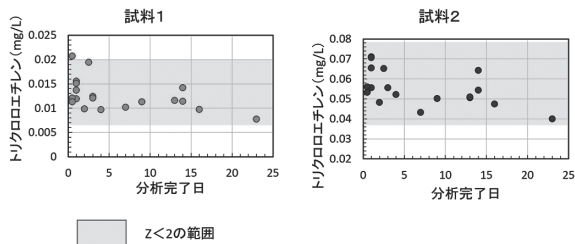


・分析方法による違いはないと判断できる。

22

2 2

### 7. 考察・評価 (2) 分析完了までの時間と分析値との関係性



23

2 3

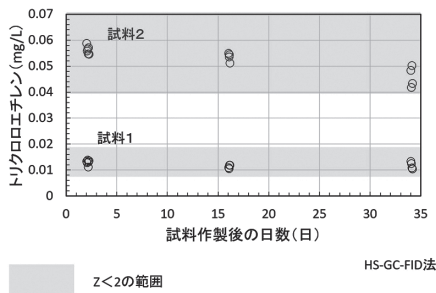
### 7. 考察・評価

- ・試料の作製において、工夫をし、濃度10%内の試験試料を提供した。
- ・妨害成分はなく、ばらつきはあったが、Zスコアは、2試料とも良かった。
- ・VOCにおいてはできるだけすみやかに分析ください。
- ・共同実験の対象外ですが、サンプリング、運搬・保管方法も重要です。
- ・分析方法は、ほとんどがHS-GS-MS法であった。
- ・幹事機関による経時変化では、高濃度の試料2に減少傾向があった。

24

2 4

## 8. 幹事機関による試料のばらつきと経時変化



25

## 9. アンケート

### ○分析時の感想

- ・標準および試料の分取・希釈などの温度をどうすればよいのか少々疑問。
- ・VOC分析の経験が少なく、測定条件検討が不十分であったか。
- ・試料2は、普通のサンプルでは測定しない濃度域にあり、他の機関がどのように測定したのか気になった。
- ・普段よりもさらに手順を一つ一つよく確認しながら測定した(緊張感があった)。
- ・環境基準値と比較すると、設定濃度が高すぎると感じた。
- ・試験の目的にもよると思うが、VOCの性質等も考慮し、希釈操作を行う必要のない設定濃度がクロスチェックには好ましいと思う。

26

## 9. アンケート

### ○日常のVOC分析における留意点や困っていること

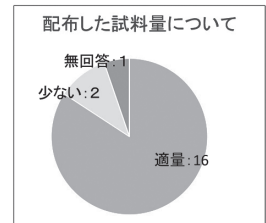
- ・クリーンルームがないので、換気などの工夫で(吸入)を防ぐしかない。
- ・検出器の感度低下、装置の経年劣化。
- ・カラムを切った時の再グルーピングが面倒。
- ・器具の洗浄(ミネラルウォーターやメタノール)、標準・サンプル試料の開封時間に特に留意している。
- ・測定時に内部標準が安定しないことがあり、測定のやり直しが多く困っている。
- ・分析室内で様々な溶媒を取り扱っているので、サンプルにコンタミがおこらないよう注意している。
- ・試料採取から分析開始までの時間を、可能な限り早く行えるよう留意している。
- ・室内のジクロロメタン汚染。
- ・検知管以外の簡易な分析方法(がほしい)。

27

## 9. アンケート

### ○今後のクロスチェックで対象としたい項目

- ・陰イオン
- ・TOC
- ・1,4-ジオキサン
- ・CODMn
- ・ヘキサン抽出物質
- ・土壌溶出量試験(項目は問わず)
- ・F



28

## 10. まとめ

千環協2021年第42回共同実験(クロスチェック)  
水中のトリクロロエチレン 2水準

- ・当協会初めてのVOC項目を実施した。
- ・水道水に対象物質を加えたのみの特段問題のない試験であった。
- ・変動係数 15%、25%とばらついたが、
- ・その分、Zスコアはほぼ満足した。
- ・高濃度試料の希釈方法を各機関、適切な方法をとられたい。(高濃度汚染試料もあると思うので)

29

2 9

千葉県環境計量協会 2021年第42回共同実験(クロスチェック)結果一覧

事業所 No.	試料1	平均値からの差	差の二乗	Zスコア	
Q2	1	0.0137	-0.0011	1.18E-06	0.6070
	2	0.00969	0.0029	8.61E-06	-0.7453
	3	0.0119	0.0007	5.26E-07	0.0000
	4	0.0155	-0.0029	8.27E-06	1.2141
	5	0.0207	-0.0081	6.52E-05	2.2696
	6	0.0194	-0.0068	4.59E-05	1.8751
	7	0.0124	0.0002	5.06E-08	0.1686
	8	0.00987	0.0028	7.59E-06	-0.6846
	9	0.0116	0.0010	1.05E-06	-0.1012
	10	0.0151	-0.0025	6.13E-06	1.0792
	11	0.0121	0.0005	2.76E-07	0.0674
	12	0.0121	0.0005	2.76E-07	0.0674
	13	0.0113	0.0013	1.76E-06	-0.2023
	14	0.00971	0.0029	8.5E-06	-0.7386
	15	0.0113	0.0013	1.76E-06	-0.2023
	16	0.0114	0.0012	1.5E-06	-0.1686
Q1	17	0.0102	0.0024	5.88E-06	-0.5733
Q3	18	0.0142	-0.0016	2.48E-06	0.7757
	19	0.00771	0.0049	2.42E-05	-1.4131

事業所 No.	試料2	平均値からの差	差の二乗	Zスコア	
	1	0.0555	-0.0002	6.1E-08	0.1156
	2	0.0522	0.0031	9.32E-06	-0.2024
	3	0.0654	-0.0101	0.000103	1.0696
	4	0.071	-0.0157	0.000248	1.6092
	5	0.056	-0.0007	5.58E-07	0.1638
	6	0.0652	-0.0099	9.89E-05	1.0503
	7	0.0555	-0.0002	6.1E-08	0.1156
	8	0.0483	0.0070	4.83E-05	-0.5781
	9	0.0506	0.0047	2.17E-05	-0.3565
	10	0.0706	-0.0153	0.000236	1.5706
	11	0.056	-0.0007	5.58E-07	0.1638
	12	0.0509	0.0044	1.89E-05	-0.3278
	13	0.0533	0.0020	3.81E-06	-0.0964
	14	0.0474	0.0079	6.17E-05	-0.6649
Q1	15	0.0502	0.0051	2.55E-05	-0.3951
Q2	16	0.0543	0.0010	9.08E-07	0.0000
	17	0.0432	0.0121	0.000145	-1.0696
Q3	18	0.0642	-0.0089	8E-05	0.9539
	19	0.04	0.0153	0.000233	-1.3779

事業所 No.	30/7(試料1)+試料2	ZBスコア	
Q1	1	0.11422	0.4762
	2	0.09373	-0.4060
	3	0.11640	0.5702
	4	0.13743	1.4758
	5	0.14472	1.7895
	6	0.14835	1.9458
	7	0.10865	0.2362
	8	0.09060	-0.5407
	9	0.10032	-0.1224
	10	0.13532	1.3847
	11	0.10786	0.2024
	12	0.10276	-0.0172
	13	0.10173	-0.0615
	14	0.08902	-0.6090
	15	0.09863	-0.1950
Q2	16	0.10316	0.0000
	17	0.08692	-0.6994
Q3	18	0.12506	0.9430
	19	0.07305	-1.2967

事業所 No.	30/7(試料1)-試料2	ZWSスコア	
	1	0.00322	1.5517
	2	-0.01067	-1.3768
	3	-0.01440	-2.1629
	4	-0.00457	-0.0900
	5	0.03272	7.7731
	6	0.01795	4.6580
	7	-0.00235	0.3767
	8	-0.00600	-0.3916
	9	-0.00088	0.6870
Q1	10	-0.00588	-0.3672
Q2	11	-0.00414	0.0001
	12	0.00096	1.0756
	13	-0.00487	-0.1536
	14	-0.00578	-0.3465
	15	-0.00177	0.5002
	16	-0.00544	-0.2741
Q3	17	0.00052	0.9821
	18	-0.00334	0.1690
	19	-0.00695	-0.5936

## 2021 年度 千環協 実務者技術フォーラム 挨拶

千葉県環境計量協会会長 福田 茂晴

千葉県環境計量協会会長の福田です。年末に向けてお忙しいところ、実務者技術フォーラムにご参加いただきありがとうございます。

現時点では新型コロナウイルス感染症は収束状況にあります。12月になるとワクチンの効果が薄れ、年末の飲食の機会が増えることから、新型コロナウイルスの感染者が再拡大し、感染の第6波が来ると予測される報道がありますので引き続き感染症対策を徹底していただきたいと思います。

昨年度に引き続き今年度も千環協の行事はほとんど実施できていない状況ですが、現在新型コロナウイルスの感染者が大幅に減少していますので、本日の実務者技術フォーラムは会場開催と Zoom によるオンライン開催をハイブリッドで開催することにしました。

本日のフォーラムでは、水中のトリクロロエチレンの共同実験結果につきまして報告していただき、その後各班に分かれて共同実験に関する意見交換、基準値強化される六価クロム分析への対応、その他、分析・計量に関する課題について活発な討論をお願いします。

短い時間ではありますが、本日参加されました皆様の業務の参考になれば幸いです。

本日はよろしく願いいたします。

以 上



共同実験結果報告と実務者技術フォーラム  
前方に Zoom 参加者のスクリーン



閉会挨拶：野口 康成 副会長  
太平洋コンサルタント株式会社