

平成24年度 東京都水道水質外部精度管理調査結果について

—シアン及び1,2-ジクロロエチレン—

小杉 有希^a, 木下 輝昭^a, 栃本 博^a, 小西 浩之^a, 富士栄 聡子^a
鈴木 俊也^a, 保坂 三継^a, 中江 大^b

東京都では、「東京都水道水質管理計画」に基づき、東京都健康安全研究センターが中心となり、水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた水道水質検査機関を対象とした外部精度管理を実施している。本稿においては、平成24年度に実施したシアン（シアン化物イオン及び塩化シアン）と1,2-ジクロロエチレン（シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン）に関する外部精度管理の概要を報告する。シアンでは、参加34機関のうち2機関が判定基準外となった。この内1機関が判定基準外となった原因は不適切な検量線であったが、他の1機関の原因は不明であった。原因が判明した機関に対して提案した改善策は、適切な濃度範囲の検量線の使用であった。一方、1,2-ジクロロエチレンでは、参加37機関のうち2機関が判定基準外となった。これら2機関が判定基準外となった原因は、検査結果の転記ミス、チェック体制の不備、機器の不具合による分析精度の低下であった。これらに対して提案した改善策は、チェック体制の改善、機器の安定性確認の徹底、定期的なメンテナンス、SOPを遵守した適正な検査であった。

キーワード：外部精度管理，水道水，シアン化物イオン，塩化シアン，シス-1,2-ジクロロエチレン，トランス-1,2-ジクロロエチレン

はじめに

東京都では、「東京都水道水質管理計画」¹⁾に基づき、東京都健康安全研究センター（以下当センターと略す）が中心となって、水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた水道水質検査機関（以下、検査機関と略す）を対象とした外部精度管理を実施している。これは、対象となる検査機関が同一の統一試料を分析し、それらのデータから分析実施上の問題点やデータのばらつき程度など、分析結果の正確さに関する実態を把握、解析し、それに基づいて各検査機関が分析技術の改善を図ることにより、検査機関の水質検査の信頼性を一層高めることを目的としている。

本稿は、平成24年度に実施したシアン（シアン化物イオン及び塩化シアン）と1,2-ジクロロエチレン（シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン）に関する外部精度管理の概要を報告する。

調査方法

1. 参加機関

平成24年度の外部精度管理には、東京都内の水道事業者4機関及び都内を営業区域とする厚生労働大臣登録検査機関34機関の合計38機関が参加した。

2. 実施項目

平成24年度の外部精度管理は、シアン及び1,2-ジクロロエチレンについて実施した。なお、1,2-ジクロロエチレン

については、異性体（シス及びトランス）ごとに評価を行った。

3. 実施日程

平成24年度の外部精度管理は、以下の日程で実施した。

試料配付：平成24年9月24日（参加機関到着日）

報告書等の提出期限：平成24年10月15日必着

講評会：平成25年3月13日

4. 配付試料の調製

配付試料の調製は、試薬メーカーに依頼し、平成23年9月19日及び20日に以下のように調製した。

1) シアン

公定法に従い、リン酸水素ナトリウム及びリン酸（共に特級、関東化学）を用いてリン酸緩衝液（1 mol/L）を作成し、シアン化物イオン標準液（10 mg/L、林純薬）及びクロラミンT（特級、関東化学）を用いて塩化シアン標準液を作成し、超純水にリン酸緩衝液と塩化シアン標準液を添加して配付試料を調整し、100 mLのポリエチレン瓶に分注した。添加物の最終目標濃度は、シアンとして0.003 mg/Lとした。

2) 1,2-ジクロロエチレン

超純水にシス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン（共に1 mg/mL メタノール溶液、東京化

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

成)を添加して10℃以下に冷却しながら調製し、500 mLのガラス瓶に分注した。添加物の最終目標濃度は、シス-1,2-ジクロロエチレンについて0.008 mg/L、トランス-1,2-ジクロロエチレンについて0.005 mg/Lとした。

5. 配付試料の均一性及び濃度の経時変化

以下の検討における分析は、6.3)の方法に従い、以下に示す件数について実施した。

1) 配付試料の均一性

作成したシアン及び1,2-ジクロロエチレンの試料からランダムに10本を抜き取り、1本ごとに2回ずつ測定して平均値を算出し、その標準偏差Ssを算出し、Ssと検査機関間標準偏差 σR の0.3倍を比較して、

$$Ss \leq 0.3\sigma R$$

を満たせば配付試料の濃度が均一であると判断した²⁾。

2) 配付試料濃度の経時変化

冷蔵保存しているシアン及び1,2-ジクロロエチレンの残りの配付試料を、試料配付日(0日目)からシアンは7日後、1,2-ジクロロエチレンは8日後までに4回、1本ずつ抜き取り、1本ごとに5回ずつ測定し、経時変化の有無を判断するために、試料配付日の濃度を対照とするDunnettの検定^{3,4)}を行った。

6. 実施方法

1) 試料の配付

試料は、各検査機関に宛に、冷蔵便・検査機関到着9月24日指定で郵送した。

2) 分析開始日

分析開始日は、9月24日とした。

3) 分析方法

水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法⁵⁾(以下、公定法と略す)に従い、シアンは公定法別表第12に定めるイオンクロマトグラフポストカラム吸光光度法を、1,2-ジクロロエチレンは公定法別表第14に定めるパージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析計による一斉分析法又は別表第15に定めるヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析計による一斉分析法を、それぞれ用いて測定することとした。測定は、日常業務における当該分析項目の担当者が行うものとし、配付試料から5回分の検体を分取し、それぞれについて分析を行い、5回の分析値を全て報告することとした。

4) 報告書等の提出

5回の分析値、測定条件、検量線、分析チャート、検査機関の水質検査実施作業書及び作業書に準じた操作手順を示したフローシート、本分析に係る作業記録、分析結果の計算過程を記載したメモの提出を求めた。

5) データ解析及び評価方法

データ処理と評価は、厚生労働省の水道水質検査外部精度管理⁶⁾を参考に行った。具体的には、各機関の5回測定の平均値(検査機関内平均値)を用いてGrubbsの棄却検定

⁷⁾を行い、棄却率1%に入る検査機関の値を外した後、データの第1四分位数、第2四分位数(中央値)及び第3四分位数の算出を行なった後、全機関の報告値についてzスコア⁸⁻¹¹⁾及び検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値の割合(単位は%,以下誤差率と略す)の計算を行った。各項目の検査機関内の平均値及び変動係数が以下の判定基準①から③のいずれかに当てはまる場合は、当該項目において判定基準外とし、原因究明及び改善報告書の提出を求めることとした。

①検査機関内平均値が $|z| \geq 3$ で、かつ、誤差率がシアンは $\pm 10\%$ を、1,2-ジクロロエチレンは $\pm 20\%$ を、それぞれ超えること($|z|$ はzスコアの絶対値)。

②検査機関内変動係数がシアンは10%を、1,2-ジクロロエチレンは20%を、それぞれ超えること。

③添加していない化合物を基準値の1/10以上検出した場合

結果及び考察

1. 配付試料の結果

1) 配付試料の均一性

5.1)によって得られた標準偏差Ss、検査機関間標準偏差 σR 、及び σR の0.3倍(0.3 σR)の値は、表1に示す。配付試料間のばらつきについては、0.3 σR とSsを比較したところ、全項目でSsの方が小さいため、無かったものと判断した。

2) 配付試料濃度の経時変化

5.2)によって測定された経時変化は、図1に示す。経時変化については、試料配付日の濃度を対照とするDunnett検定の結果、全項目で有意差が認められなかった($p < 0.05$)ため、無かったものと判断した。

表1. 配付試料の均一性

| | シアン及び その化合物 mg/L | シス-1,2- ジクロロエチレン mg/L | トランス-1,2- ジクロロエチレン mg/L |
|----------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| σR | 0.00047 | 0.00048 | 0.00036 |
| 0.3 σR | 0.00014 | 0.00014 | 0.00011 |
| Ss | 0.00007 | 0.00007 | 0.00004 |

Ss: 2回測定値の平均値(n=10)の標準偏差

σR : 検査機関間標準偏差, 1,2-ジクロロエチレンはPT法での測定値。

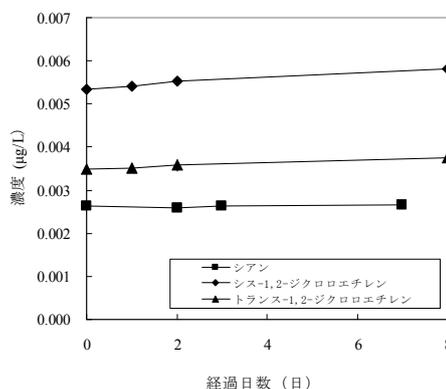


図1. 配付試料濃度の経時変化

2. 精度管理結果

解析結果の概要は表2に、各検査機関のzスコア、誤差率

及び変動係数は表3に、zスコアのヒストグラムは図2に、

各検査機関の結果は図3に、それぞれ示す。

表2. 解析結果の概要

| 項目 | シアン | シス- | トランス- |
|---------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| | | 1,2-ジクロロエチレン | 1,2-ジクロロエチレン |
| 検査機関数 | 34機関 | 37機関 | 37機関 |
| 棄却検定後の機関数 | 34機関 | 36機関 | 37機関 |
| 最大値 | 0.00401 mg/L | 0.00728 mg/L (0.0162 mg/L)* | 0.00471 mg/L |
| 最小値 | 0.00142 mg/L | 0.00501 mg/L | 0.00300 mg/L |
| 中央値 | 0.00247 mg/L | 0.00587 mg/L | 0.00384 mg/L |
| 平均値 | 0.00249 mg/L | 0.00590 mg/L | 0.00387 mg/L |
| 標準偏差 | 0.00047 mg/L | 0.00048 mg/L | 0.00036 mg/L |
| 機関間変動係数 | 19.0% | 8.1% | 9.3% |
| zスコアの±3の濃度範囲 | 0.00153~0.00341 | 0.00476~0.00697 | 0.00299~0.00469 |
| 中央値の±10%又は±20%の濃度範囲 | 0.00222~0.00272 | 0.00469~0.00704 | 0.00308~0.00461 |
| zスコアの範囲 | -3.34~4.92 | -2.33~28.1 | -2.98~3.07 |
| 誤差率の範囲 (%) | -42.3~62.4 | -14.6~176.6 | -22.0~22.6 |
| 機関内変動係数 最大値 | 4.2% | 144.9% | 9.80% |
| 判定基準外の機関数① | 2機関 | 2機関 | 1機関 |
| 判定基準外の機関数② | 0機関 | 1機関 | 0機関 |
| 水質基準値 | 0.01 mg/L シス体及びトランス体の合計で0.04 mg/L | | |

*: 棄却検定前, 誤差率: 検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値の割合

判定基準①: 検査機関内平均値が|z|≥3, かつ誤差率がシアンは±10%, 1,2-ジクロロエチレンは±20%を超えること (|z|はzスコアの絶対値).

判定基準②: 検査機関内変動係数がシアンは10%, 1,2-ジクロロエチレンは20%を超えること.

表3. 各検査機関のzスコア, 中央値に対する誤差率及び検査機関内変動係数

| 検査機関 番号 | シアン | | | シス-1,2-ジクロロエチレン | | | トランス-1,2-ジクロロエチレン | | |
|------------|-------|--------|---------|-----------------|--------|---------|-------------------|--------|---------|
| | zスコア | 誤差率(%) | 変動係数(%) | zスコア | 誤差率(%) | 変動係数(%) | zスコア | 誤差率(%) | 変動係数(%) |
| 1 | -0.27 | -3.4 | 0.8 | -0.40 | -2.5 | 0.6 | -0.61 | -4.5 | 1.1 |
| 2 | -1.35 | -17.1 | 2.7 | 0.69 | 4.3 | 1.0 | 0.25 | 1.9 | 0.6 |
| 3 | -0.32 | -4.0 | 0.6 | -0.21 | -1.3 | 3.2 | -0.27 | -2.0 | 4.9 |
| 4 | 2.77 | 35.1 | 1.8 | -1.86 | -11.7 | 0.5 | -1.42 | -10.5 | 0.7 |
| 5 | -0.09 | -1.1 | 2.4 | -0.62 | -3.9 | 0.3 | -0.49 | -3.6 | 1.3 |
| 6 | 2.11 | 26.8 | 1.8 | 28.09 | 176.6 | 144.9 | 0.01 | 0.1 | 2.7 |
| 7 | 0.74 | 9.4 | 1.8 | 1.18 | 7.4 | 1.4 | 2.90 | 21.3 | 0.4 |
| 8 | -1.72 | -21.8 | 0.7 | -0.84 | -5.3 | 1.3 | -0.72 | -5.3 | 1.0 |
| 9 | -1.24 | -15.7 | 3.2 | 0.29 | 1.8 | 1.2 | 0.09 | 0.7 | 1.3 |
| 10 | -0.33 | -4.2 | 1.8 | 0.08 | 0.5 | 0.6 | -0.11 | -0.8 | 1.8 |
| 11 | 2.48 | 31.5 | 1.5 | -0.68 | -4.2 | 0.8 | -0.27 | -2.0 | 1.2 |
| 12 | - | - | - | 3.11 | 19.6 | 3.9 | 1.28 | 9.4 | 5.0 |
| 13 | - | - | - | 0.12 | 0.7 | 1.9 | 0.00 | 0.0 | 2.3 |
| 14 | -1.45 | -18.3 | 1.3 | -2.33 | -14.6 | 3.6 | -2.98 | -22.0 | 3.5 |
| 15 | -0.65 | -8.3 | 1.1 | -0.51 | -3.2 | 1.3 | -0.54 | -4.0 | 1.9 |
| 16 | -0.14 | -1.7 | 0.7 | 0.61 | 3.8 | 2.6 | 0.93 | 6.9 | 3.5 |
| 17 | -2.14 | -27.1 | 0.0 | -0.08 | -0.5 | 1.9 | 0.73 | 5.4 | 1.0 |
| 18 | -1.54 | -19.6 | 1.3 | -0.84 | -5.3 | 0.7 | -0.97 | -7.2 | 0.3 |
| 19 | 0.14 | 1.7 | 4.2 | -0.77 | -4.8 | 1.9 | -0.56 | -4.1 | 2.2 |
| 20 | - | - | - | 2.12 | 13.3 | 0.9 | 2.53 | 18.6 | 0.9 |
| 21 | 0.50 | 6.4 | 3.3 | -0.49 | -3.1 | 0.5 | -0.93 | -6.9 | 0.5 |
| 22 | 0.74 | 9.4 | 1.9 | -1.77 | -11.1 | 1.5 | -1.89 | -13.9 | 3.1 |
| 23 | -0.39 | -4.9 | 1.7 | 1.04 | 6.6 | 2.3 | 1.69 | 12.4 | 2.8 |
| 24 | -0.76 | -9.7 | 1.1 | -2.22 | -13.9 | 2.7 | -0.20 | -1.5 | 3.9 |
| 25 | 0.09 | 1.1 | 1.3 | -0.95 | -5.9 | 0.3 | -1.05 | -7.8 | 0.6 |
| 26 | 0.29 | 3.7 | 0.5 | 0.88 | 5.5 | 1.9 | 1.33 | 9.8 | 2.5 |
| 27 | 0.81 | 10.3 | 1.0 | 0.62 | 3.9 | 1.0 | 0.63 | 4.6 | 1.1 |
| 28 | - | - | - | -0.14 | -0.9 | 2.9 | -1.96 | -14.4 | 9.8 |
| 29 | -0.54 | -6.8 | 2.7 | 1.35 | 8.5 | 1.5 | 0.05 | 0.4 | 2.1 |
| 30 | -3.34 | -42.3 | 1.1 | 3.83 | 24.0 | 1.4 | 3.07 | 22.6 | 2.0 |
| 31 | 0.67 | 8.5 | 0.5 | 0.56 | 3.5 | 3.7 | 0.54 | 4.0 | 6.2 |
| 32 | 0.11 | 1.3 | 2.5 | -0.49 | -3.1 | 0.5 | -0.83 | -6.1 | 0.5 |
| 33 | 4.92 | 62.4 | 1.3 | 0.17 | 1.1 | 1.2 | -0.06 | -0.4 | 2.4 |
| 34 | 0.58 | 7.4 | 2.3 | 0.28 | 1.8 | 1.5 | 0.56 | 4.1 | 1.7 |
| 35 | 1.04 | 13.2 | 0.5 | -0.40 | -2.5 | 1.9 | 0.85 | 6.2 | 2.9 |
| 36 | -0.42 | -5.4 | 1.5 | - | - | - | - | - | - |
| 38 | 0.78 | 9.8 | 1.2 | 0.78 | 4.9 | 1.5 | 0.81 | 6.0 | 0.4 |
| 39 | 0.68 | 8.6 | 0.5 | 1.02 | 6.4 | 1.1 | 0.58 | 4.3 | 1.3 |

1) シアン

(1) 解析結果

参加機関数は 34 機関で、これらの機関の測定値について統計処理を行った。各機関からの報告濃度範囲は、0.00142~0.00401 mg/L であった。中央値は 0.00247 mg/L、中央値±10%の濃度範囲は 0.00222~0.00272 mg/L、 z スコア=±3 の濃度範囲は 0.00153~0.00341 mg/L であり、 z スコア=±3 の濃度範囲は中央値±10%の濃度範囲より広がった。各機関の z スコアの範囲は-3.34~+4.92、誤差率の範囲は-42.3~+62.4%であった。機関内変動係数は最大で 4.2%だったものの、機関間変動係数は 19.0%で機関間にばらつきが見られた。

(2) 判定基準外の検査機関

判定基準外の機関は、2 機関 (No.30, 33) で、いずれも z スコア及び誤差率が判定基準外であった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容

検査機関 No.30 が判定基準外となった原因は、機関間中央値が 0.00247 mg/L であるのに対し、当該機関の平均値が 0.00142 mg/L と約半分であったことから、標準液の調製もしくは配付試料の希釈に問題があったことであると想定される。しかし今回の分析では当該機関が配付試料の希釈をしていないため、原因は標準液の調製過程でのミスにあるものと疑われた。しかし、原因究明の再レポートを確認したところ、当該機関における標準液の調製においては、問題が見当たらなかった。また、標準作業書についても適切であり、原因を特定することは、出来なかった。なお、精度管理用試料を当センターで再度調製し、当該機関と当センターで分析したところ、2 機関の誤差率は 10%以内であり、大きな差はなかった。

検査機関 No.33 が判定基準外となった原因は、検量線作成時における不適切な標準液濃度設定にあった。当該機関が設定していた各標準液の濃度は 0.001, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1 mg/L であり、水質基準が 0.01 mg/L のシアンを測定するためには広すぎる範囲だったため、定量値に大きな誤差を生じることとなったものと考えられる。それゆえ、検量線は、配付試料の値が検量線の中央付近に来るように適切な範囲で設定するよう指導した。また、標準液の高濃度側 (0.06, 0.1 mg/L) ではピークを過少に積分していたため、検量線の傾きが小さくなり、相対的にサンプルの測定値が高くなってしまった可能性も併せて指摘した。

2) 1,2-ジクロロエチレン

(1) 解析結果

参加機関数は37機関であり、これらの機関の測定値について統計処理を行った。

シス-1,2-ジクロロエチレンの報告濃度範囲は0.00501~0.0162 mg/Lで、Grubbsの棄却検定では1機関が棄却され、棄却検定後の濃度範囲は0.00501~0.00728 mg/Lであった。中央値は0.00587 mg/L、中央値±20%の濃度範囲は0.00469~0.00704 mg/L、 z スコア=±3の濃度範囲は0.00476~0.00697 mg/Lであり、中央値±20%の範囲は z スコア=±

3の濃度範囲よりわずかに広がった。各機関の z スコアの範囲は-2.33~+28.1、中央値に対する誤差率の範囲は-14.6~+176.6%であった。機関内変動係数の最大値は 144.9%であるが、これは棄却された機関の値であるため、これを除くと3.9%であった。また、棄却された機関の値を除く機関間変動係数は、8.1%であった。

トランス-1,2-ジクロロエチレンの報告濃度範囲は、0.00300~0.00471 mg/L であった。中央値は 0.00384 mg/L、中央値±20%の濃度範囲は 0.00308~0.00461 mg/L、 z スコア=±3 の濃度範囲は 0.00299~0.00469 mg/L であり、 z スコア=±3 の濃度範囲と中央値±20%の範囲はほとんど変わらなかった。各機関の z スコアの範囲は-2.98~+3.07、中央値に対する誤差率の範囲は-22.0~+22.6%であった。機関内変動係数の最大値は 9.8%、機関間変動係数は 9.3%であった。

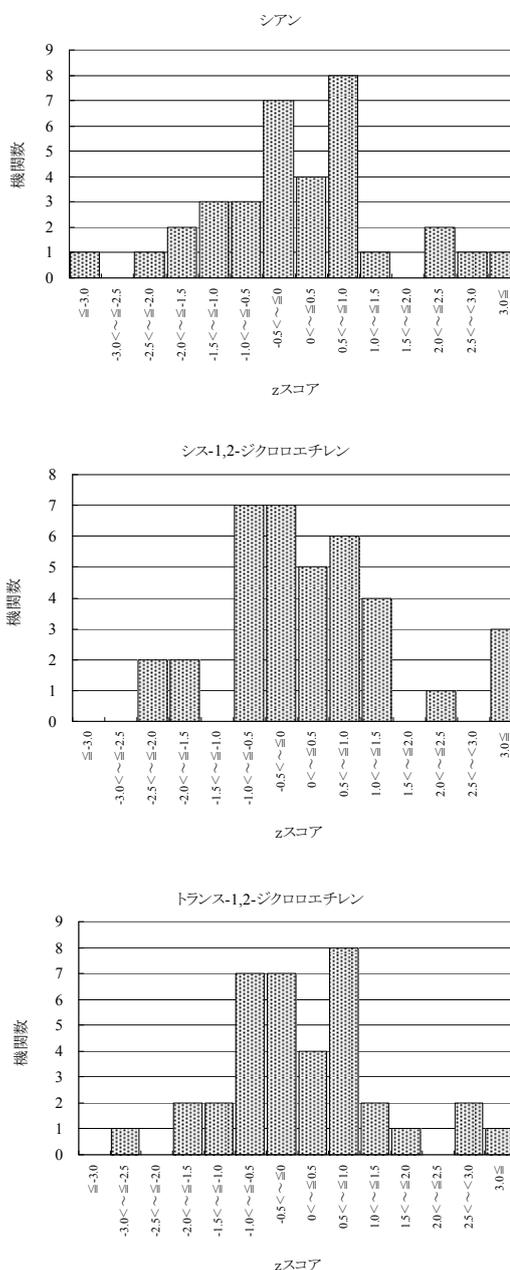
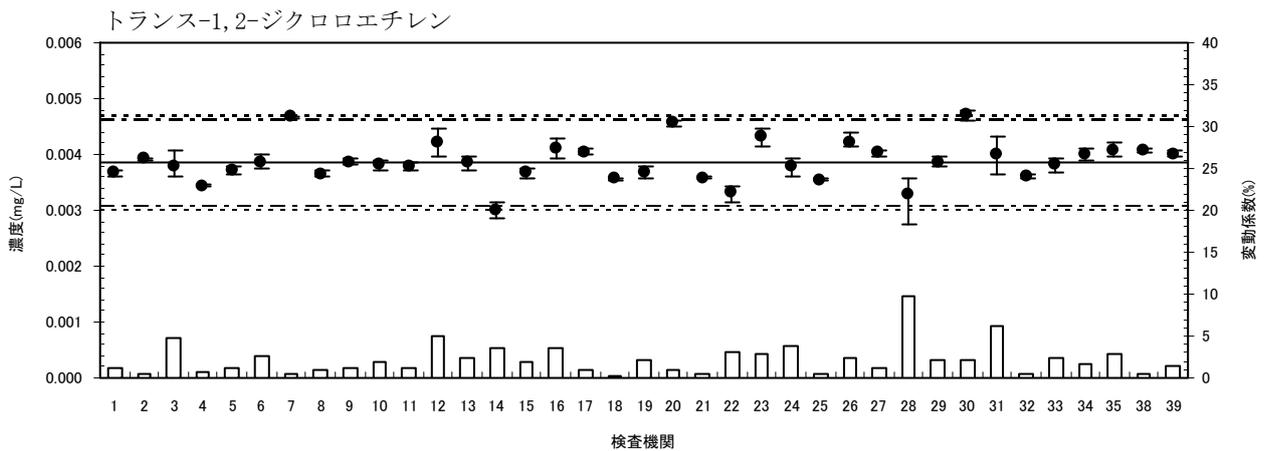
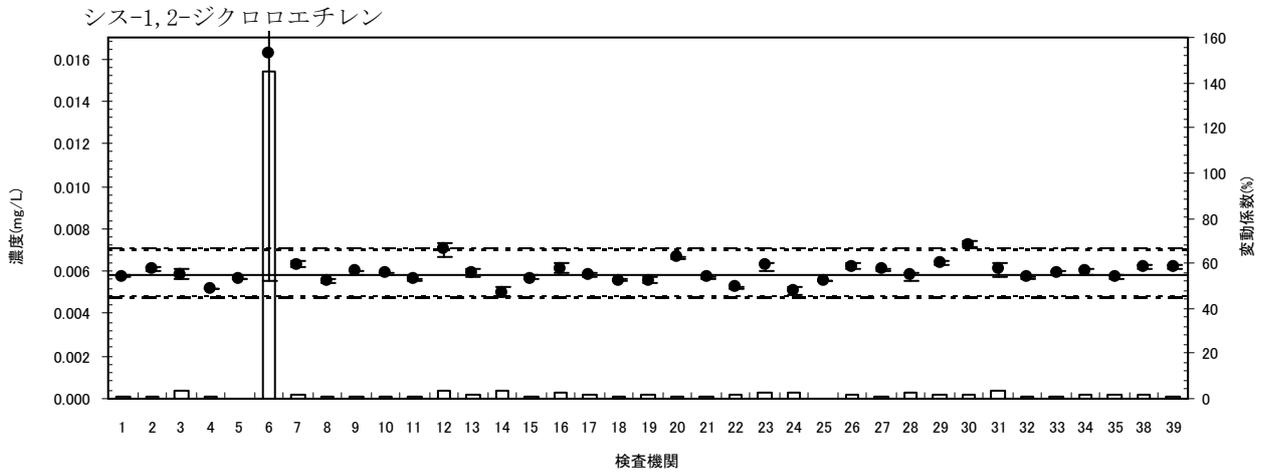
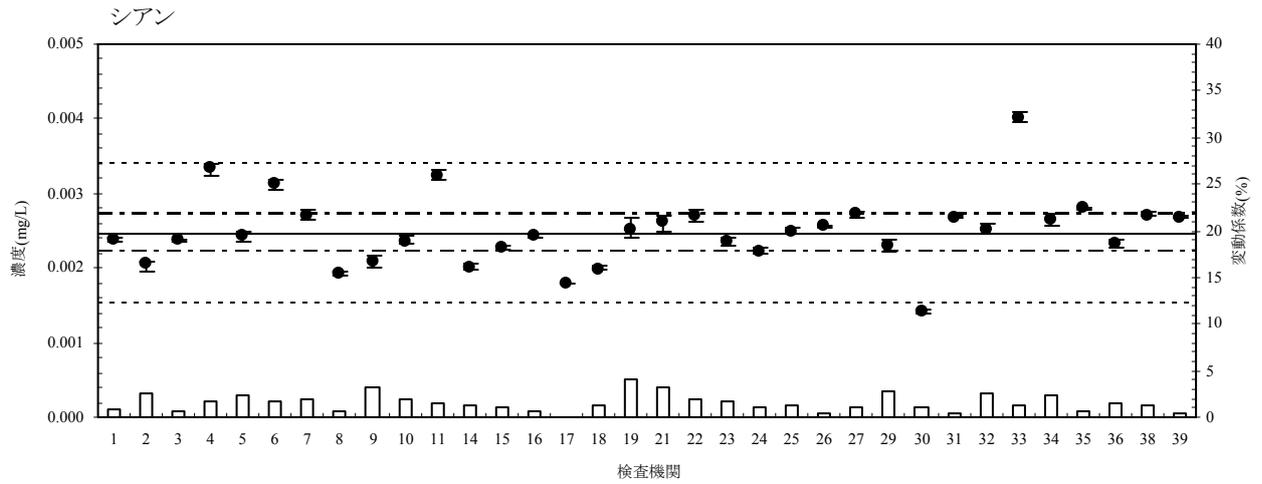


図2. z スコアのヒストグラム



● : 各検査機関平均値±標準偏差, 実線 : 中央値, 一点鎖線 : 中央値±10% (上図) 中央値±20% (中・下図), 破線 : $|z|=3$ となる値, 棒グラフ : 変動係数

図3. 参加機関の測定値及び変動係数

(2) 判定基準外の検査機関

判定基準外の機関は2機関あり、この内1機関 (No.6) はシス-1,2-ジクロロエチレンのみが該当し、他の1機関 (No.30) はシス及びトランス-1,2-ジクロロエチレンの双方が該当した。No.6の機関はzスコア及び誤差率、検査機関内変動係数共に判定基準外であり、No.30はzスコア及び誤差率が判定基準外であった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容

検査機関 No.6 が判定基準外となったのは、5回分の測定値のうち1回分だけ実際より10倍高い濃度を記載したためであった。この原因は機関における記入ミスとチェック体制の不備であるが、原因究明及び改善策のレポートにおいても再び平均値の記入に誤りがみられ、チェック体制が改善されていなかった。当センターからは、報告書に測定値を記入後、計測値との読みあわせを2人以上で行う、平均値や標準偏差を計算して数値に異常が無いかどうかを確認する、といった確実に転記ミスに気付くようなチェック体制に改善するよう指導した。

検査機関 No.30 については、判定基準外となった原因が機器の不具合による分析精度の低下が考えられたので、今後、日常点検において安定性の確認を徹底するとともに、定期的なメンテナンスを行うことが必要であることを指摘した。さらに、提出資料を確認したところ、標準作業書 (SOP) と報告書では標準液の調製濃度が異なっており、当該機関は SOP を遵守していなかった可能性が推察された。当センターからは、SOP を遵守した適正な検査を行えるよう SOP を見直すよう指導した。

ま と め

平成24年度は、シアン及び1,2-ジクロロエチレンについて外部精度管理を実施した。各項目の測定値の評価は、厚生労働省の精度管理調査に準じて、Grubbsの棄却検定後、zスコア及び中央値の誤差率等で行った。結果は、以下のとおりであった。

1) シアンについては、参加34機関のうち、2機関が判定基準外の検査機関となった。検査機関内変動係数は、4.2%と良好であった。検査機関間変動係数は、19.0%とばらつきが見られた。

2) シアンが判定基準外となった2検査機関のうち、1機関について判明した原因は、検量線設定濃度の不適切さにあった。その改善策は、適切な濃度範囲の検量線の使

用であった。なお、他の1機関については、原因を特定できなかった。

3) 1,2-ジクロロエチレンについては、参加37機関のうち、2機関が判定基準外の検査機関となった。検査機関内変動係数は、シス体で3.9% (棄却値を除く)、トランス体で9.8%であった。また、検査機関間変動係数は、シス体で8.1% (棄却値を除く)、トランス体で9.3%であった。

4) 1,2-ジクロロエチレンが判定基準外となった原因は、検査結果の転記ミス及びチェック体制の不備、機器の不具合による分析精度の低下にあった。転記ミスについては、チェック体制を改善することが必要である。機器精度低下については、分析前の日常点検において安定性の確認を徹底するとともに、定期的なメンテナンスを行って改善すべきである。また、標準作業書 (SOP) と報告書で記載内容が異なるといった例があり、SOP に遵守した適正な検査を行っていく必要がある。

文 献

- 1) 東京都水道水質管理計画, 平成22年3月23日改正.
- 2) ISO/IECガイド43-1 (JISQ00430-1) 付属書A「技能試験プログラムにおける安定性試験・均質性試験手順書」
- 3) Dunnett C. W.: J. of the American Statistical Association, **50** (272), 1096-1121, 1955.
- 4) Dunnett C. W.: Biometrics, **20** (3), 482-491, 1964.
- 5) 厚生労働省告示第261号, 平成15年7月22日.
- 6) 厚生労働省健康局水道水質管理室: 平成23年度水道水質検査の精度管理に関する調査結果
http://www.nihs.go.jp/dec/water_h25/_src/sc217/H23report.pdf (2013年7月19日現在, なお, 本URLは変更または抹消の可能性がある).
- 7) JIS Z 8402-2, 測定方法及び測定結果の精確さ (真度及び精度) 一第2部: 標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的な方法, 7-27, 1999, 日本規格協会, 東京.
- 8) JIS Q 0043-1, 試験所間比較による技能試験 第1部: 技能試験スキームの開発及び運営, 12-15, 1998, 日本規格協会, 東京.
- 9) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27** (2), 51-56, 2000.
- 10) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27** (3), 42-44, 2000.
- 11) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27** (5), 56-60, 2000.

External Quality Control Program on Drinking Water Analysis in 2012: Cyanide and 1,2-Dichloroethylene

Yuki KOSUGI^a, Teruaki KIINOSHITA^a, Hiroshi TOCHIMOTO^a, Hiroyuki KONISHI^a,
Satoko FUJIE^a, Toshinari SUZUKI^a, Mitsugu HOSAKA^a, and Dai NAKAE^a

Since 2003, the Tokyo Metropolitan Government has conducted an external quality control program for laboratories that examine drinking water in order to evaluate and improve their analytical performance.

In 2012, we selected cyanide (cyanide ion and cyanogen chloride), and 1,2-dichloroethylene (*cis*-1,2-dichloroethylene and *trans*-1,2-dichloroethylene) as targets. A total of 38 laboratories participated in this program.

We found that cyanide analyses in 2 laboratories showed poor accuracy both had absolute values of the z-scores of greater than 3 and error rates of more than 10% for the median. In the case of one of these laboratories, the cause was the use of inappropriate calibration curves; we could not elucidate the cause of failure in the other laboratory. To the former, we proposed to improving their work by using calibration curves in appropriate range.

Two laboratories were shown to have poor accuracy in 1,2-dichloroethylene analyses; both had absolute values of the z-scores of greater than 3 and error rates of more than 20% for the median. Furthermore, the coefficient of variation exceeded 20% in one such laboratory. The causes of these poor analyses were found to be test result transcription errors, a check system deficiency, and a decrease in analysis precision due to the equipment error in the analytical instrument. We proposed to improvements in their check system, confirming the stability of the analytical instruments, conducting periodical maintenance of the instruments, and performing appropriate analyses in accordance with standard operation procedures.

Keywords: external quality control program, the drinking water, cyanide ion, cyanogen chloride, 1,2-dichloroethylene

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan