

東京都における水道水質検査の外部精度管理調査結果（令和元年度及び令和2年度）

栗田 翔^a, 木下 輝昭^a, 小杉 有希^a, 立石 恭也^a, 飯田 春香^a, 中嶋 順一^a, 守安 貴子^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、都内の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。本稿では、令和元年度に実施した塩素酸及びホルムアルデヒドと、令和2年度に実施した亜硝酸態窒素、塩化物イオン及びクロロホルムに関する外部精度管理の結果を報告する。参加した検査機関数は、塩素酸39機関、ホルムアルデヒド35機関、亜硝酸態窒素及び塩化物イオン36機関、クロロホルム34機関であった。いずれの実施項目も、8割以上の検査機関が評価基準を満足していた。一方で、Grubbs棄却検定（危険率1%）により、塩素酸、ホルムアルデヒド及び亜硝酸態窒素でそれぞれ1機関が棄却された。その原因は、報告書及び計算書への入力ミス等であった。また、評価基準を満たさなかった検査機関数は、塩素酸6機関、ホルムアルデヒド4機関、亜硝酸態窒素2機関、クロロホルム1機関であった。その原因は、分離カラムの劣化によるピーク形状の異常、検量線用標準液の調製における不具合、器具や溶媒等の汚染、ピークの不適切な積分等であった。国が定めた検査方法（告示法）に基づく検査の実施状況において、いずれの実施項目にも、告示法に準拠していない検査機関が見られた。

キーワード：外部精度管理、水道水、塩素酸、ホルムアルデヒド、亜硝酸態窒素、塩化物イオン、クロロホルム、告示法

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。本外部精度管理の目的は、精度管理用試料を検査機関に配付し、各検査機関における分析結果のバラツキの程度と正確さに関する実態を把握し、分析実施上の問題点等について改善を図ることにより、検査機関における水質検査の信頼性を一層高めることである。

本稿は、令和元年度に実施した塩素酸及びホルムアル

デヒドと、令和2年度に実施した亜硝酸態窒素、塩化物イオン及びクロロホルムに関する外部精度管理の調査結果を報告する。

実験方法

1. 実施概要

令和元年度及び令和2年度に実施した外部精度管理の概要を表1に示す。実施項目は、令和元年度は塩素酸及びホルムアルデヒド、令和2年度は亜硝酸態窒素と塩化物イオン及びクロロホルムとした。検査機関の対象は、東京都内の水道事業者及び都内を営業区域とする厚生労働大臣登録検査機関とした。各試料について、参加検査機関への到着日を試料配付日とし、配付試料の経時変化

表 1. 令和元年度及び令和2年度の実施概要

実施年度		令和元年度		令和2年度	
実施項目		塩素酸	ホルムアルデヒド	(1)亜硝酸態窒素 及び(2)塩化物イオン	クロロホルム
参加検査機関数		39	35	36	34
実施日程	試料調製	令和元年9月25日及び26日		令和2年9月23日及び24日	
	試料配付*	令和元年9月30日午前		令和2年9月28日午前	
	報告書等の 提出期限	令和元年10月25日		令和2年10月23日	
	講習会	令和2年3月4日		令和3年3月4日（書面開催）	
配付試料の調製	添加を行う水	水道水約20 L**	市販ミネラルウォーター 約100 L	水道水約20 L**	市販ミネラルウォーター 約100 L***
	標準液濃度	1,000 mg/L	1,000 mg/L	各 1,000 mg/L	1,000 mg/L
	標準液添加量 （ブランク水採取後）	4 mL	6 mL	(1) 200 µL (2) 400 µL	1 mL
	調製目標濃度	0.22 mg/L****	0.06 mg/L	(1) 0.01 mg/L (2) 20 mg/L****	0.01 mg/L
	配付容器	100 mLポリ瓶容器	500 mL褐色ガラス瓶	100 mLポリ瓶容器	500 mL褐色ガラス瓶
	検査方法 （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）	別表第十六の二 <最終改正 平成30年3月28日 厚生労働省告示第138号>	別表第十九、 別表第十九の二 又は別表第十九の三 <最終改正 平成30年3月28日 厚生労働省告示第138号>	(1) 別表第十三 (2) 別表第十三 又は別表第二十一 <最終改正 令和2年3月25日 厚生労働省告示第95号>	別表第十四 又は別表第十五 <最終改正 令和2年3月25日 厚生労働省告示第95号>

*：参加機関への到着日。 **：エチレンジアミン溶液50 mg/mLを20 mL添加したもの。 ***：I+10塩酸を加え、pHを約2に調整したもの。
****：添加を行う水（水道水）に実施項目の当該物質を含んでいることから、測定値は調製目標濃度とは異なる。

^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

を求める際の0日目とした。また、配付試料の調製は、試薬メーカーに委託し、用いた試薬は、標準液を除いて特級とした。

2. 配付試料の均質性及び濃度の経時変化

調製した配付試料のばらつきを把握するため、以下の検討を行った。なお、各項目の検査方法は、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（平成15年7月22日付厚生労働省告示第261号）²⁾（以下告示法と略す）の別表に定められていることから、これに従って分析を行った。

1) 配付試料の均質性

各項目について、調製した配付試料90本の中から、約10本ごとに計10本を抜き取り、当センターにて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）を算出した。配付試料が均質であることを確認するために、Ssと全検査機関における標準偏差（検査機関間標準偏差） σ_R の0.3倍を比較した³⁾。

2) 配付試料濃度の経時変化

告示法では、試料を速やかに試験できない場合、冷暗所に保存し、塩素酸、亜硝酸態窒素及び塩化物イオンは2週間以内、ホルムアルデヒドは72時間以内、クロロホルムは24時間以内に試験することとしている。そこで、冷暗所に保存している各項目の配付試料について、表2の経過日数ごとに1本ずつ抜き取り、それぞれ5回ずつ測定した。得られたデータから経時変化の有無を判断するために、各項目の0日目の濃度を対照として、告示法に定める検査開始期限における濃度とのDunnett検定^{3,4)}を行った。

表2. 経時変化の確認を行った経過日数

実施項目	経過日数（日）								告示法に定める検査開始期限
	0	1	2	3	7	8	14	15	
塩素酸	○	○			○			○	2週間
ホルムアルデヒド	○	○	○	○					72時間
亜硝酸態窒素及び塩化物イオン	○	○				○	○		2週間
クロロホルム	○	○	○	○					24時間

○：配付試料の抜き取り及び測定を行った日

網掛け：経時変化の確認としてDunnett検定に用いた経過日数

3. 精度管理の実施方法

1) 検査方法

各実施項目における検査方法は、表1に示すとおりである。分析は、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回分の検体を採取し、それぞれの検体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。

2) 報告書等の提出

各検査機関における5回の分析値及び測定条件を記載した報告書、検量線、分析チャート、検査機関の標準作業書（以下SOPと略す）、SOP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等の写しの提出を求めた。

3) データ解析及び評価方法

データ解析と評価は、以下のとおりに行った。

(1) 各検査機関の5回の平均値（検査機関内平均値）を用いてGrubbs棄却検定⁵⁾を行い、危険率1%に入る検査機関の値を除外した。

(2) (1) の処理をしたデータを用いて、第1四分位数、第2四分位数（中央値）及び第3四分位数を算出し、各検査機関の報告値についてzスコア⁶⁻⁹⁾及び全検査機関の中央値に対する各検査機関内平均値の割合（%）（以下誤差率と略す）の計算を行った。

(3) 各検査機関の報告値から算出した検査機関内平均値及び標準偏差を用いて、各検査機関における変動係数（検査機関内変動係数）の計算を行った。

評価基準は以下の①から③とし、各実施項目において、評価基準のいずれかを満たさなかった検査機関には、原因究明及び改善報告書の提出を求めた。

① 検査機関のzスコアが $|z| < 3$ 若しくは誤差率が $\pm 10\%$ 以内（無機物）又は $\pm 20\%$ 以内（有機物）であること。

② 検査機関内変動係数が、10%以下（無機物）又は20%以下（有機物）であること。

③ 添加していない化合物が不検出であること。

4) 告示法に基づく検査の実施状況

本精度管理に参加した検査機関において、水質検査が告示法に基づいて実施されているか否かを判断できる事項を報告書等の内容から抜き出して、整理した。

結果及び考察

1. 配付試料の調査結果

1) 配付試料の均質性

実験方法2. 1)によって得られた標準偏差Ss、検査機関間標準偏差 σ_R 及び σ_R の0.3倍（ $0.3\sigma_R$ ）の値を表3に示す。Ss $\leq 0.3\sigma_R$ を満たせば、配付試料の濃度が均質であると判断できることから³⁾、Ssと $0.3\sigma_R$ を比較したところ、いずれの項目もSs $\leq 0.3\sigma_R$ を満たしていたため、配付試料は均質であったと判断した。

表3. 配付試料の均質性

標準偏差（Ss） 検査機関間標準偏差（ σ_R ）	試料				
	塩素酸	ホルムアルデヒド	亜硝酸態窒素	塩化物イオン	クロロホルム
σ_R	0.013	0.0065	0.0010	0.851	0.00086
$0.3\sigma_R$	0.004	0.0020	0.0003	0.255	0.000258
Ss	0.002	0.0002	0.0003	0.104	0.000066
Ss $\leq 0.3\sigma_R$ *	○	○	○	○	○

*：Ss $\leq 0.3\sigma_R$ を満たした場合は○、満たさなかった場合は×として判定。

2) 配付試料の濃度の経時変化

実験方法2. 2) によって測定された経時変化を図1に示す。全ての項目において、経時変化による誤差は±5%以内であった。各実施項目について、0日目の濃度を対照として、告示法に定める検査開始期限における濃度とのDunnett検定の結果、いずれの項目も $p < 0.05$ となり、有意差が認められなかった。このことから、時間経過による濃度の変化は無かったものと判断した。

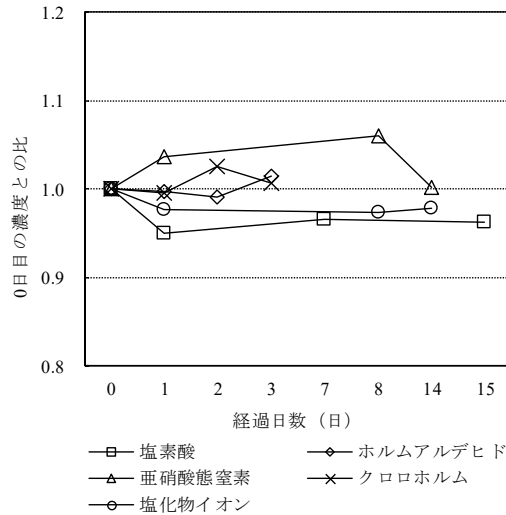


図 1. 配付試料の経時変化

2. 精度管理の実施結果

実験方法3. 3) によって得られた精度管理の実施結果の概要を表4に、zスコアのヒストグラムを図2に、各検査機関の平均値及び変動係数を図3にそれぞれ示す。なお、表4の各実施項目において、評価基準②及び③を満たさなかった検査機関はなかった。

1) 塩素酸

(1) 解析結果 参加検査機関数は39機関で、Grubbsの棄却検定により1機関が棄却された。棄却された検査機

関を除いて再び統計処理を行ったところ、中央値は0.249 mg/Lであり、平均値は0.247 mg/Lであった。また、検査機関内変動係数の最大値は2.8%であり、検査機関間の変動係数は5.4%であった。

(2) 評価基準を満たさなかった検査機関 Grubbs棄却検定により1機関 (No.11) が棄却され、6機関 (No.9, No.22, No.24, No.25, No.28及びNo.37) は、zスコアが $|z| \geq 3$ 、かつ、誤差率が±10%を超えたことにより評価基準①を満たさなかった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容 検査機関No.11がGrubbs 棄却検定で棄却された原因は、他の精度管理が3件同時に進行したことで検査員が混乱し、試料の希釈倍率における計算を誤ったためであった。改善策は、複数の精度管理を同時期に実施する場合、精度管理毎に担当者を決めること、進捗状況を野帳にまとめ、都度上司に報告すること及びこれらの改善策を検査員に周知徹底することであった。検査機関No.9が評価基準を満たさなかった原因は、クロマトグラムにおけるベースラインの影響で塩素酸の測定誤差が大きくなったためであった。告示法では、溶離液について「測定対象成分が分離できるもの」と定められていることから、改善策は、溶離液をベースラインの影響を受けない組成に変更することであった。検査機関No.22及びNo.25 が評価基準を満たさなかった原因は、分離カラムの劣化に伴う他のピークとの分離不良により、塩素酸の面積値が低く算出されたためであった。改善策は、カラムの定期的な交換、測定データのダブルチェック及び精度不良に関する情報の共有であった。検査機関No.24が評価基準を満たさなかった原因は、標準液の調製ミスであった。改善策は、他の検査員が調製した標準液も併せて測定し、各濃度点の誤差率を確認することであった。検査機関No.28が評価基準を満たさなかった原因は、ろ過処理におけるろ過器具への吸着であった。改善策は、ろ過器具を変更することであ

表 4. 解析結果の概要

実施年度		令和元年度		令和2年度	
実施項目		塩素酸	ホルムアルデヒド	亜硝酸態窒素	塩化物イオン
参加検査機関数		39	35	36	34
棄却検定後の検査機関数		38	34	35	34
最大値 (棄却検定前)		0.281 mg/L	0.0748 mg/L (0.123 mg/L)	0.0149 mg/L (0.126 mg/L)	42.4 mg/L
最小値 (棄却検定前)		0.214 mg/L (0.121 mg/L)	0.0430 mg/L	0.00979 mg/L	37.6 mg/L
検査機関内 平均値*	検査機関間中央値	0.249 mg/L	0.0602 mg/L	0.0119 mg/L	39.5 mg/L
	平均値	0.247 mg/L	0.0602 mg/L	0.0119 mg/L	39.6 mg/L
	標準偏差	0.013 mg/L	0.0065 mg/L	0.0010 mg/L	0.9 mg/L
	検査機関間変動係数	5.4 %	10.8 %	8.8 %	2.2 %
	zスコア ≥ 3 の範囲 (mg/L)	0.230 ~ 0.268	0.0509 ~ 0.0694	0.00966 ~ 0.0141	38.2 ~ 40.8
	中央値の±10%又は±20%の範囲 (mg/L)	0.224 ~ 0.274	0.0481 ~ 0.0722	0.0107 ~ 0.0130	35.6 ~ 43.5
	zスコアの範囲	-5.62 ~ 4.99	-5.55 ~ 4.73	-2.82 ~ 4.14	-4.45 ~ 6.62
	誤差率**の範囲(%)	-14.3 ~ 12.7	-28.5 ~ 24.3	-17.5 ~ 25.6	-4.9 ~ 7.3
	検査機関内変動係数 最大値	2.8 %	4.1 %	5.0 %	4.8 %
	Grubbs棄却検定により棄却された検査機関数	1	1	1	0
	評価基準①***を満たさなかった検査機関数	6	4	2	1
	水質基準値	0.6 mg/L	0.08 mg/L	0.04 mg/L	200 mg/L

*: 平均値, 中央値, 標準偏差及び変動係数は、棄却データを除く。 **: 検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値の割合

***: zスコアが $|z| < 3$ 又は誤差率が±10%以内 (無機物) 若しくは±20%以内 (有機物) であること。

った。検査機関No.37が評価基準を満たさなかった原因は、臭化物イオンを臨時的に標準液へ添加して分析したことにより、塩素酸標準液の面積値に正の誤差を与えたためであった。改善策は、他成分の定量に影響がある場合は、標準液に臭化物イオンを添加しないことであった。

2) ホルムアルデヒド

(1) 解析結果 参加検査機関数は35機関で、Grubbsの棄却検定により1機関が棄却された。棄却された検査機関を除いて再び統計処理を行ったところ、中央値及び平均値はともに0.0602 mg/Lであった。また、検査機関内変動係数の最大値は4.1%であり、検査機関間の変動係数は10.8%であった。

(2) 評価基準を満たさなかった検査機関 Grubbs棄却検定により1機関（No.11）が棄却され、4機関（No.6, No.10, No.23及びNo.29）は、zスコアが $|z| \geq 3$ 、かつ、誤差率が $\pm 20\%$ を超えたことにより評価基準①を満たさなかった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容 検査機関No.11がGrubbs 棄却検定で棄却された原因は、報告書及び計算書への入力ミスであった。改善策は、報告書をまとめる際には精度管理に携わった検査員全員でチェックし、経過を都度上司に報告すること及びこれらの改善策を検査員に周知徹底することであった。検査機関No.6, No.10及びNo.29が評価基準を満たさなかった原因は、分析に使用した器具や溶媒、作業場所の室内空気など、試験操作及び試験環境における汚染であった。改善策は、器具を使用直前に加熱処理すること、標準液調製に使用する溶媒は未開封品を使用すること、定期的な換気及び当該物質の測定等による実施室内環境の改善、SOP及び試験手順等の教育訓練の実施などであった。検査機関No.23が評価基準を満たさなかった原因は、標準液の添加量過多による検量線不良であった。改善策は、検量線作成には、有機溶媒の計量に影響が少なく、実体積を計量できるマイクロシリンジを使用することであった。

3) 亜硝酸態窒素

(1) 解析結果 参加検査機関数は36機関で、Grubbsの棄却検定により1機関が棄却された。棄却された検査機関を除いて再び統計処理を行ったところ、中央値及び平均値はともに0.0119 mg/Lであった。また、検査機関内変動係数の最大値は5.0%であり、検査機関間の変動係数は8.8%であった。

(2) 評価基準を満たさなかった検査機関 Grubbs棄却検定により1機関（No.25）が棄却され、2機関（No.18及びNo.30）は、zスコアが $|z| \geq 3$ 、かつ、誤差率が $\pm 10\%$ を超えたことにより評価基準①を満たさなかった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容 検査機関No.25がGrubbs棄却検定で棄却された原因は、桁数を誤って転記し、10倍の値で報告したためであった。改善策は、

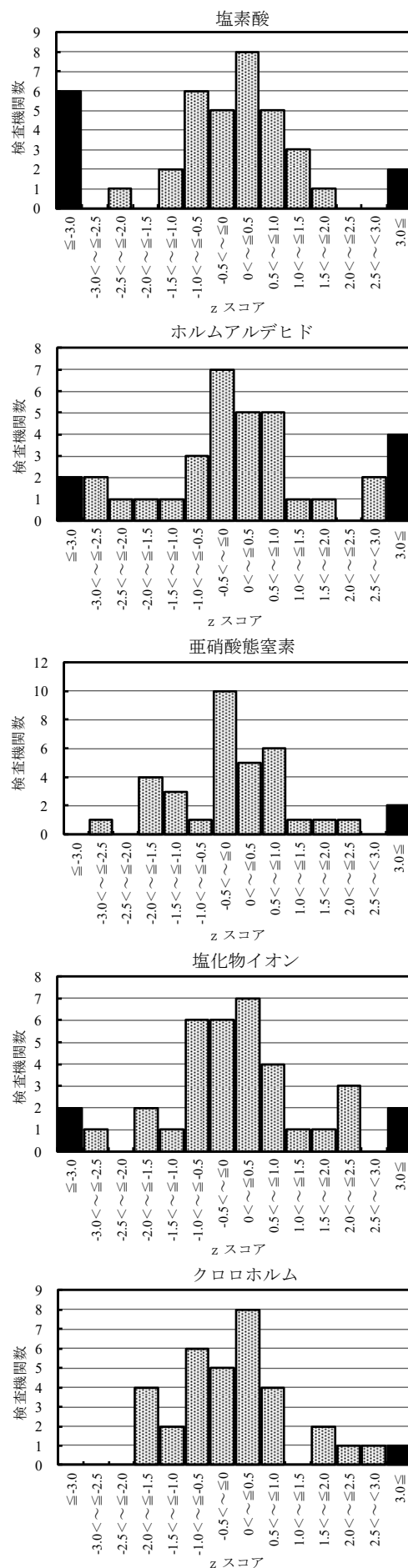
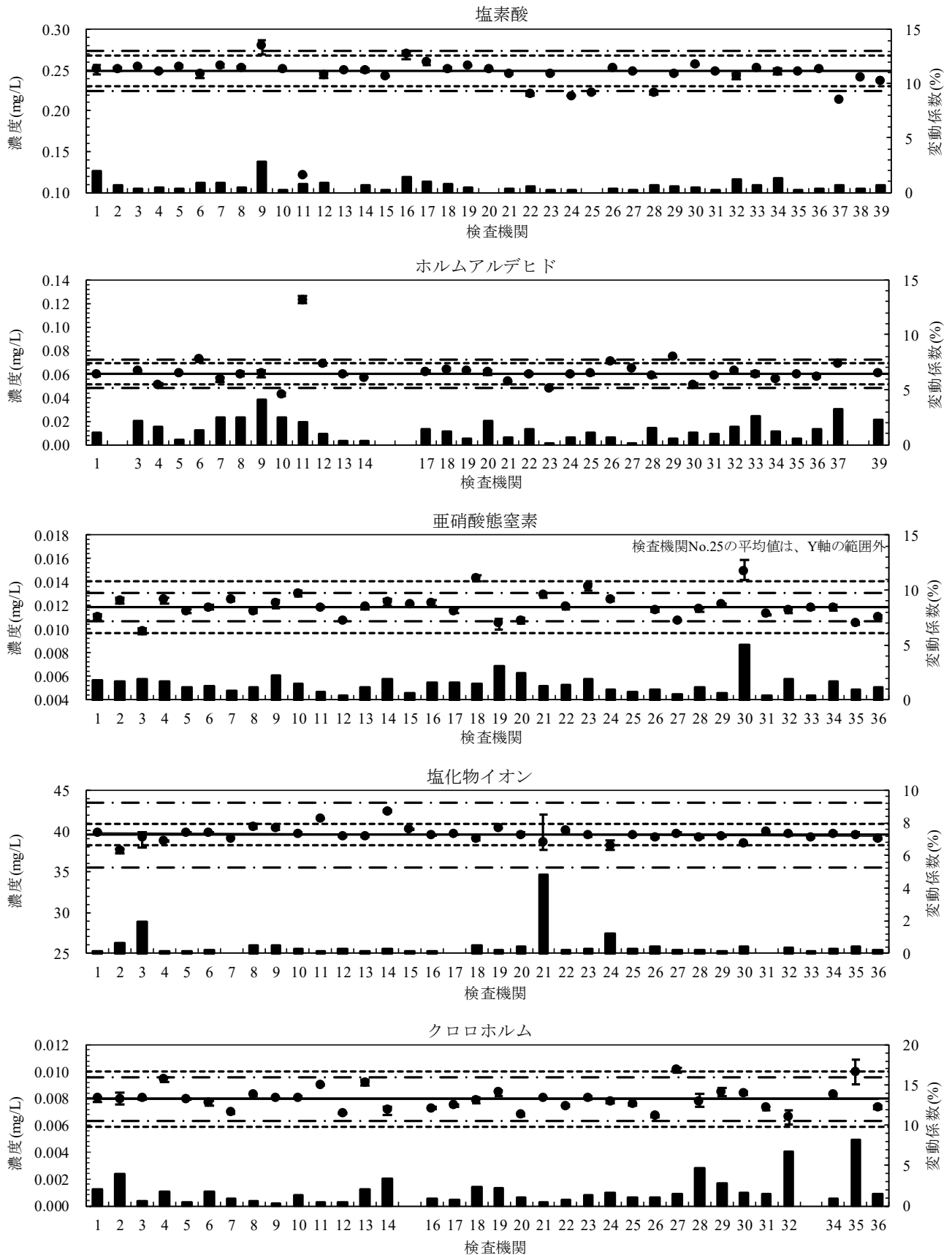


図 2. z スコアのヒストグラム



Excelにおけるコピー機能を使用して数値の誤入力をなくし、最終的な報告値についてもクロスチェックを行うことであった。

検査機関No.18が評価基準を満たさなかった原因は、ピークの積分方法について、検量線用標準液と試料とで相違が見られたためであった。改善策は、データ解析を行う際には、同一の波形処理条件を用い、ピークの波形処理結果を確認することであった。検査機関No.30が評価基準を満たさなかった原因は、分析カラムの長時間使用による劣化により、低濃度標準液（0.004 mg/L）のピーク感度が低下していたため、検量線にずれが生じ、正しい値が得られないことであった。改善策は、各濃度におけるピーク形状及び面積値の確認を徹底し、疑義がある場合は、標準液の確認や機器点検等を行い、再点検を実施することであった。

4) 塩化物イオン

(1) 解析結果 参加検査機関数は36機関で、各検査機関の検査機関内平均値を用いて統計処理を行ったところ、中央値は39.5 mg/Lであり、平均値は39.6 mg/Lであった。また、検査機関内変動係数の最大値は4.8%であり、検査機関間の変動係数は2.2%であった。

(2) 評価基準を満たさなかった検査機関 Grubbsの棄却検定により棄却された検査機関はなかった。また、全参加検査機関が評価基準を満たしており、良好な結果であった。

5) クロロホルム

(1) 解析結果 参加検査機関数は34機関で、各検査機関の検査機関内平均値を用いて統計処理を行ったところ、中央値及び平均値はともに0.00795 mg/Lであった。また、検査機関内変動係数の最大値は8.2%であり、検査機関間の変動係数は10.8%であった。

(2) 評価基準を満たさなかった検査機関 検査機関No.27は、 z スコアが $|z| \geq 3$ 、かつ、誤差率が $\pm 20\%$ を超えたことにより評価基準①を満たさなかった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容 検査機関No.27が評価基準を満たさなかった原因は、検量線を作成するための試料と配付試料とで内部標準物質の添加方法が異なっていたためであった。改善策は、検量線を作成するための試料も告示法に定められている自動添加装置を用いて測定試料と同様に内部標準物質を添加することであった。

3. 告示法に基づく検査の実施状況

実験方法3. 4) に基づき、参加検査機関の検査の実施状況を整理した結果を以下に示す。

1) 塩素酸における試験の実施状況

告示法では、試験開始までの日数は、2週間以内とし、検量線範囲は、1.2 mg/Lを上限として4段階以上に調製した標準液を用いることとしているが、全参加検査機関がこれらを満たしていた。一方で、ろ過処理を実施しな

った検査機関が3機関あり、標準液の調製を試験操作開始日より前に実施していた検査機関、空試験を実施しなかった検査機関及びブランク値を検量線に含めた検査機関がそれぞれ1機関あった。

2) ホルムアルデヒドにおける試験の実施状況

告示法では、試験開始までの日数は、72時間以内としているが、2機関が72時間を超過していた。検量線範囲は、0.1 mg/Lを上限として4段階以上に調製した標準液を用いることとしているが、3機関がこの上限を超過していた。また、標準液の調製を試験操作開始日より前に実施していた検査機関が2機関あり、ブランク値を検量線に含めた検査機関が1機関あった。なお、空試験は、全参加機関が実施していた。

3) 亜硝酸態窒素及び塩化物イオンにおける試験の実施状況

告示法では、試験開始までの日数は、2週間以内としているが、1機関が72時間を超過していた。ろ過処理は、亜硝酸態窒素及び塩化物イオンを個別に検査していた1機関が、亜硝酸態窒素を検査する際にろ過を実施していなかった。検量線範囲については、亜硝酸態窒素は0.4 mg/L、塩化物イオンは200 mg/Lをそれぞれ上限として4段階以上に調製した標準液を用いることとしているが、1機関が亜硝酸態窒素においてこの上限を超過していた。また、ブランク値を検量線に含めた検査機関が1機関あった。なお、空試験は、全参加機関が実施していた。

4) クロロホルム

告示法では、試験開始までの日数は、24時間以内としているが、5機関が24時間を超過していた。標準液の調製を試験操作開始日より前に実施していた検査機関が2機関あり、試験操作開始日より後に実施していた検査機関が1機関あった。また、ブランク値を検量線に含めた検査機関が2機関あった。なお、検量線範囲は、0.1 mg/Lを上限として4段階以上に調製した標準液を用いることと空試験については、全参加機関が実施していた。

ま と め

令和元年度は、塩素酸及びホルムアルデヒドについて、令和2年度は、亜硝酸態窒素、塩化物イオン及びクロロホルムについて、それぞれ精度管理を実施した。各項目の測定値の評価は、Grubbs棄却検定後、 z スコア、誤差率及び検査機関内変動係数で行い、結果は以下のとおりであった。

1. 塩素酸

参加した39機関について統計処理を行ったところ、1機関がGrubbsの棄却検定により棄却され、6機関が z スコアが $|z| \geq 3$ 、かつ、誤差率が $\pm 10\%$ を超えたことにより評価基準を満たさなかった。この原因の一例は、分離カラムの劣化に伴う他のピークとの分離不良により、塩素酸の面積値が低く算出されたためであった。改善策は、カ

ラムの定期的な交換, 分析精度に関する測定データチェック項目のダブルチェック及び精度不良情報の共有化であった。

2. ホルムアルデヒド

参加した35機関について統計処理を行ったところ, 1機関がGrubbsの棄却検定により棄却され, 4機関がzスコアが $|z| \geq 3$, かつ, 誤差率が $\pm 20\%$ を超えたことにより評価基準を満たさなかった。この原因の一例は, 分析に使用した器具や溶媒, 作業場所の室内空気など, 試験操作及び試験環境における汚染であった。改善策は, 器具を使用直前に加熱処理をすること, 標準液調製に使用する溶媒は未開封のものを使用することの徹底, 定期的な換気及び当該物質の測定等による試験環境の改善, SOP及び試験手順等の教育訓練の実施などであった。

3. 亜硝酸態窒素

参加した36機関について統計処理を行ったところ, 1機関がGrubbsの棄却検定により棄却され, 2機関がzスコアが $|z| \geq 3$, かつ, 誤差率が $\pm 10\%$ を超えたことにより評価基準を満たさなかった。この原因の一例は, ピークの積分方法について, 検量線用標準液と試料とで相違が見られたためであった。改善策は, データ解析を行う際には, 波形処理が同一条件であることを確認するとともに, ピークの波形処理が正しく行われていることを確認することであった。

4. 塩化物イオン

参加した36機関について統計処理を行ったところ, Grubbsの棄却検定により棄却された検査機関はなかった。また, 全参加機関が評価基準を満たしており, 良好な結果であった。

5. クロロホルム

参加した34機関について統計処理を行ったところ, 1機関がzスコアが $|z| \geq 3$, かつ, 誤差率が $\pm 20\%$ を超えたことにより評価基準を満たさなかった。この原因は, 検量線を作成するための試料と配付試料とで内部標準物質の添加方法が異なっていたためであった。改善策は, 検量線を作成するための試料も告示法に定められている自動添加装置を用いて測定試料と同様に内部標準物質を添加することであった。

告示第95号。

- 3) Dunnett, C. W.: *J. Amer. Stat. Ass.*, **50**, 1096–1121, 1955.
- 4) Dunnett, C. W.: *Biometrics*, **20**, 482–491, 1964.
- 5) JIS Z 8402-2, 測定方法及び測定結果の精確さ (真度及び精度) ー第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方法, 7-27, 1999, 日本規格協会, 東京.
- 6) JIS Q 17043, 適合性評価ー技能試験に対する一般要求事項, 2011, 日本規格協会, 東京.
- 7) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27**, 51-56, 2000.
- 8) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27**, 42-44, 2000.
- 9) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27**, 56-60, 2000.

文 献

- 1) 東京都水道水質管理計画, 平成5年12月14日, 平成22年3月23日改正.
- 2) 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, 平成15年7月22日, 厚生労働省告示第261号, 最終改正 平成30年3月28日厚生労働省告示第138号又は最終改正 令和2年3月25日厚生労働省

External Quality Control Program for Drinking Water Analysis in Tokyo from April 2019 to March 2021

Shou KURITA^a, Teruaki KINOSHITA^a, Yuki KOSUGI^a, Yukinari TATEISHI^a, Haruka IIDA^a,
Jun'ichi NAKAJIMA^a and Takako MORIYASU^a

The Tokyo Metropolitan Government has conducted an external quality control program to evaluate and improve the analytical performance of laboratories that examine drinking water. In 2020, chlorate and formaldehyde, and in 2021, nitrite, chloride ion, and chloroform were selected as quality control targets. These testing were evaluated in 39, 35, 36, 36, and 34 laboratories. The Grubbs' test rejected one laboratory for chloride, formaldehyde, and nitrite (risk rate 1%). One of the causes was mistyped digits in the test result. The number of laboratories that did not meet the evaluation standard were six, four, two, and one for chlorite, formaldehyde, nitrite, and chloroform, respectively. The rejection causes were abnormal peaks due to deterioration of a column, preparation of an unsuitable reference solution, contamination of instruments and solvents, and unsuitable integration of a peak area. In each target, some of the laboratories used an approach that differed from the official method.

Keywords: external quality control program, drinking water, chlorate, formaldehyde, nitrite, chloride ion, chloroform, official method

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