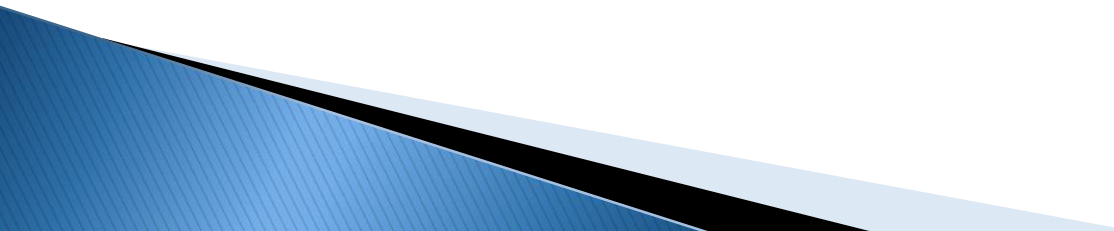


令和 2年 2月13日(木)
令和元年度 建築物飲料水水質検査業
精度管理「講評会」

令和元年度建築物飲料水 水質検査業精度管理事業 実施結果に係る講評

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
木下 輝昭

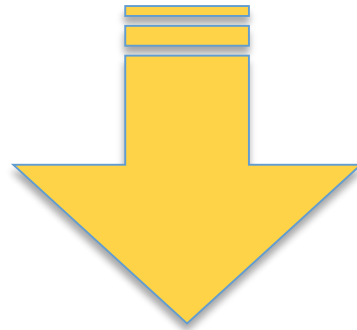
本日の内容

- 実施概要
 - 解析方法
 - 配付試料の均質性及び経時変化
 - 解析結果の概要
 - フォローアップ対象機関及び参加機関
- 

实施概要

精度管理の目的

精度管理用試料を各検査機関に配付し、
分析上の問題点やデータのバラツキの程度と正確さ
に関する実態を把握し、解析を行う



検査機関における水質検査の
分析技術の向上を図り、信頼性をより一層高める

実施要領①

- 参加機関数：19 機関
- 分析項目：銅及びその化合物
- 配付試料：水道水に硝酸を加えて、銅標準液を添加したものを使用
(3 Lのポリ瓶に充填)
- 試料配付日：令和 元年 10月 9日(水)

実施要領②

○ 試料の保存及び分析

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(告示法)を用いて、精度管理用試料から5検体分の分析を行う。

○ 精度管理報告書等の提出内容

- 精度管理報告書
- 測定の詳細
- 分析結果を得るための情報(検量線、チャート等)
- 検査機関情報
- 検査実施作業書または操作手順のフローシート等

フォローアップ実施対象となる条件

(以下の条件のいずれかに該当した場合、フォローアップを実施)

1. Grubbsの棄却検定により棄却された場合
2. 検査機関内変動係数が10%を超えた場合
3. 各検査機関のzスコアが $|z| \geq 3$ 、
かつ中央値からの誤差率が $\pm 10\%$ を超えた場合

zスコアの評価基準*

$ z \leq 2$	満足
$2 < z < 3$	疑わしい
$3 \leq z $	不満足

解析方法

統計解析について

<各検査機関における5回の分析値の平均値を使用>



- 外れ値の検定

- … Grubbs(グラブス)の棄却検定

- 検査精度の指標として

- … zスコア及び中央値との誤差率

- … 各検査機関内の変動係数

Grubbs(グラブス)の棄却検定

Grubbsの棄却検定とは……

データの中に1つだけ他の値とかけ離れている値があり、その異常値を棄却してもよいか統計学的に吟味する方法。

疑わしい値が X_n であるとき、

$$T_n = (X_n - \text{平均値}) / \text{標準偏差}^*$$

$$* \text{標準偏差} = \sqrt{\frac{(\text{各検査機関のデータと平均値との差})^2 \text{の合計}}{\text{データの個数}}}$$

T_n の値が棄却限界値以上のとき、 X_n は危険率(有意水準) α %で棄却することができる。

- 棄却限界値は、個体数と危険率に依存
- 危険率は1%水準に設定

変動係数

変動係数とは……

標準偏差を平均値で割った値のことで、平均値に対するデータとばらつきを相対的に評価する際に用いる数値。

$$C.V.(%) = \sigma / \bar{x} \times 100$$

C.V.= 変動係数

σ = 各検査機関の測定値の標準偏差

$\bar{x}$ = 各検査機関の算術平均値

zスコア

zスコアとは……

分析技能を評価する手法の一つであり、各測定値が全体の分布の中でどのような位置にあるかを相対的に示したものの。

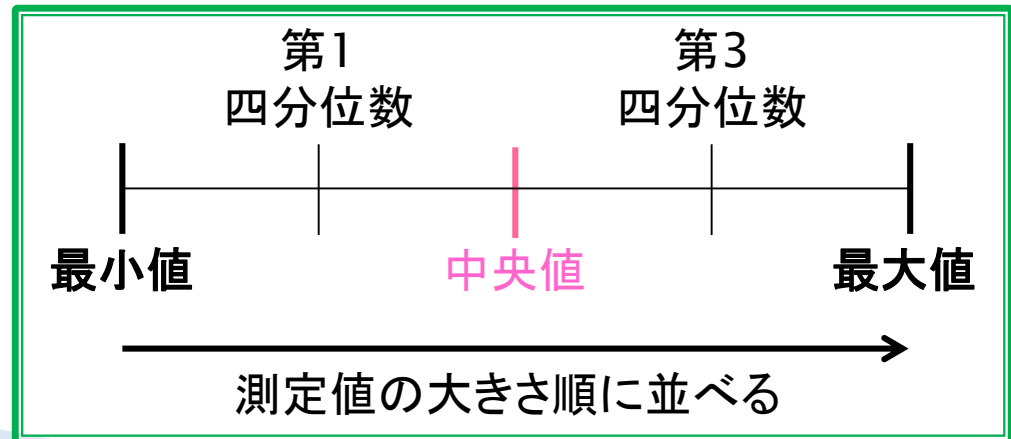
$$z = (X - \bar{X}) / s$$

X: 各検査機関の報告値の平均

$\bar{X}$: 棄却後のデータの中央値

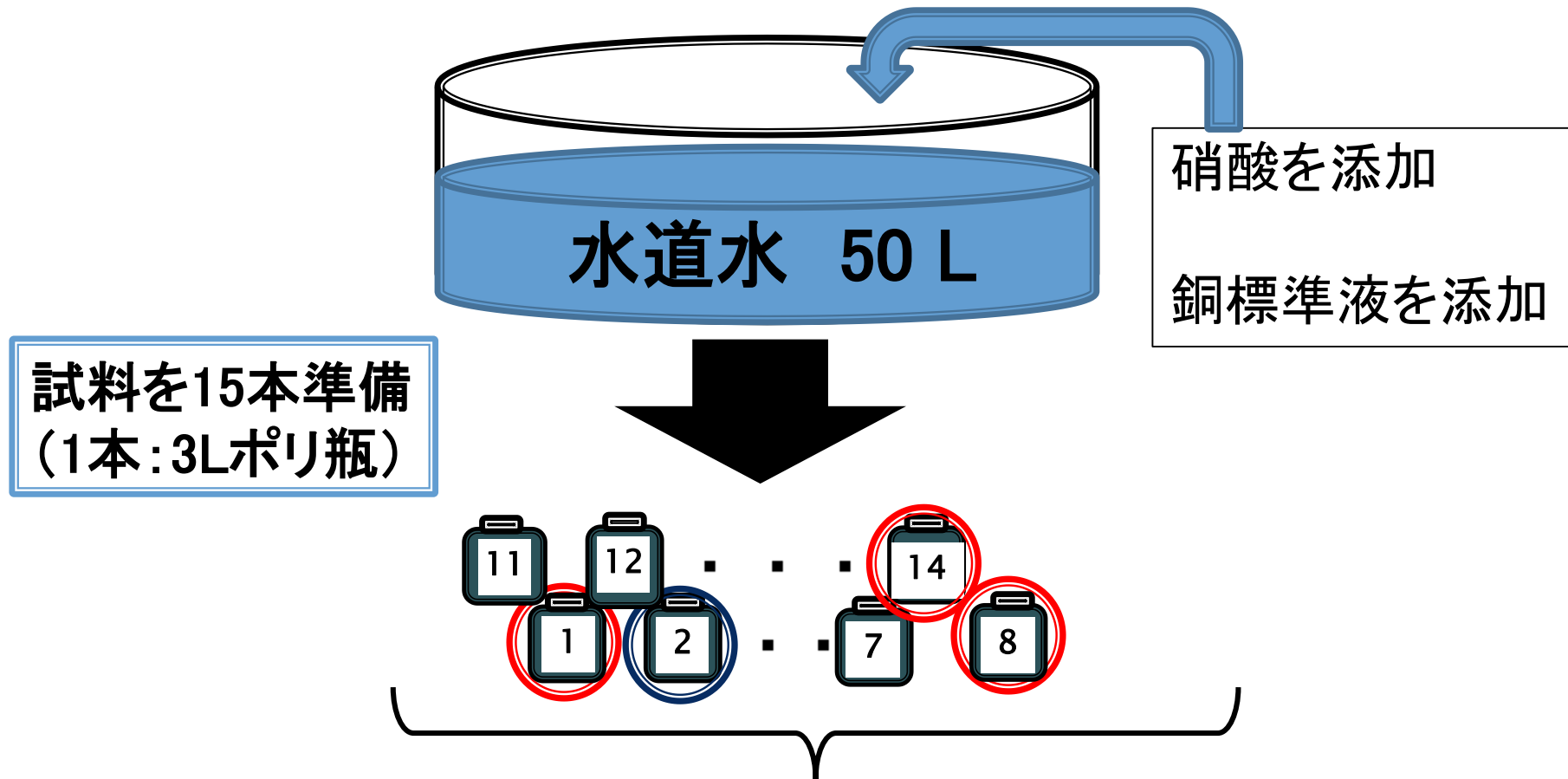
s: $0.7413 \times (\text{データの第3四分位数} - \text{データの第1四分位数})$

藤井賢三著(2000)
試験所認定制度における技能試験
(1)環境と測定技術, 27, 51-56



配付試料の 均質性及び経時変化

配付試料の調製(2Lot)



均質性 : ○の試料を3本選択し、 $n=2$ で測定(2Lot)

経時変化 : ○の試料(1Lot分)を、
1・3・7・14日目に $n=5$ で測定

配付試料についての均質性及び経時変化

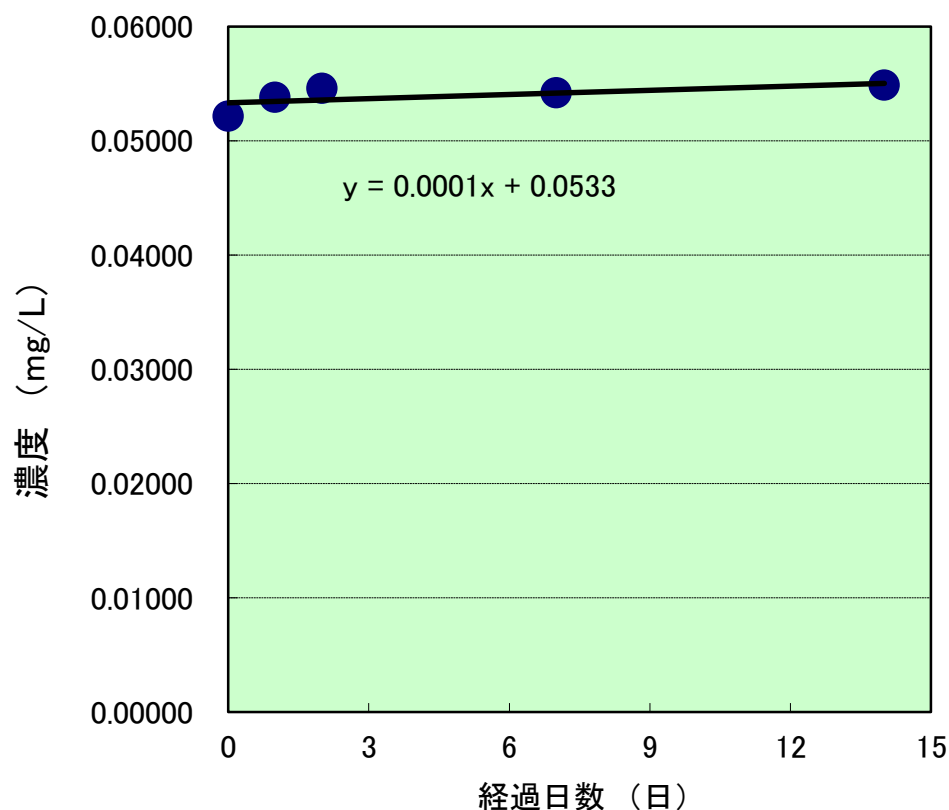
◆ 均質性

作成した配付試料のうち、
3本×2Lot測定(1本につき $n=2$)

試料(n=2)	銅(mg/L)
A-1	0.0552
	0.0552
A-8	0.0547
	0.0545
A-14	0.0547
	0.0542
B-1	0.0558
	0.0557
B-8	0.0552
	0.0539
B-14	0.0561
	0.0544
平均値(mg/L)	0.0550
標準偏差(mg/L)	0.0006847
変動係数(%)	1.25

◆ 経時変化

配付日から0, 1, 3, 7, 14日目に測定



試料作成日からの経過日数

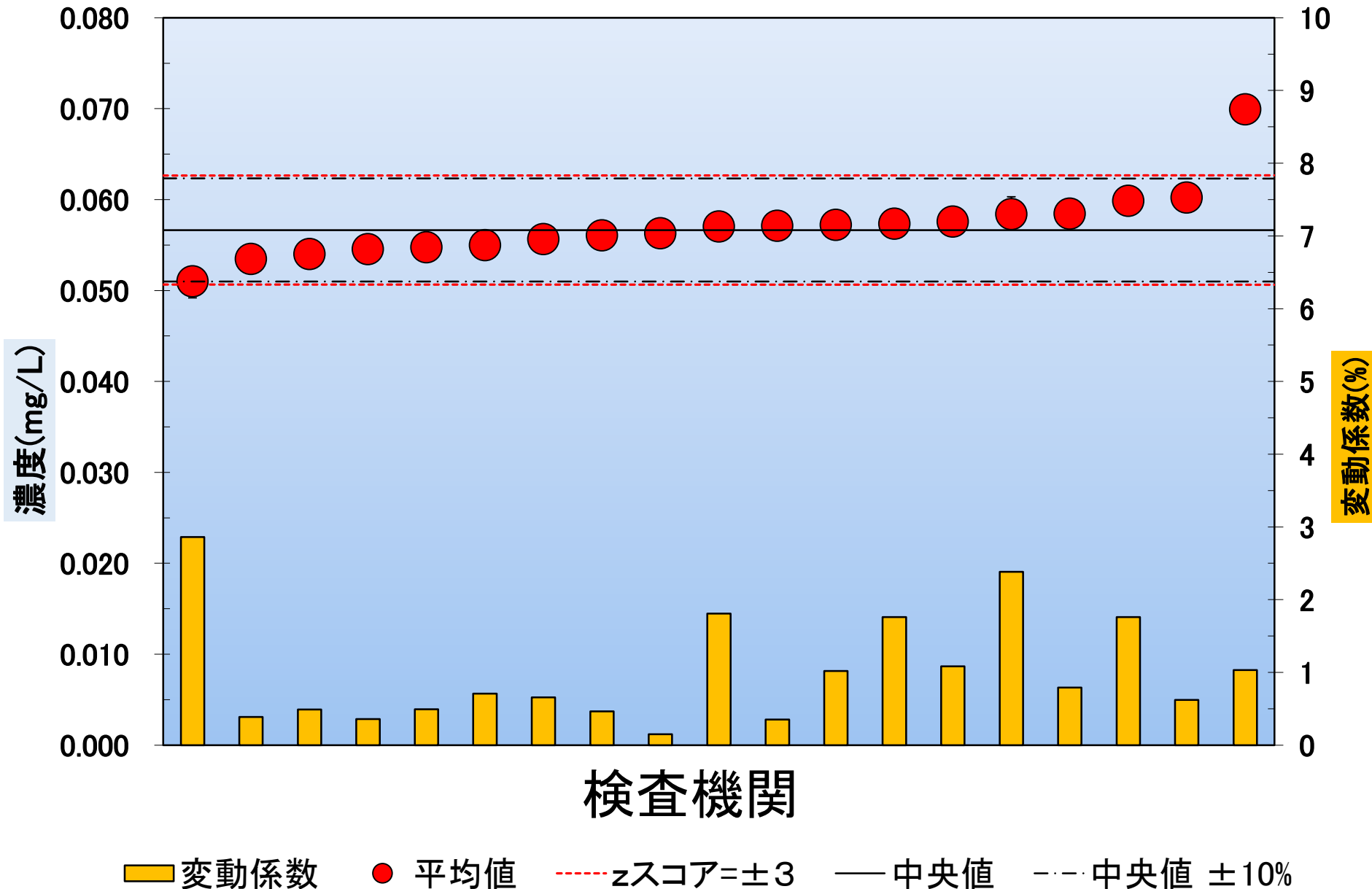
解析結果の概要

解析結果(銅及びその化合物)

検査機関数	19機関	平均値	0.0563 mg/L
Grubbs棄却 検定後の 検査機関数	18機関	中央値	0.0567 mg/L
フォローアップの 対象となった 検査機関数	1 機関	機関内 変動係数 最大値	2.9 %
最大値	0.0602 mg/L (0.0699 mg/L)	機関間 変動係数	4.1 %
最小値	0.0510 mg/L	添加濃度	0.05 mg/L
		水質基準値	1.0 mg/L

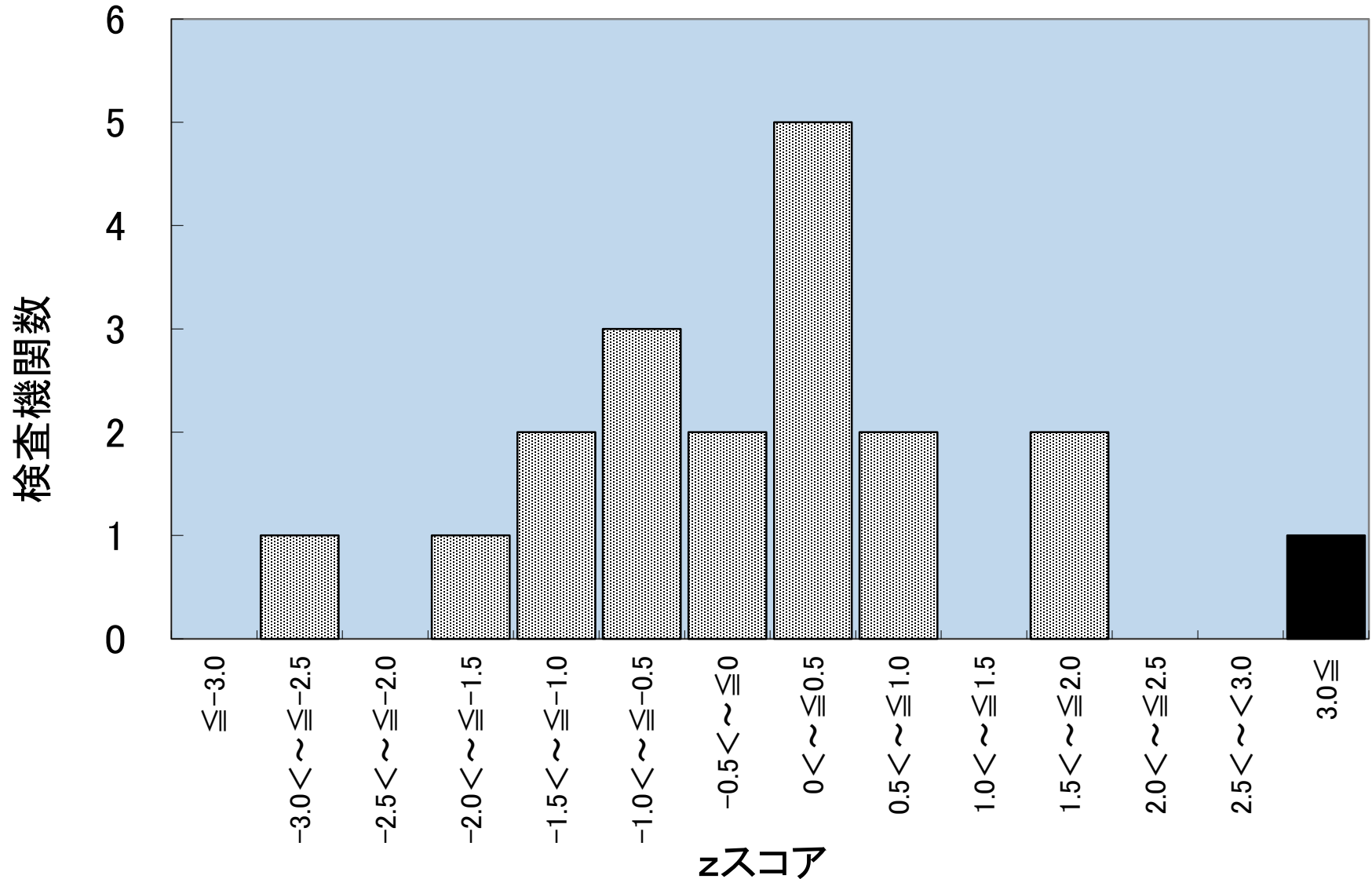
(): Grubbs棄却検定前の値

各検査機関の平均値及び変動係数



各検査機関におけるzスコアの度数分布

銅及びその化合物



フォローアップ 対象機関及び参加機関

フォローアップ対象及び参加機関は、**19**機関中**4**機関であった。
(このうち、フォローアップ対象となったのは、**4**機関中**1**機関)

検査機関番号	検査機関内平均値 (mg/L)	検査機関内変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)	検査機関間 中央値 (mg/L)
4	0.0699	1.0			0.0567



フォローアップ対象となった**1**機関については、Grubbsの棄却検定により棄却されたため、
フォローアップの対象となった。

考えられる原因

- 標準原液のメーカーによる違い
- ゼロを含んだ検量線の作成



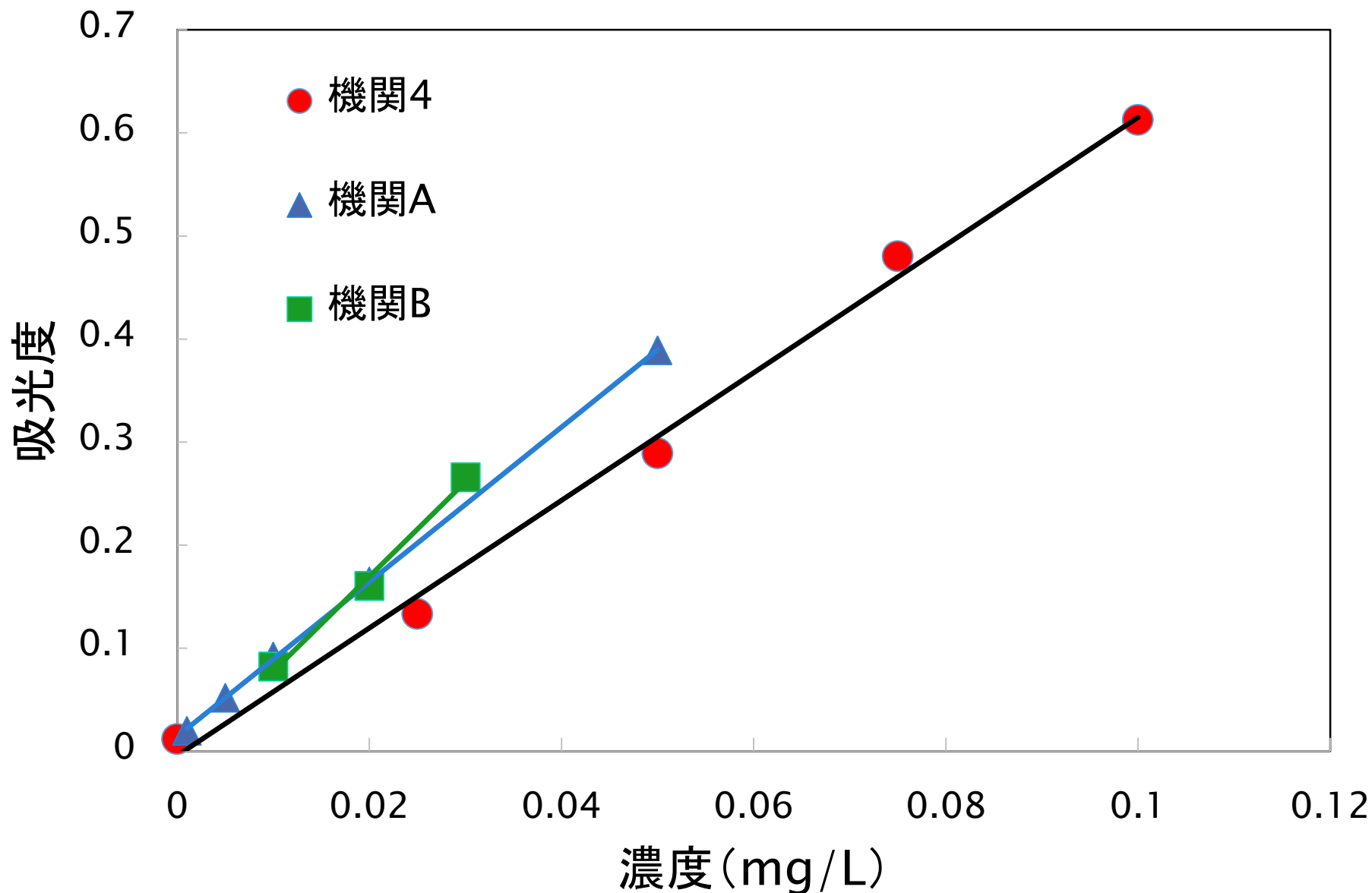
検証結果

- 標準原液のメーカーによる違いは認められなかった。
- ゼロを除いた検量線を使用した場合も、
結果は変わらなかった。



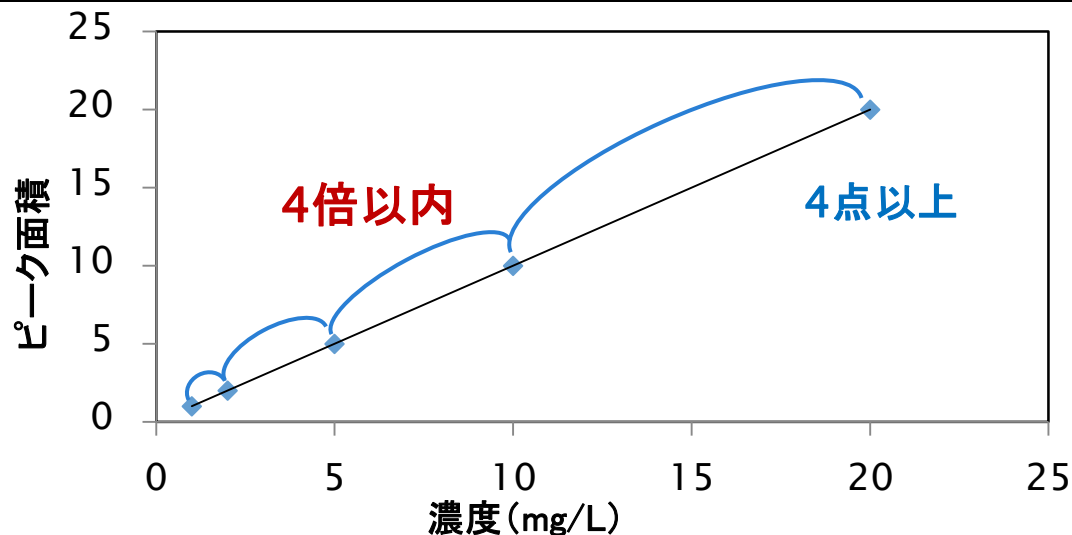
硝酸の添加を適正(10%)に行ったところ、
改善が認められた。

同メーカー機器における検量線の比較



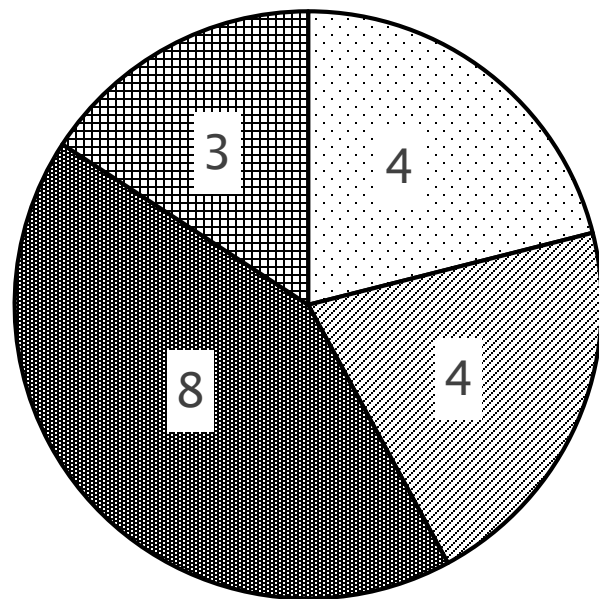
フォローアップ参加機関

営業所名	実施日	内容
機関 I	12月19日	○ 測定の詳細における測定データの記入の仕方を確認 ○ 標準作業書の確認 (Cd、Cr、B、Al及びNaの作業書の添付・・・銅は？)
機関 II	12月24日	○ 検量線の作成において、ゼロを含まないこと ○ 検量線用標準液の公比は4以内が望ましい ○ 測定の詳細において、銅の測定波長及び内部標準液の選定が標準検査方法や標準作業書と異なる→水道水以外の検体も測定しているため、全ての試料に対応可能な波長及び内部標準液としている
機関 III	12月23日	○ 測定の詳細における前処理の記入の仕方を確認 ○ 検量線の作成において、ゼロを含まないこと ○ 対象物質の濃度が、検量線濃度点の真ん中になるように検量線を作成することが望ましい。



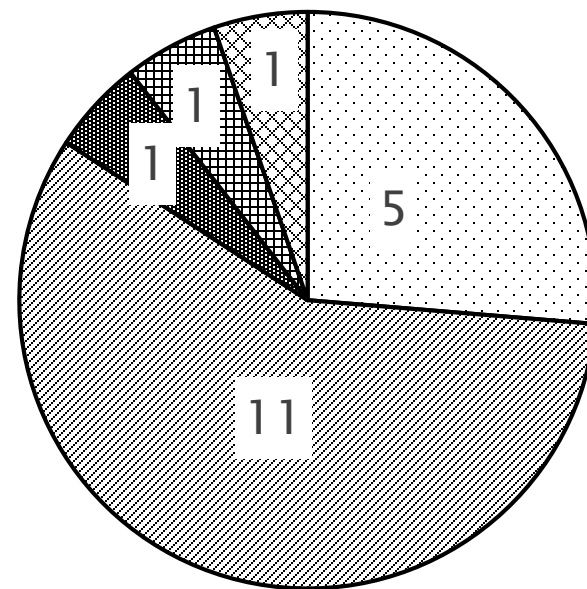
【参考】 各検査機関の検査状況

検査方法



- フレイムレスー原子吸光光度計による一斉分析法
- ▨ フレイムー原子吸光光度計による一斉分析法
- 誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法
- ▩ 誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法

標準原液の試薬メーカー



- 富士フィルム和光純薬
- ▨ 関東化学
- メルク
- ▩ GLサイエンス
- ▨ SPEX CertiPrep