

水道水質検査方法の 妥当性評価ガイドライン

○ 趣旨

○ 検査方法

○ 妥当性評価の方法

- 検量線の作成
- 検量線の評価
- 添加試料の調製
- 添加試料の評価

○ 目標に適合しない場合の扱い

○ 趣旨

○ 検査方法

○ 妥当性評価の方法

- 検量線の作成
- 検量線の評価
- 添加試料の調製
- 添加試料の評価

○ 目標に適合しない場合の扱い

趣旨

- 水道水質基準項目、水質管理目標設定項目について、基準値等に適合していることの検査を行う場合、原則として妥当性が評価されている検査方法を用いて行う必要がある。

告示法・通知法



国の検討会で妥当性評価済

試験環境や分析機器が異なる

各検査機関の標準作業書に示す検査方法

各機関で妥当性評価を行う必要がある

- 手順を示したもの＝妥当性評価ガイドライン

検査方法

- 各検査機関で作成した標準作業書に示す検査方法のうち、**機器分析**による検査方法

※機器分析によらない検査方法＝対象外

- 細菌検査(一般細菌等)
- 官能検査(味等)
- 重量法(蒸発残留物)
- 滴定法(塩化物イオン等)
- ガラス電極法(pH等)
- 比色法(色度)
- 比濁法(濁度)
- 連続自動測定機器による検査(濁度等)

○ 趣旨

○ 検査方法

○ 妥当性評価の方法

- 検量線の作成
- 検量線の評価
- 添加試料の調製
- 添加試料の評価

○ 目標に適合しない場合の扱い

妥当性評価の方法

	検量線 評価	添加試料 評価
標準検査法を新たに導入する場合	●	●
検査方法の一部を変更する場合 (分析機器の測定条件変更も含む)	●	●
水質管理目標設定項目の検査に標準検査 方法以外の検査方法を導入する場合	●	●
検量線の作成方法のみ変更した場合	●	
検量線の作成方法に影響しない部分のみ変 更した場合 (試料の前処理方法の変更等)		●
試験操作や試験環境の変化が生じない場合		

○ 趣旨

○ 検査方法

○ 妥当性評価の方法

- 検量線の作成
- 検量線の評価
- 添加試料の調製
- 添加試料の評価

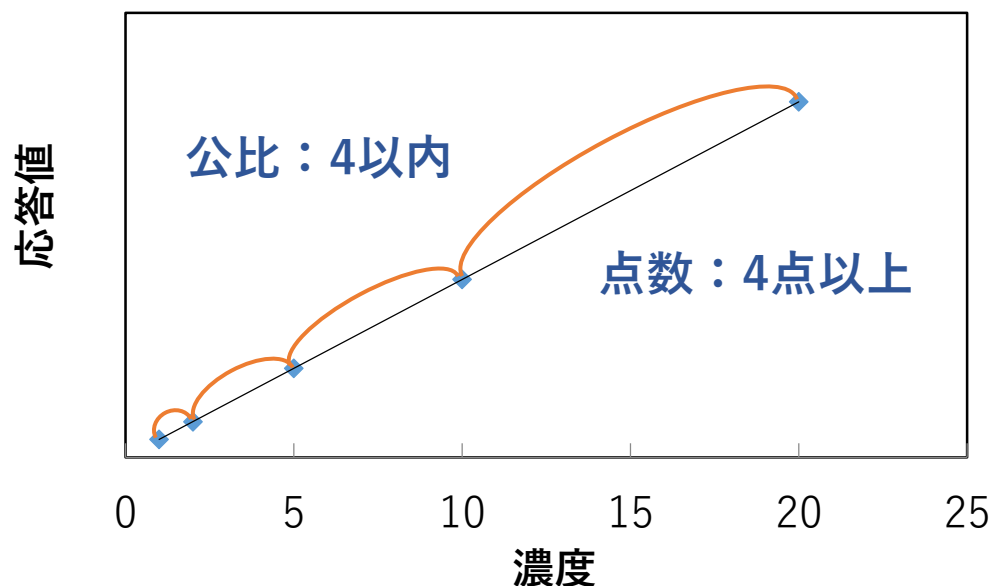
○ 目標に適合しない場合の扱い

検量線の作成(濃度範囲)

- 標準試料中の検査対象物の濃度と応答値(ピーク面積値等)との間に**正の相関関係**が見られる濃度範囲内で検量線を作成する。
- 添加試料は検量線の**濃度範囲内**で定量する。

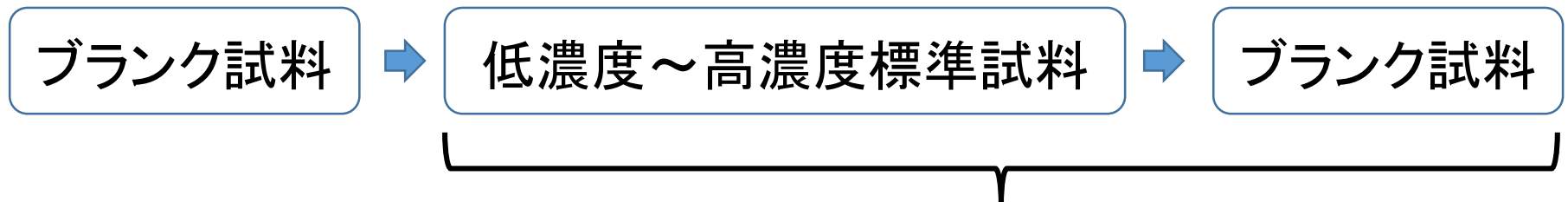
検量線の作成(各濃度点の設定)

- **ブランク試料を含まない4点以上**の濃度点を設定する。
- 各濃度点はできるだけ**均等に配置**する。
- 公比(隣り合う濃度点の比)が原則**4以内**になるように設定する。



検量線の作成(測定順序と測定回数)

- 最初にブランク試料を測定する。
- 低濃度の標準試料から高濃度の標準試料を順番に測定する。
- 最後にブランク試料を測定する。
- 各濃度の標準試料の測定データを**3個以上**取得する。



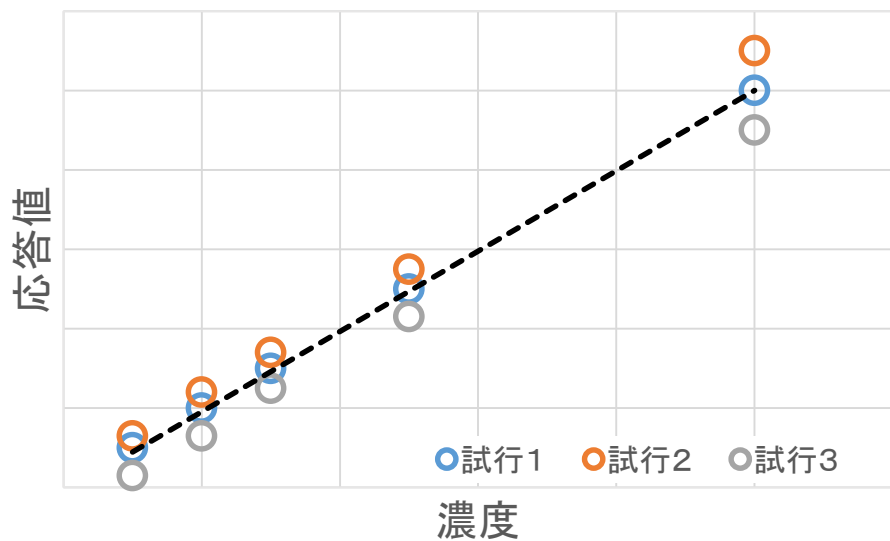
この操作を3回以上繰り返す

検量線の作成(回帰式の算出方法)

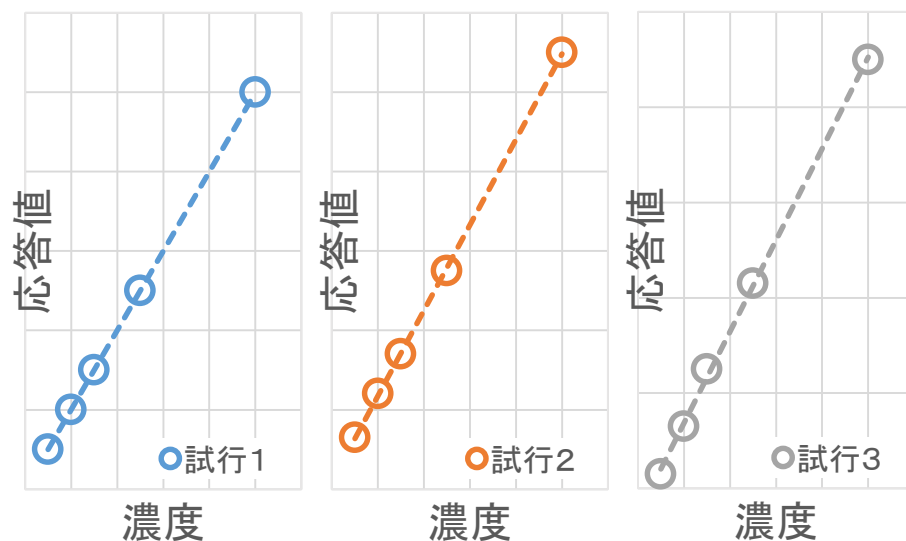
- できるだけ直線回帰モデルを用いる。
- 各濃度点の重み付けを行ってもよい。
- 原点は強制的に通過させない。
- 原則として、ブランク試料を含めずに、応答値が得られた濃度の標準試料のみを用いて算出する。

検量線の作成(回帰式の算出方法)

- ① 全ての標準試料から1本の検量線を算出
⇒全ての標準試料を定量



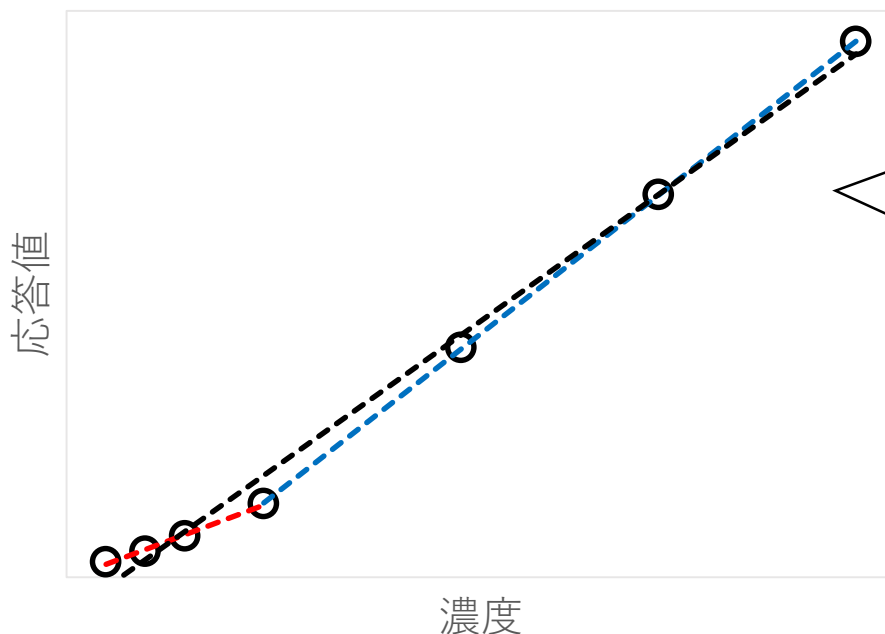
- ② 測定毎の標準試料から測定毎の検量線を算出
⇒測定毎の標準試料を各検量線で定量



- 連続あるいは同一日に全ての標準試料を測定した場合は①または②、測定が複数日にわたる場合は②の方法を用いる。

検量線の作成(回帰式の算出方法)

- 直線回帰した場合に必要な濃度範囲を一本の検量線でカバーできない場合、
2本の検量線を作成して、濃度によって検量線を使い分けることができる。

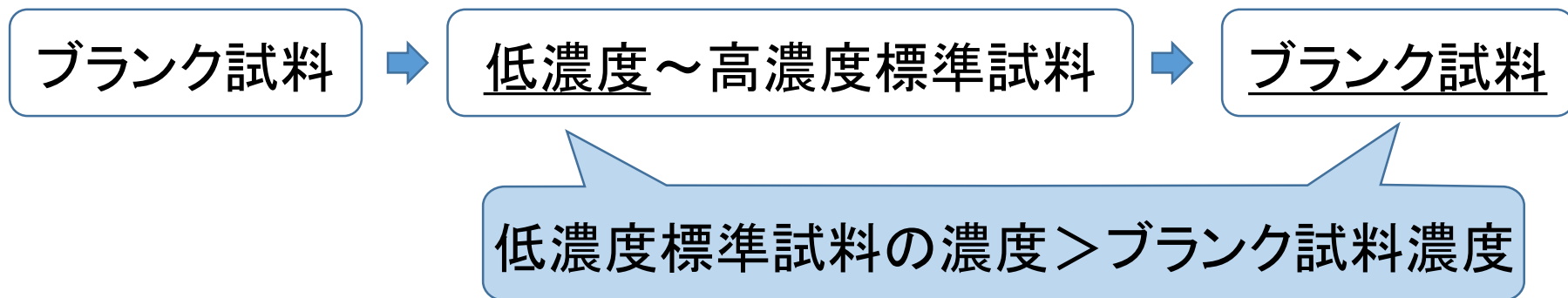


- 全範囲で一本の検量線（黒）を引くと、相関が悪い
- 低濃度側（赤）と高濃度側（青）で別々の検量線を引く

- **それぞれの検量線で妥当性評価が必要**となる。

検量線の評価（キャリーオーバー）

- 最高濃度の標準試料の測定後に測定したブランク試料中の検査対象物の濃度が、検量線の濃度範囲の下限值を下回ること。



※ 超える場合は、下回るまでブランク試料を繰り返し測定する。
ただし、実際の試験でも同じ回数の測定を繰り返す必要がある。

検量線の評価(真度)

- 標準試料を繰り返し測定し、各濃度の標準試料を検量線により定量した濃度の平均値が、いずれの濃度点においても調製濃度の80～120%であること。
- 真度(%)
$$= (\text{定量濃度の平均値} / \text{調製濃度}) \times 100$$

検量線の評価(精度)

- 標準試料を繰り返し測定し、各濃度の標準試料を検量線により定量した濃度の相対標準偏差が、いずれの濃度点においても**20%以下**であること。

※ 平成15年水道課長通知において、変動係数が10%以下と定められている検査項目については10%以下とする。

- 相対標準偏差(%)
$$=(\text{定量濃度の標準偏差} / \text{定量濃度の平均値}) \times 100$$

○ 趣旨

○ 検査方法

○ 妥当性評価の方法

- 検量線の作成
- 検量線の評価
- **添加試料の調製**
- **添加試料の評価**

○ 目標に適合しない場合の扱い

添加試料の調製（添加を行う水）

- 原則として、**検査対象物を含まない水道水**とする。
- 検査対象物が常在成分の場合
→①、②いずれかの方法により評価を行う。
 - ① 添加試料の結果から無添加試料の結果を差し引いて評価を行う。
 - ② 定量下限の評価は精製水又はミネラルウォーター等を用いて評価を行った上で、
常在成分の影響がないとみなせる濃度で水道水を用いて評価を行う。

添加試料の調製（添加濃度）

- 原則として**定量下限を含む1種類以上**とする。
- 複数の項目を合算して評価する項目の場合
（例：硬度、フェノール類）
各成分が基準値等の $1/10$ （農薬類は原則として目標値の $1/100$ ）以下の濃度になるように定量下限を設定する。

添加試料の調製（添加方法）

- 検査対象物の標準液は、採水時に添加することが定められている試薬を添加した後に、できるだけ少量添加する。（精製水の場合も同様）
- 複数の検査日にわたって試験を行う場合、告示法等で規定されている試料の保存期間を超えないように添加試料の調製をする。

添加試料の評価

	選択性	真度	併行 精度	室内 精度
標準検査法を新たに検査室 へ導入する場合	●	●	●	
妥当性評価された検査方法を 一部変更する場合	●	●	●	
標準検査方法以外の検査方 法を検査室に導入する場合	●	●	●	●

- 検査方法を一部変更する場合で、定量下限が高くなると判断できる場合、添加濃度を定量下限としなくてよい。
(例：検水の量、前処理の濃縮倍率、測定機器への注入量等を増加させた場合)

添加試料の評価（選択性）

ピークを出力する機器の場合

- 原則として**検査対象物を含まない水道水**を試験し、定量を妨害するピークがないことを確認する。
- 妨害ピークを認める場合、できるだけ検査対象物のピークと妨害ピークを分離できる条件を設定する。

添加試料の評価（真度）

- 5個以上の添加試料を試験し、得られた結果の平均値が添加濃度の70～130%であること。
- 真度(%)
$$= (\text{定量濃度の平均値} / \text{添加濃度}) \times 100$$

添加試料の評価（併行精度）

- 1人の検査員が、添加試料を自由度が4以上になるように複数回試験し、得られた結果の併行精度が以下の目標を満たすことを確認する。

通知において変動係数の目標が10%以下の項目： $\leq 10\%$

通知において変動係数の目標が20%以下の項目： $\leq 20\%$

農薬類： $\leq 30\%$

- 併行精度（%）
$$= (\text{定量濃度の標準偏差} / \text{定量濃度の平均値}) \times 100$$

- 同一の添加試料を1日にN回、J日間にわたり分析する場合、自由度 $= J \times (N - 1)$

添加試料の評価（室内精度）

- 添加試料を自由度が4以上になるように複数回試験し、得られた結果の室内精度が以下の目標を満たすことを確認する。

通知において変動係数の目標が10%以下の項目：≤ 15%

通知において変動係数の目標が20%以下の項目：≤ 25%

農薬類：≤ 35%

- 室内精度（%）
＝（定量濃度の標準偏差／定量濃度の平均値）× 100
- 同一の添加試料をK人が、J日間にわたり分析する場合、自由度＝K × J－1

○ 趣旨

○ 検査方法

○ 妥当性評価の方法

- 検量線の作成
- 検量線の評価
- 添加試料の調製
- 添加試料の評価

○ 目標に適合しない場合の扱い

目標に適合しない場合の扱い

- 評価目標に適合しない場合
検査方法の是正措置を講ずるか、定量下限の見直しを行い、再度評価を行う。
- 基準値は、告示法において検査機関の裁量が認められている範囲でのみ変更を行う。