

令和2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

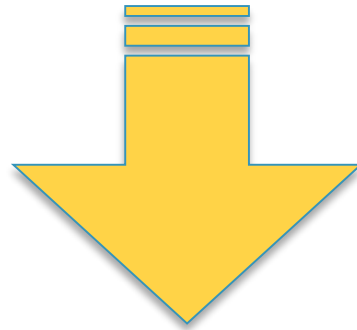
報告内容

- 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
 - フォローアップの対象機関及び参加機関
 - 各検査機関における検査の実施状況
- 

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、
得られたデータを用いて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：鉛及びその化合物
- 配付試料：水道水に硝酸を加え、鉛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 2年 10月 7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①～③のいずれかに該当した場合、フォローアップを実施
(対象外の機関についても、要望があれば実施)

検査機関における5回測定の平均値(検査機関内平均値)について

- ①Grubbsの棄却検定により棄却された場合
- ②zスコアの絶対値が3以上、かつ中央値に対する誤差率が
±10%を超えた場合

検査機関における5回測定の変動係数(検査機関内変動係数)について

- ③10%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回の分析値及びその平均値を使用>



- 外れ値の検定

- … Grubbsの棄却検定

- 検査精度の指標として

- … zスコア及び中央値に対する誤差率

- … 各検査機関内の変動係数

Grubbs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……

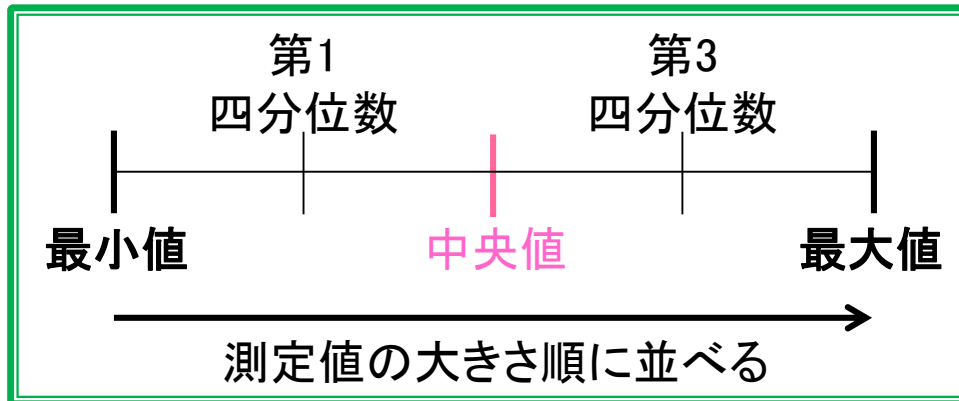
分析技能を評価する手法の一つであり、各測定値が全体の分布の中でどのような位置にあるかを相対的に示したもの。

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

X: 各検査機関の報告値の平均

$\bar{X}$: 異常値棄却後のデータの中央値

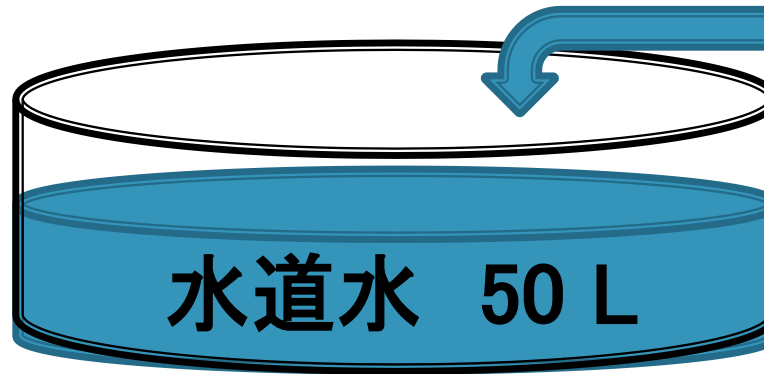
s: $0.7413 \times (\text{データの第3四分位数} - \text{データの第1四分位数})$



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

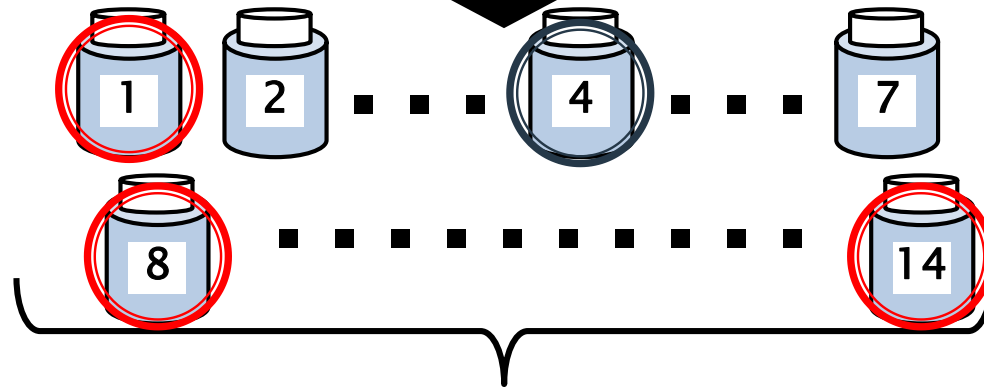
配付試料の 均質性及び経時変化

配付試料の調製(2Lot)



硝酸を添加後、
鉛標準液を添加

試料を15本準備
(1本:3Lポリ瓶)



均質性：○の試料を3本選択し、 $n=2$ で測定(2Lotで6本)

経時変化：○の試料を1本選択し(2Lotで2本)、
0・1・2・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

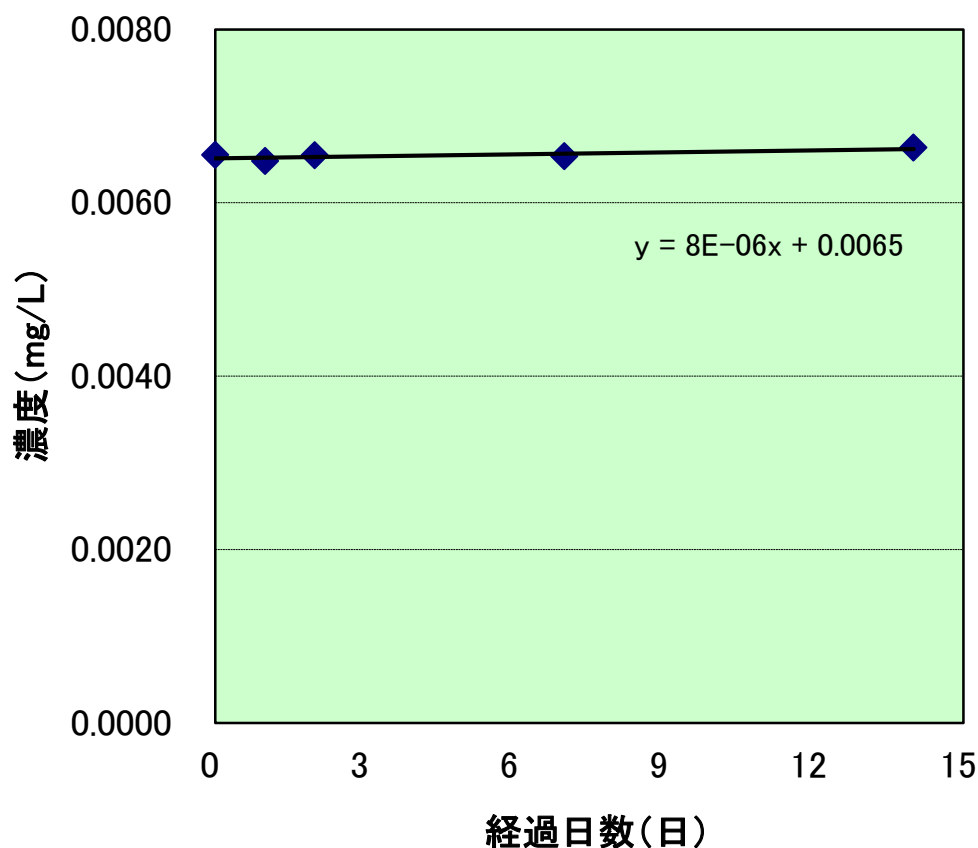
◆ 均質性

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)	鉛(mg/L)
A-1	0.00647
	0.00656
A-8	0.00667
	0.00660
A-14	0.00671
	0.00654
B-1	0.00640
	0.00642
B-8	0.00647
	0.00637
B-14	0.00659
	0.00656
平均値(mg/L)	0.00653
標準偏差(mg/L)	0.00011
変動係数(%)	1.63

◆ 経時変化

配付日から0, 1, 2, 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

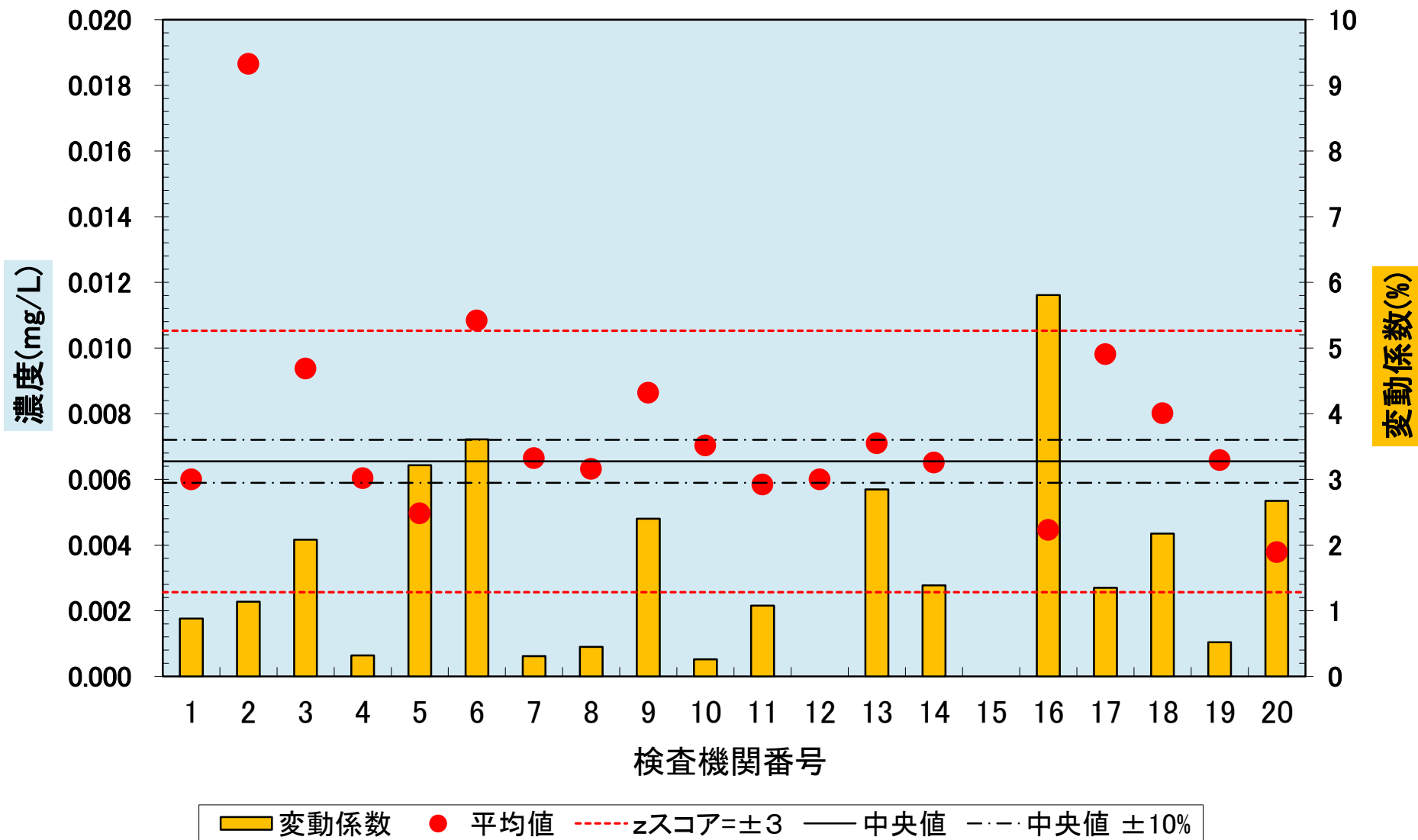
解析結果(鉛及びその化合物)

検査機関数	19機関		平均値	0.00689 mg/L
Grubbs棄却 検定後の 検査機関数	18機関		中央値	0.00655 mg/L
フォローアップの 対象となった 検査機関数	2機関		機関内 変動係数 最大値	5.8 %
最大値	0.0108 mg/L (0.0187 mg/L)		機関間 変動係数	26.8 %
最小値	0.00379	mg/L	添加濃度	0.006 mg/L
			水質基準値	0.01 mg/L

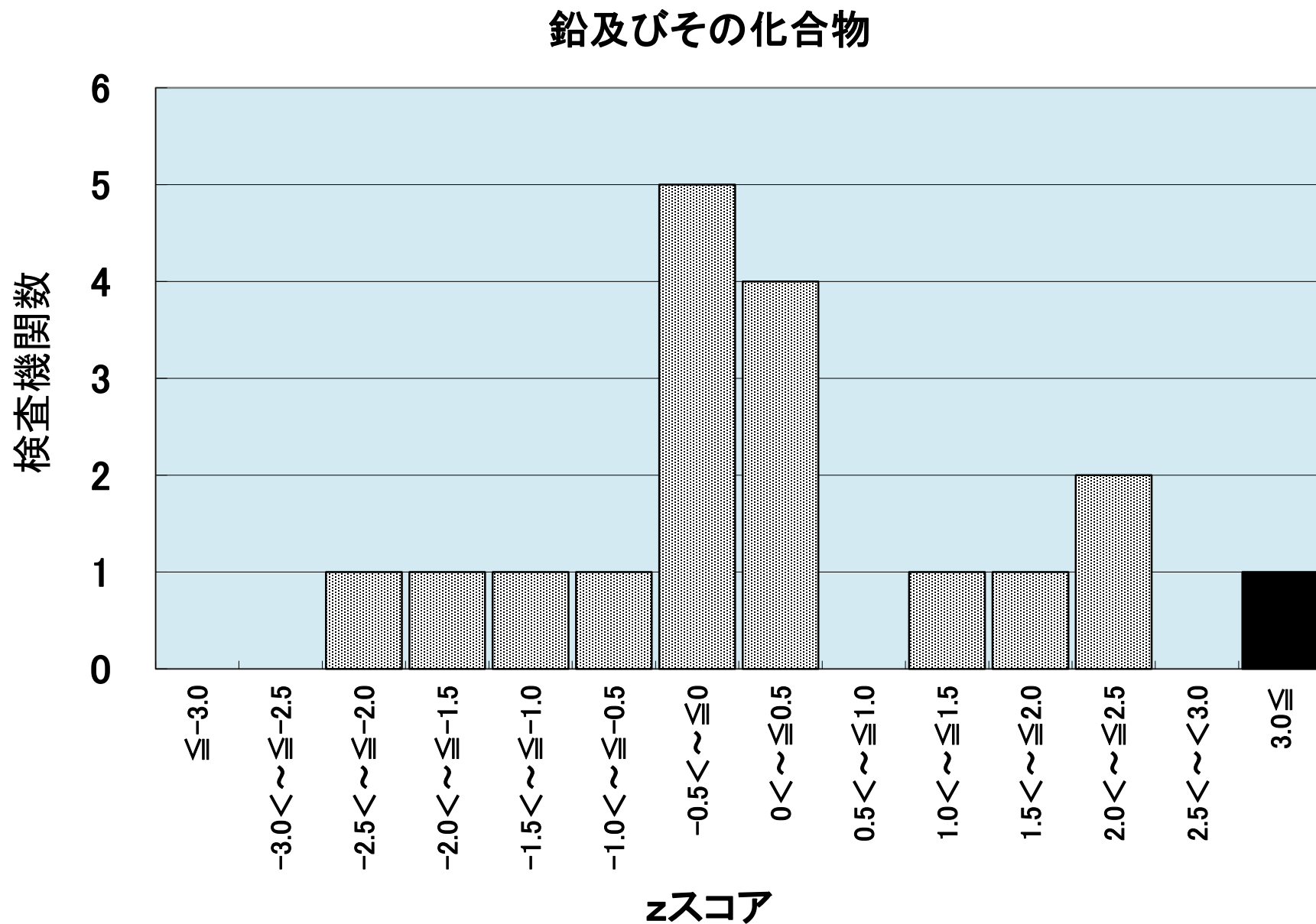
(): Grubbs棄却検定前の値

各検査機関の平均値及び変動係数

鉛及びその化合物



各検査機関におけるzスコアの度数分布



フォローアップの 対象機関及び参加機関

フォローアップの対象機関及び参加機関は、**19**機関中**7**機関であった。
(このうち、フォローアップの対象機関は、**7**機関中**2**機関)

フォローアップの対象となった条件

検査機関Ⅰ：Grubbsの棄却検定により棄却

検査機関Ⅱ：zスコアの絶対値が3以上、かつ中央値に対する誤差率が±10%を超過

検査機関	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)
I	0.0187	1.1	棄却	棄却	0.00655
II	0.0108	3.6	3.24	65.6	

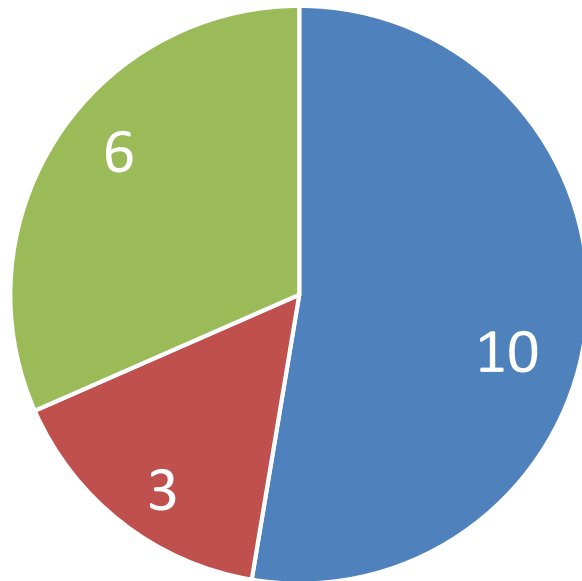
フォローアップ実施内容

検査機関	内容
I	○ 容器の洗浄方法の確認 ○ 検量線の濃度設定では、0 mg/Lを含まず、隣り合う2つの濃度点の濃度比が4以内になるよう設定すること ○ 添加回収試験を行うこと
II	○ サンプルと検量線用標準液における硝酸の割合を合わせる ○ 添加回収試験を行うこと
III	○ 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの内容を周知
IV	○ 標準作業書の内容の確認 ○ 低濃度の検量線においてばらつきが比較的大きかったため、試料を濃縮して測定するよう助言 ○ 通常の検査において、硝酸を添加すること
V	○ 検量線の濃度設定では、0 mg/Lを含まないこと ○ 検量線範囲は定量下限値の濃度が入るよう設定すること
VI	○ 検査機関においてメーカーによる点検・部品交換を実施したところ、誤差率が改善 ○ 分析装置の安定時間を確認すること ○ 添加回収試験を行うこと
VII	○ 標準液の希釈倍率が大きかったことから、段階的に希釈すること ○ 内部標準物質のカウント値のばらつきが比較的大きかったため、内部標準物質導入用のチューブの劣化や汚れ等を確認するよう助言

各検査機関における 検査の実施状況

各検査機関における検査の実施状況①

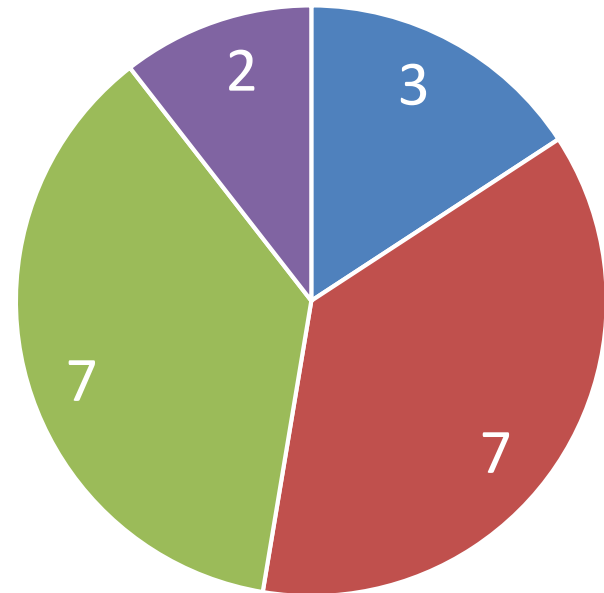
検査方法



- フレイムレス-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

試験開始までの日数

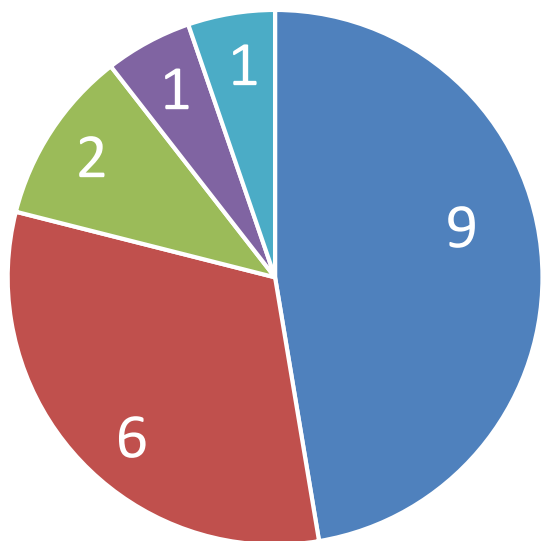
試料は、速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し、2週間以内に試験する。



- 配付日～3日目
- 4日目～8日目
- 8日目～14日目
- それ以上

各検査機関における検査の実施状況②

標準液のメーカー



■ 関東化学

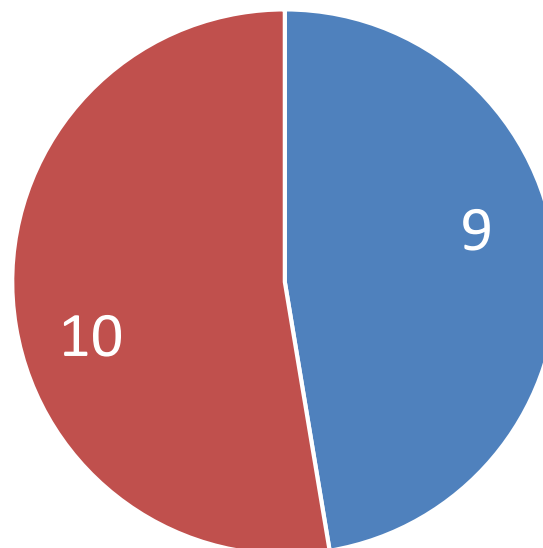
■ 富士フイルム和光純薬

■ SPEX

■ GLサイエンス

■ メルク

標準液の調製日



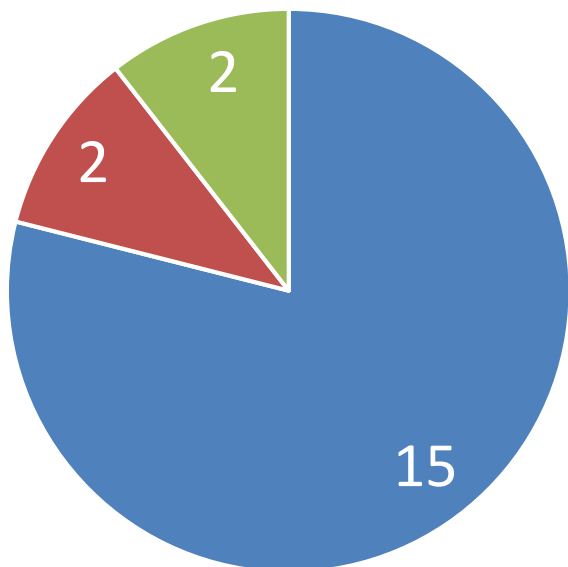
■ 使用時調製

■ 使用時前調製

各検査機関における検査の実施状況③

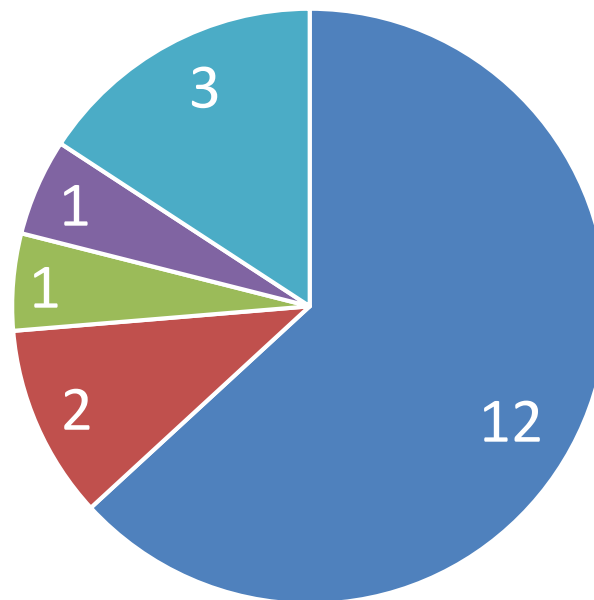
加熱の有無

前処理: 検水を採り、静かに加熱する。



■ 実施した ■ 実施しなかった ■ 不明

濃縮の倍率

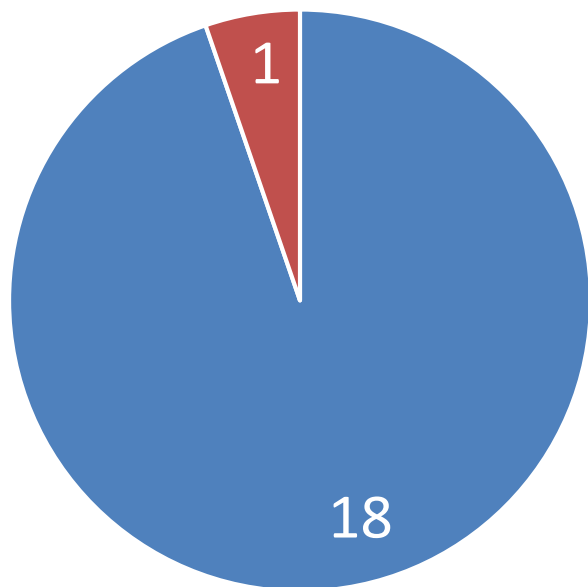


■ 等倍 ■ 5倍濃縮 ■ 8倍濃縮
■ 10倍濃縮 ■ 不明

各検査機関における検査の実施状況④

空試験の実施

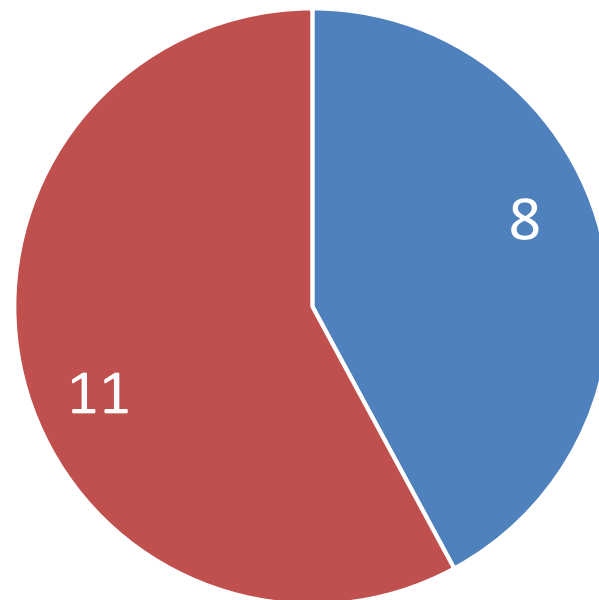
空試験により検量線の濃度範囲の下限値を下回ることを確認する。



■ 実施した ■ 実施しなかった

検量線にブランク値を含むか

1本の検量線につき**ブランク試料を含まない**4点以上の濃度点を設定…
「妥当性評価ガイドライン」より

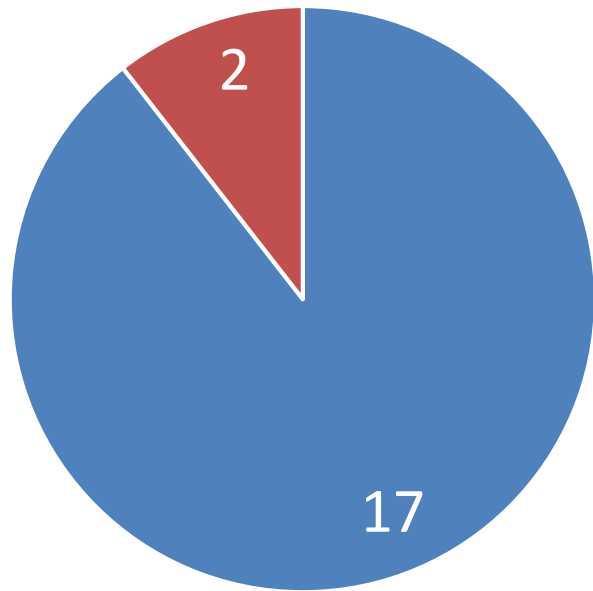


■ 含む ■ 含まない

各検査機関における検査の実施状況⑤

検量線の濃度点数

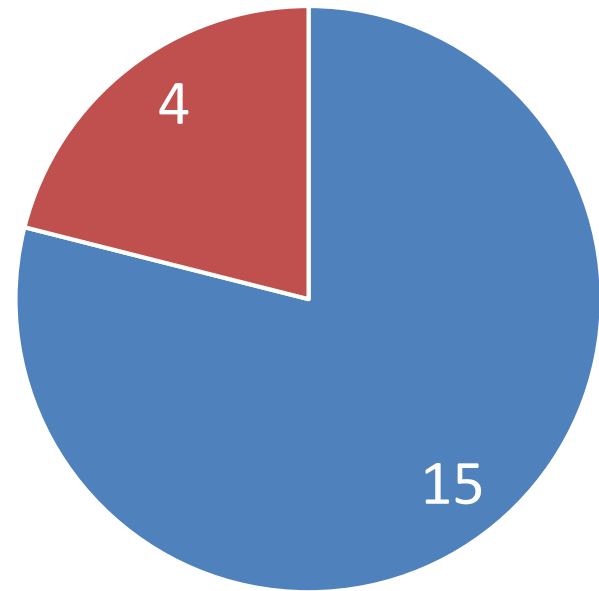
- 標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り… 「告示法」より
- 1本の検量線につきブランク試料を含まない4点以上の濃度点を設定… 「妥当性評価ガイドライン」より



■ 4点以上 ■ 4点未満*

検量線の各濃度点の公比

各濃度点を公比(隣り合う2つの濃度点の濃度比)が原則4以内になるように設定する。



■ 4以内 ■ 4を超える

*2機関は、原点を含めて4点であった