

# 令和3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

1

## 報告内容

- I. 実施概要
- II. 解析方法
- III. 配付試料の均質性及び経時変化
- IV. 解析結果の概要
- V. フォローアップの対象機関及び参加機関
- VI. フォローアップの内容(亜硝酸態窒素)
- VII. 各検査機関における検査の実施状況
- VIII. まとめ

2

## I. 実施概要

3

## 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解析を行い、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する



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

4

## 実施要領①

- 参加機関数：19 機関
- 分析項目：硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素
- 配付試料：水道水にエチレンジアミン溶液を加え、硝酸態窒素標準液及び亜硝酸態窒素標準液を添加したものを使用(250 mLのポリ瓶に充填)
- 試料配付日：令和3年10月6日(水)

5

## 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:イオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法)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
  - ・ 検査機関情報
  - ・ 分析結果を得るための情報(検量線、チャート等)
  - ・ 検査実施作業書(SOP)または操作手順のフローシート等

6

## 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

\*技能試験の概要とその統計的方法-日本分析化学会  
<http://www.jsac.or.jp/bunseki/pdf/bunsek2014/201404kaisetsu.pdf>

7

## II. 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

9

## 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るとき、 $X_n$ は危険率(有意水準) $\alpha$ %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

藤森利美著  
分析技術者のための統計的方法 第2版

10

## zスコア

zスコアとは……

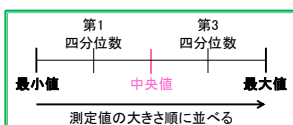
分析技能を評価する手法の一つであり、各測定値が全体の分布の中でどのような位置にあるかを相対的に示したものの。

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

X: 各検査機関の報告値の平均

$\bar{X}$ : 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

11

## 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

$\sigma$ =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

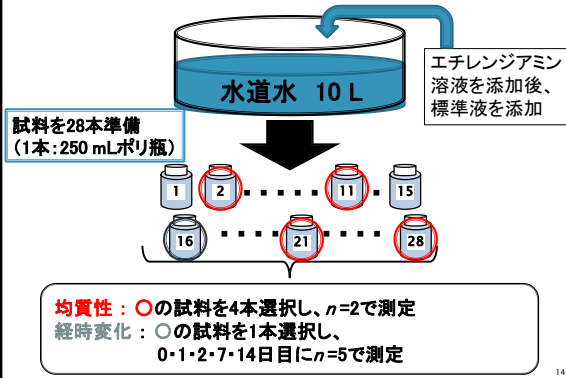
統計WEB「統計学の時間」  
<https://bellcurve.jp/statistics/course/>

12

### III. 配付試料の均質性及び経時変化

13

### 配付試料の調製



14

### 配付試料についての均質性及び経時変化

#### 均質性

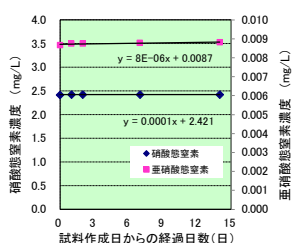
作成した配付試料のうち、4本を測定

試料	濃度( $n=2$ の平均値) (mg/L)	
	硝酸態窒素	亜硝酸態窒素
2	2.46	0.00846
11	2.46	0.00860
21	2.46	0.00854
28	2.46	0.00858
平均値	2.46	0.00854
標準偏差	0.00	0.00006
変動係数 (%)	0.0	0.7

配付試料は均質であると判断

#### 経時変化

配付日から0, 1, 2, 7, 14日目に測定



時間経過による濃度変化はないと判断

15

### IV. 解析結果の概要

16

### 解析結果(硝酸態窒素)

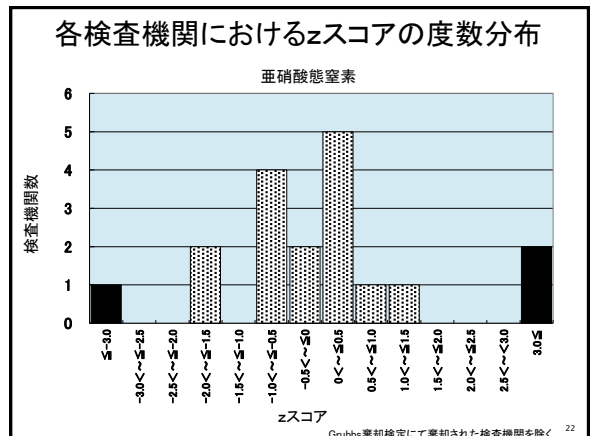
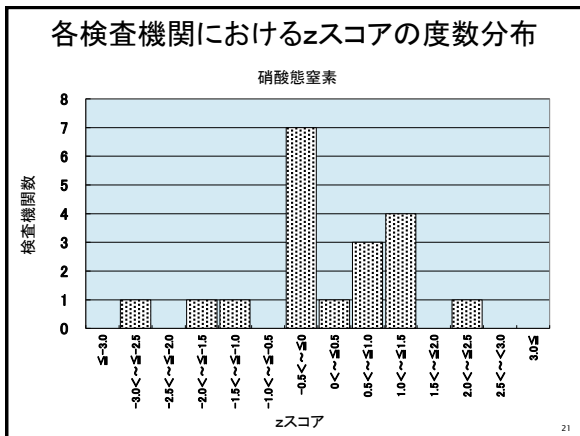
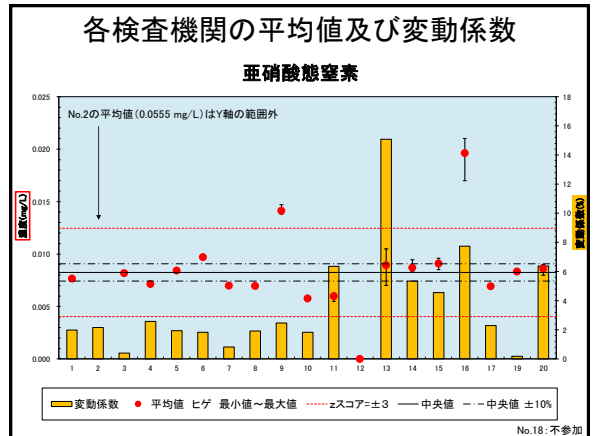
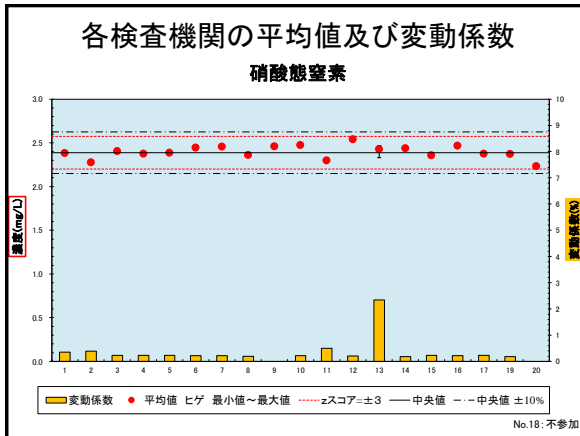
検査機関数	19機関	平均値	2.40 mg/L
Grubbs棄却検定後の検査機関数	0機関	中央値	2.39 mg/L
フォローアップの対象となった検査機関数	0機関	機関内変動係数最大値	2.3 %
最大値	2.54 mg/L	機関間変動係数	3.1 %
最小値	2.23 mg/L	添加濃度	1 mg/L
		水質基準値*	10 mg/L

\*硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の合計値

### 解析結果(亜硝酸態窒素)

検査機関数	19機関	平均値	0.00839 mg/L
Grubbs棄却検定後の検査機関数	18機関	中央値	0.00825 mg/L
フォローアップの対象となった検査機関数	5機関	機関内変動係数最大値	15.1 %
最大値	0.0196 mg/L (0.0555 mg/L)	機関間変動係数	45.9 %
最小値	0 mg/L	添加濃度	0.008 mg/L
		水質基準値	0.04 mg/L

( ) : Grubbs棄却検定前の値



## V. フォローアップの対象機関 及び参加機関

> 硝酸態窒素について、フォローアップの対象となる機関は見られなかった。  
 > 亜硝酸態窒素について、フォローアップの対象及び参加機関数は、19機関中6機関であった。(このうち、フォローアップの対象機関数は、6機関中5機関であった。)

検査機関番号 (No.)	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 (%)	検査機関内中央値 (mg/L)
2	0.0555	2.2	-	-	0.00825
9	0.0141	2.5	4.19	71.2	
12	0	-	-5.88	-100.0	
13	0.00892	15.1	0.48	8.1	
16	0.0196	7.7	8.09	137.6	

【フォローアップの対象となった条件】  
 No.2: Grubbsの棄却検定により棄却  
 No.9、12及び16: 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  
 No.13: 検査機関内変動係数が10%を超過

23

24

## VI. フォローアップの内容 (亜硝酸態窒素)

25

### フォローアップ内容(検査機関No.2)

検査機関番号 (No.)	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)
2	0.0555	2.2	-	-	0.00825

当センターによる精査内容

検査機関への助言

検査線の濃度範囲について、0 mg/Lを含めて設定しており、その次の濃度点が0.5 mg/L(亜硝酸態窒素換算で約0.15 mg/L)と、基準値の1/10の濃度である0.004 mg/Lより高く設定していた。

検査線の濃度範囲を亜硝酸態窒素(NO2-N)の濃度に換算して、0.004 mg/Lから設定すること。

クロマトグラムにおいて、塩化物イオンと亜硝酸イオンのピークが近接していた。

より分離の良いカラムを使用すること。

サンプルの面積値が検査線の最低濃度の面積値よりも小さいにもかかわらず、成績値として報告していた。

サンプルの面積値もしくは濃度が検査線下限値未満の場合は、「検査線下限値未満」と報告すること。サンプルの濃度が定量下限値未満の場合は、「定量下限値未満」と報告すること。

SOPに記載のない操作を行っていた。

SOPと実際の操作に齟齬がないよう、SOPを改定すること。

26

### フォローアップ内容(検査機関No.2)

#### 【検査機関による検証】

- 検査線濃度を変更し、精度管理試料を再測定した。
- サンプルの平均濃度、zスコア及び誤差率について改善を確認できた。

#### 精度管理時

	1	2	3	4	5	平均値	zスコア	誤差率 (%)
標準液 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 設定濃度 (mg/L)	0	0.5	2.5	5	25			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 交換濃度 (mg/L)	0	0.152	0.761	1.523	7.613			
面積値	0	0.035	0.191	0.371	2.036		33.68*	572.48*
サンプル 報告値	0.0550	0.0561	0.0561	0.0536	0.0566	0.0555		
面積値	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.0016		

\*Grubbsの棄却検定により棄却されなかった場合の値

#### 検証後

	1	2	3	4	5	平均値	zスコア	誤差率 (%)
標準液 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 設定濃度 (mg/L)	0	0.005	0.01	0.025	0.05			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 交換濃度 (mg/L)	0	0.0015	0.0030	0.0076	0.0152			
面積値	0	0.00016	0.00049	0.00119	0.00240		-0.84	-14.2
サンプル 報告値	0.00871	0.00740	0.00505	0.00722	0.00700	0.00708		
面積値	0.0013	0.0011	0.00076	0.0011	0.001	0.00105		

#### 【今後の分析に関する助言】

- 検査点として、0mg/Lの濃度を使用しないこと。
- 定量下限値は、亜硝酸態窒素として0.004 mg/Lと設定すること。

27

### フォローアップ内容(検査機関No.9)

検査機関番号 (No.)	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)
9	0.0141	2.5	4.19	71.2	0.00825

当センターによる精査内容

検査線の設定濃度について、公比(隣り合う2つの濃度点の濃度比)を4以内にする。

添加回収試験を行い、亜硝酸態窒素の分析精度を確認すること。

28

### フォローアップ内容(検査機関No.9)

#### 【検査機関による検証】

- > カラム及び部品等の交換をした。
  - ガードカラム及び分析用カラムの交換
  - オートサンブラの部品交換等(サンプリングラインの洗浄、ニードル、ニードルシール、高圧バルブのステーター及びローターの交換)
- > 精度管理試料を再測定した。

検査機関内平均値 (mg/L)	zスコア	誤差率 (%)
0.00863	0.3	4.6

#### 【今後の分析に関する助言】

- 空試験において、検査線下限値を超える測定値が検出されているかをモニタリングすること。
- 差し込み試験濃度を0.05 mg/Lから0.01 mg/Lと低い値にすること。
- 水道水による定期的な添加回収試験を行うこと。

29

### フォローアップ内容(検査機関No.12)

検査機関番号 (No.)	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)
12	0	-	-5.88	-100.0	0.00825

当センターによる精査内容

検査機関への助言

機器の積分条件が初期設定のままであり、クロマトグラムにおいて亜硝酸態窒素のピークが検出されていなかった。

クロマトグラムを拡大して亜硝酸態窒素のピークを確認すること。

検査線の設定濃度について、隣り合う濃度点の公比が12.5と大きかった。

隣り合う濃度点の公比を4以内にする。

標準液の調製方法がSOPと実際に行っていた方法で齟齬が生じていた。

SOPにおける標準液の設定濃度と、実際に分析する際の標準液の調製濃度を合わせる。

30

## フォローアップ内容(検査機関No.12)

### 【検査機関による検証】

- クromatogramを拡大し、亜硝酸態窒素のピークを確認した。



- 亜硝酸態窒素の検量線濃度を適切に設定し、SOPの改定を行った。

検証前				
std1	std2	std3	std4	std5
0.004	0.05	0.25	0.5	1.0

検証後				
std1	std2	std3	std4	std5
0.004	0.008	0.016	0.032	0.064

精度管理試料を再測定した結果、測定値が0.0103 mg/Lに改善した。

### 【今後の分析に関する助言】

- クromatogramを拡大して亜硝酸態窒素のピークを確認すること。
- ピークの間隔が不良であるため、より分離の良いカラムを使用すること。

31

## フォローアップ内容(検査機関No.13)

検査機関番号 (No.)	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)
13	0.00892	15.1	0.48	8.1	0.00825

### 当センターによる精査内容

### 検査機関への助言

n=5の試料の面積値にバラつきがあり、クromatogramを拡大せずピークの波形処理を行っている可能性がある。

クromatogramを拡大し、亜硝酸態窒素のピークを再積分すること。

検量線の最低濃度が、亜硝酸態窒素として0.25 mg/Lと設定されていた。

定量下限値を基準値の1/10の値(0.004 mg/L)に設定すること。

32

## フォローアップ内容(検査機関No.13)

### 【検査機関による検証】

- クromatogramを拡大し、ピークを再積分した。
- ベースラインが不安定であることが分かった。



- ポンプ内チューブを交換し、一定程度改善を確認できたが、低濃度の測定においてバラつきがあった。
- 今後、ガードカラムの検証、流路内洗浄を予定している。

### 【今後の分析に関する助言】

- 注入量を20 µLから50 µL以上に変更し、亜硝酸態窒素のピークがより大きく検出されるようにすること。
- 定量下限値を基準値の1/10の値(0.004 mg/L)に設定すること。

33

## フォローアップ内容(検査機関No.16)

検査機関番号 (No.)	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)
16	0.0196	7.7	8.09	137.6	0.00825

### 当センターによる精査内容

### 検査機関への助言

サンプルの面積値が検量線範囲に入っていない。

検量線濃度は、測定する試料の濃度が含まれる範囲で設定すること。

SOPにおいて、標準液の調製方法の記載がない。

SOPに標準液の調製方法を記載すること。

検量線の最低設定濃度が0.02 mg/Lであった。

検量線の最低濃度(定量下限値)を基準値の1/10の値(0.004 mg/L)に設定すること。

検量線において、濃度点が3点であり、隣り合う濃度点の公比が10と大きかった。

濃度点を4点以上とし、隣り合う濃度点の公比を4以内にする。

34

## フォローアップ内容(検査機関No.16)

### 【検査機関による検証】

- 標準液について設定濃度の変更を行い、当該事項についてSOPを改定した。

	std1	std2	std3
亜硝酸態窒素	0.0200	0.200	2.000

	std1	std2	std3	std4	std5
亜硝酸態窒素	0.003906	0.015625	0.0625	0.25	1

### 【今後の分析に関する助言】

- 塩化物イオンのピークがテーリングしていたため、ピークのテーリング防止のために以下の内容を確認すること。
  - カラムの汚染や劣化
  - 流路の汚れ
- 検量線の定量値について、設定濃度から10%を超える誤差があった。
  - 検量線範囲の設定濃度は、試料濃度付近の検量線範囲で定量することが望ましい。
- 定期的に添加回収試験を実施し、検査精度を確認すること。

35

## フォローアップ参加機関に対する実施内容

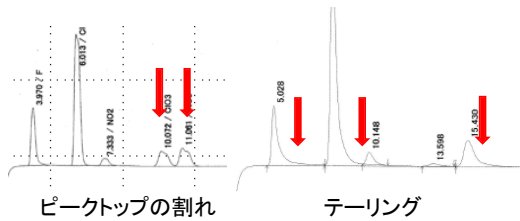
亜硝酸態窒素における標準液の調製法  
標準原液を0.4mL分取して精製水で100 mLにした後、検量線用として段階的に希釈していた(250倍希釈)。



標準液の調製精度を上げるために、標準原液の分取量を増やし、希釈倍率を下げることを助言した。

36

～クロマトグラムにおけるピークの不良例(事例紹介)～  
 ピーク形状の不良がみられた検査機関があった。  
 -カラムや流路等の汚染もしくは劣化が考えられる。



37

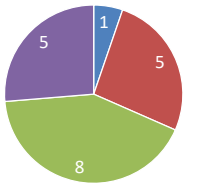
## VII. 各検査機関における検査の実施状況

38

### 各検査機関における検査の実施状況①

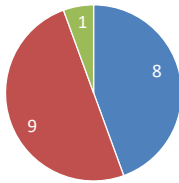
#### 試験開始までの日数

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。「告示法より」



■ 配付日当日 ■ 配付日～3日目  
 ■ 4日目～8日目 ■ 9日目～14日目

#### 標準原液

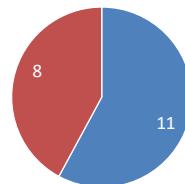


■ 關東化学(市販)  
 ■ 富士フィルム和光純薬(市販)  
 ■ 自己調製液

39

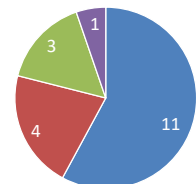
### 各検査機関における検査の実施状況②

#### 標準液の調製日



■ 使用時調製 ■ 使用日前調製

#### 混合標準液の使用期間



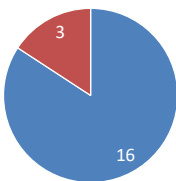
■ 使用時調製 ■ 1週間未満  
 ■ 1か月未満 ■ 3か月以上

40

### 各検査機関における検査の実施状況③

#### 空試験の実施

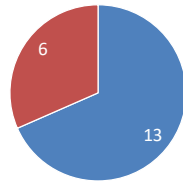
精製水を一定量採り、検水と同様に操作して試験溶液中のそれぞれの陰イオンの濃度を求め、検量線の濃度範囲の下限値を下回ることを確認する。「告示法」より



■ 実施した ■ 実施しなかった

#### ろ過の実施

検水をメンブランフィルターろ過装置でろ過し、初めのろ液約10 mLは捨て、次のろ液を試験溶液とする。「告示法」より

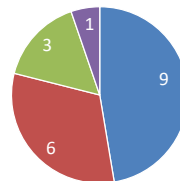


■ 実施した ■ 実施しなかった

41

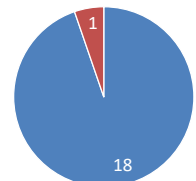
### 各検査機関における検査の実施状況④

#### 装置のメーカー



■ Thermo Fisher SCIENTIFIC  
 ■ 株式会社 島津製作所  
 ■ 東ソー株式会社  
 ■ 東亜ディーケーケー株式会社

#### サブレッサーの使用



■ 使用した ■ 使用しなかった

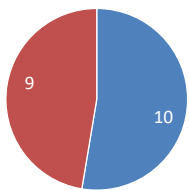
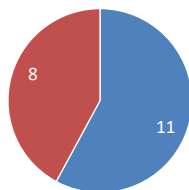
42

## 各検査機関における検査の実施状況⑤

### 検出器の種類

(硝酸態窒素)

(亜硝酸態窒素)



■ 電気伝導度検出器  
■ 紫外可視吸光度検出器

硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素とも、検出器による有意差は確認できなかった。<sup>43)</sup>

## 各検査機関における検査の実施状況⑥

### 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…

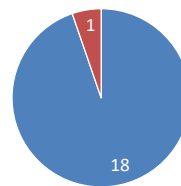
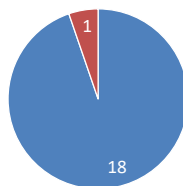
「告示法」より

○ 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

(硝酸態窒素)

(亜硝酸態窒素)



■ 4点以上\* ■ 4点未満

\*18機関のうち1機関は、0.0 mg/Lを含めて5点であった。

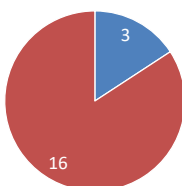
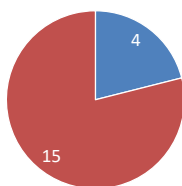
## 各検査機関における検査の実施状況⑦

### 検量線の原点通過

検量線の回帰式は原点を強制的に通わず、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。  
「妥当性評価ガイドライン」より

(硝酸態窒素)

(亜硝酸態窒素)



■ 通過している ■ 通過していない<sup>45)</sup>

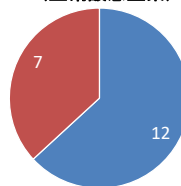
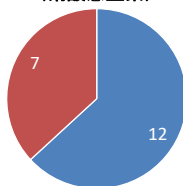
## 各検査機関における検査の実施状況⑧

### 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。  
「妥当性評価ガイドライン」より

(硝酸態窒素)

(亜硝酸態窒素)



■ 4以内 ■ 4を超える<sup>46)</sup>

## VIII. まとめ

### ◆ 精度管理の解析結果

#### 硝酸態窒素

参加した19機関の5回測定の平均値を用いて統計処理を行ったところ、Grubbsの棄却検定において棄却された検査機関はなく、  
全参加検査機関がフォローアップ対象とはならず、良好な結果であった。

#### 亜硝酸態窒素

参加した19機関の5回測定の前平均値を用いて統計処理を行ったところ、以下の該当条件により、5機関がフォローアップ対象となった。

- 1機関 Grubbsの棄却検定により棄却
- 3機関 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
- 1機関 検査機関内変動係数が10%を超過



#### ◆ 亜硝酸態窒素測定に関するフォローアップ内容

当センターから各検査機関へ指摘した点は、以下のとおりである。

- 検量線は、水質基準値の1/10濃度(0.004 mg/L)から、公比が4以下となるよう設定する。
- 検量線の濃度範囲は、サンプル濃度を含む範囲に設定する。
- 各ピークが十分に分離するカラム及び分析条件を選択する。
- クロマトグラムを拡大してピークを確認する。
- SOPを適切に記載した上で検査業務を運用する。

#### ◆ 告示法に基づく検査の実施状況

告示法及び妥当性評価ガイドラインにおける以下の内容について、一部の検査機関は遵守していなかった。

- 空試験の実施
- ろ過の実施
- 検量線の濃度点数
- 検量線の原点通過
- 検量線の各濃度の公比



**告示法及び妥当性評価ガイドラインに遵守した  
検査を行うことが重要である。**