

令和4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
山崎 貴子

1

本日の内容

- 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. フォローアップの実施状況
- VI. 告示法に基づく検査状況(参考)
- VII. 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、
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

4

実施要領①

- 参加機関数：15 機関(参考の1機関は除く※)
※試料配付日以降に参加のため
- 分析項目：テトラクロロエチレン
- 配付試料：ミネラルウォーターに塩酸(1+10)を加えて、テトラクロロエチレン標準液を添加したもの
(500 mLガラス瓶に充填)
- 試料配付日：令和 4年 10月 5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)を用いて、精度管理用試料から5回分の試料を採取し、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

6

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、フォローアップの対象となる)

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20%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 $\pm 20\%$ 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/bunseki2014/201404kaisetsu.pdf> 7

II. 解析方法

8

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

9

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) $\alpha\%$ 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

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

統計WEB「統計学の時間」
<https://bellcurve.jp/statistics/course/> 11

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

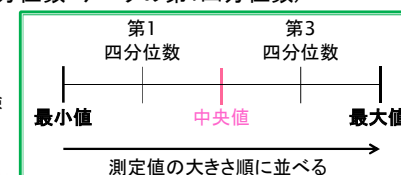
$$z = (X - \bar{X}) / s$$

X: 各検査機関の報告値の平均

$\bar{X}$: 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

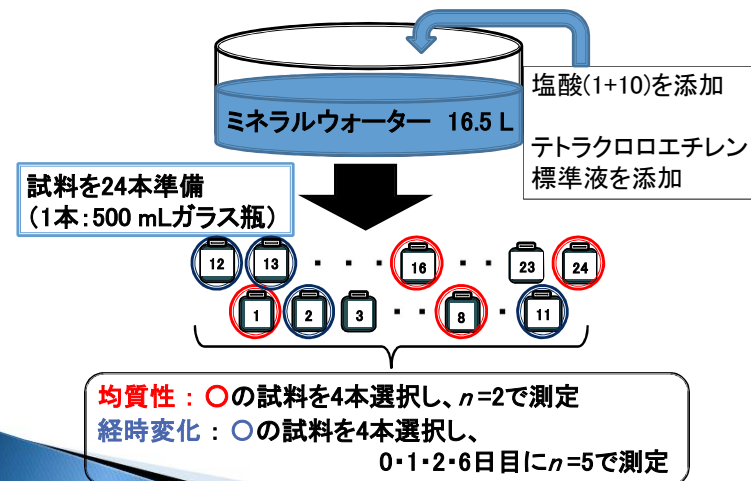


12

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

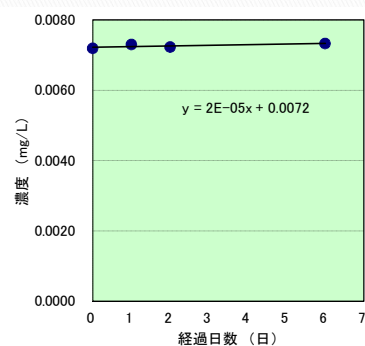
◆ 均質性

作製した配付試料(24本)のうち、
4本測定(1本につき $n=2$)

試料 ($n=2$)	テトラクロロエチレン (mg/L)
1	0.00723 0.00689
8	0.00740 0.00727
16	0.00745 0.00715
24	0.00703 0.00735
平均値(mg/L)	0.00722
標準偏差(mg/L)	0.000123
変動係数(%)	1.71

◆ 経時変化

配付日から0, 1, 2, 6日目に測定(各日 $n=5$)



試料作成日からの経過日数

15

IV. 解析結果の概要

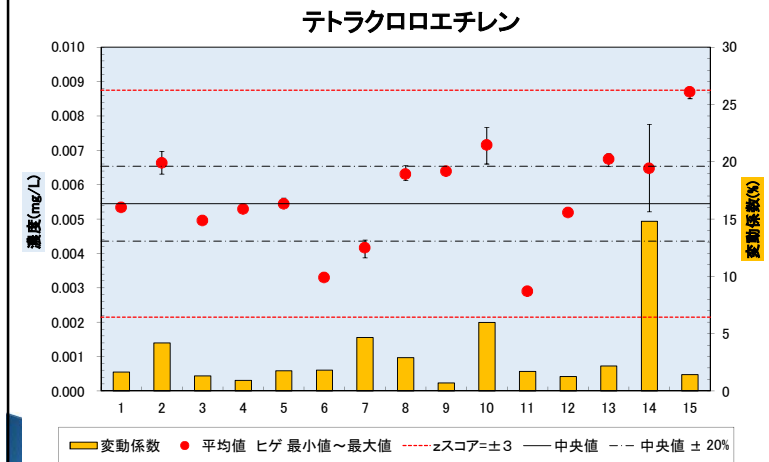
16

解析結果(テトラクロロエチレン)

検査機関数	15機関 (参考の1機関は除く)	平均値	0.00567 mg/L
Grubbs棄却 検定後の 検査機関数	15機関	中央値	0.00545 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	14.8 %
最大値	0.00870 mg/L	機関間 変動係数	26.5 %
最小値	0.00290 mg/L	添加濃度	0.007 mg/L
		水質基準値	0.01 mg/L

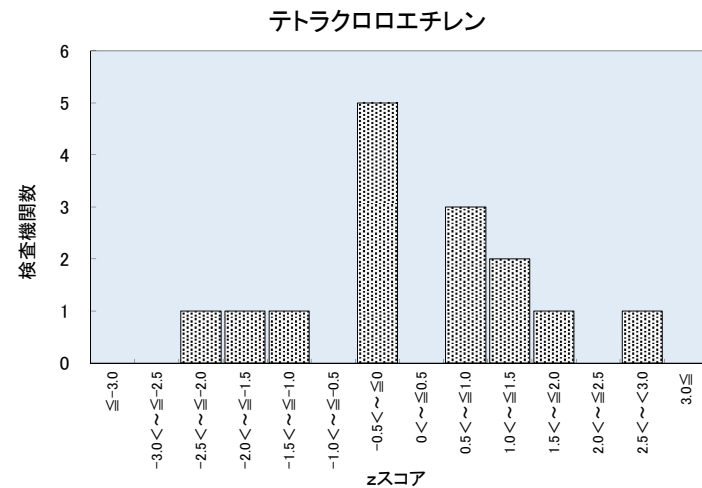
17

各検査機関の平均値及び変動係数



18

各検査機関におけるzスコアの度数分布



19

V. フォローアップの実施状況

20

➤フォローアップの対象となる機関は

見られなかった

➤フォローアップの参加機関数は、

15機関中1機関(参加希望)であった

21

フォローアップの実施内容

参加機関から、結果を受けて気になる点

➤報告値について

- ① 報告値(平均0.00716 mg/L)が中央値(0.00545 mg/L)に比べると高め
→ 試料の均質性及び経時変化に異常はない
・配送状況、保管方法により試料濃度に変化が生じた可能性あり

当センターから、提出書類を確認して気になる点

➤測定の詳細について

- ② 内部標準液の調製が7月→標準液は使用の都度調製すべき
- ③ 検量線データについて
 - A) 標準作業書(SOP)の検量線と今回の報告で検量点が異なる
 - B) 比(測定物質/内部標準物質)の記載について

22

VI. 告示法に基づく検査状況 (参考)

23

各検査機関の検査状況①

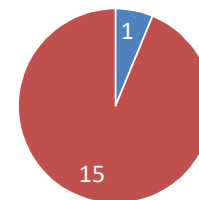
※参考の1機関も含める(計16機関)

試験開始までの日数

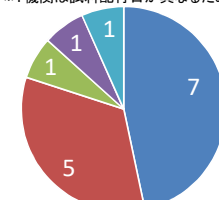
試料は、速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷蔵所に保存し、24時間以内に試験する。「告示法より」

※1機関は試料配付日が異なるため除外

検査方法



- パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ-質量分析法による一斉分析法
- ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ-質量分析法による一斉分析法



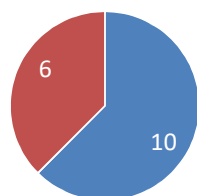
- 配付日当日
- 配付翌日～3日目
- 4日目～8日目
- 9日目～14日目
- 記載なし

24

各検査機関の検査状況②

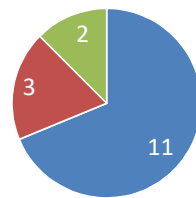
※参考の1機関も含める(計16機関)

標準液の調製日



■ 使用時調製
■ 使用日前調製

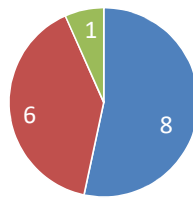
標準原液メーカー



■ 関東化学
■ 富士フィルム和光純薬
■ GLサイエンス

内部標準原液

※1機関は内部標準法でないため除外



■ 市販混合標準原液
■ 市販標準原液
■ 自己調整

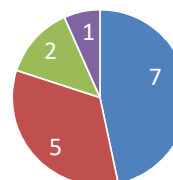
25

各検査機関の検査状況③

※参考の1機関も含める(計16機関)

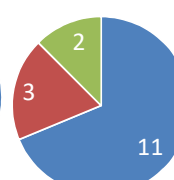
使用機器HS

※H5使用機関は合計15機関



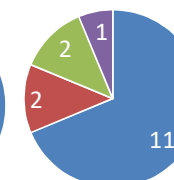
■ PerkinElmer
■ Shimadzu
■ Agilent
■ 日本電子

使用機器GC



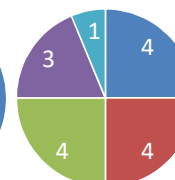
■ Shimadzu
■ Agilent
■ PerkinElmer

使用機器MS



■ Shimadzu
■ Agilent
■ PerkinElmer
■ 日本電子

分離カラムメーカー



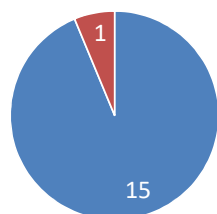
■ GLサイエンス
■ RESTEK
■ Agilent
■ PerkinElmer
■ Shimadzu

26

各検査機関の検査状況④

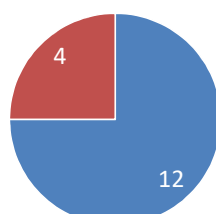
※参考の1機関も含める(計16機関)

検量線の濃度点数



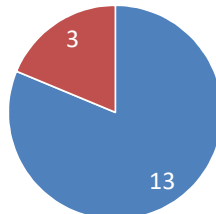
■ 4点以上 ■ 4点未満

検量線の原点通過



■ 通過していない
■ 通過している

検量点の公比



■ 4以内 ■ 4を超える

27

VII. まとめ

28

◆ 精度管理の解析結果

参加した15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なかった

◆ 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

- ・ 試験開始までの日数
- ・ 標準液の調製日
- ・ 内部標準法の使用
- ・ 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