

令和 6 年度

東京都水道水質検査精度管理講評会

令和 7 年 3 月

東京都保健医療局

目 次

I. 精度管理実施の目的	1
II. 実施の概要	
1 参加検査機関	1
2 実施項目	1
3 配付試料	1
4 実施時期	1
5 実施方法	2
6 解析機関	2
7 評価方法	2
III. 精度管理の解析結果	
1 臭素酸	2
2 トリクロロエチレン	4
IV. 告示法に基づく検査の実施状況	
1 臭素酸	4
2 トリクロロエチレン	5
V. まとめ	5
図表	
表 1 解析結果の概要	7
表 2 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数	8
表 3 各検査機関の z スコア及び誤差率	9
図 1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数	10
図 2 検査機関における z スコアの度数分布	11
図 3 告示法に基づく検査の実施状況	12
資料その他	
資料 1 参加検査機関	14
資料 2 製造フローシート	15
資料 3 令和 6 年度水道水質検査精度管理実施要領	17
資料 4 棄却検定及び z スコアの計算方法	21

I. 精度管理実施の目的

東京都では、「東京都水道水質管理計画」（平成 5 年 12 月 14 日策定、令和 5 年 6 月 30 日改正）により、東京都健康安全研究センター（以下、「当センター」という。）が中心となり、水道事業者及び水道法第 20 条第 3 項に規定する登録水質検査機関（以下、「検査機関」という。）を対象とした外部精度管理を実施している。

本外部精度管理は、対象の検査機関へ精度管理用試料を配付し、各検査機関における分析結果のばらつきの程度と正確さに関する実態を把握し、分析実施上の問題点等の改善を図ることにより、検査機関における水質検査の信頼性を一層高めることを目的とする。

II. 実施の概要

1 参加検査機関

31 機関（資料 1（14 ページ）のとおり）

2 実施項目

（1）無機物：臭素酸

（2）有機物：トリクロロエチレン

3 配付試料

配付試料の調製及び容器への分注は、林純薬工業株式会社が行った。

臭素酸の配付試料は、水道水に臭素酸イオン標準液（ BrO_3^- ：2000 mg/L）を添加して調製し、100 mL のポリエチレン容器に分注した。トリクロロエチレンの配付試料は、pH 値が約 2 となるように塩酸(1+10)を加えた超純水に、トリクロロエチレン標準原液（1000 mg/L）を添加して調製し、500 mL の褐色ガラス容器に分注した。配付試料の調製に係る詳細は、資料 2（15~16 ページ）のとおりである。実施項目の水道水等への添加濃度は、臭素酸は約 0.003 mg/L、トリクロロエチレンは約 0.006 mg/L とした。

各実施項目の配付試料の均質性を調査するため、90 本調製した配付試料から 10 本毎に抜き取り、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（平成 15 年 7 月 22 日厚生労働省告示第 261 号（最終改正令和 6 年 3 月 21 日厚生労働省告示第 99 号））（以下、「告示法」という。）に基づいた方法で 2 回ずつ測定した。その結果、配付試料はいずれの項目も均質であったことを確認した。

また、配付試料の経時変化を調査するため、後述する測定開始日から、臭素酸は 14 日目まで、トリクロロエチレンは 8 日目まで試料を測定した。その結果、いずれの項目も統計的に有意な濃度変化は認められなかった。

4 実施時期

測定開始日は令和 6 年 10 月 1 日（火）以降とし、令和 6 年 10 月 25 日（金）までに分析結果の提出を求めた。

5 実施方法

配付試料は、令和 6 年 9 月 27 日（金）に保冷下にて各検査機関へ発送した。

各検査機関は、配付試料を受け取った後、「令和 6 年度東京都水道水質検査精度管理実施要領」（資料 3（17~20 ページ））に従い保存及び分析を実施し、結果を当センター健康危機管理情報課事業推進担当に提出することとした。

6 解析機関

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

7 評価方法

データ処理は、各検査機関の 5 回測定の平均値（検査機関内平均値）を用いて Grubbs の棄却検定を行い、危険率 1%に入る検査機関の値を除外した後、データの第 1 四分位数、第 2 四分位数（検査機関間中央値）及び第 3 四分位数を算出した。その後、各検査機関の報告値について、 z スコア及び検査機関間中央値に対する検査機関内平均値の割合（以下、「誤差率」という。）と、検査機関内平均値及び標準偏差を用いて検査機関における変動係数（検査機関内変動係数）を算出した。評価基準は、以下の（1）及び（2）とし、各実施項目において評価基準のいずれかを満たさなかった検査機関には、原因究明及び改善報告書の提出を求めた。

- （1）検査機関の z スコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が臭素酸では $\pm 10\%$ 以内、トリクロロエチレンでは $\pm 20\%$ 以内であること。
- （2）検査機関内変動係数が、臭素酸では 10% 以下、トリクロロエチレンでは 20% 以下であること。

III. 精度管理の解析結果

臭素酸及びトリクロロエチレンの解析結果の概要を表 1（7 ページ）に示す。各検査機関における臭素酸及びトリクロロエチレンの濃度の平均値、標準偏差及び変動係数を表 2（8 ページ）に、 z スコア及び誤差率の値を表 3（9 ページ）に示す。また、各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数を図 1（10 ページ）に示し、平均値を●で、最小値~最大値をヒゲで、変動係数を棒グラフで表している。また、中央値は実線、 z スコア = ± 3 となる濃度値は点線、中央値 $\pm 10\%$ 又は中央値 $\pm 20\%$ となる濃度値は一点鎖線で表している。検査機関における z スコアの度数分布を図 2（11 ページ）に示す。棄却検定の方法と z スコアの算出方法は資料 4（21 ページ）に示すとおりである。

1 臭素酸

（1）解析結果の概要（表 1（7 ページ））

参加検査機関数は 28 機関で、各検査機関の 5 回測定の前平均値を用いて統計処理を行ったところ、Grubbs の棄却検定において 1 機関（No. 7）が棄却された。棄却された機関を除いて再び統計処理を行ったところ、最大値は 0.00352 mg/L、最小値は 0.00259 mg/L で、平均値は 0.00318

mg/L、中央値は 0.00314 mg/L であった。各検査機関の z スコアの範囲は-3.37~2.33、誤差率の範囲は-17.5~12.1%であった。また、検査機関内変動係数は最大で 4.4%、検査機関間変動係数は 6.2%であった。

(2) 評価基準を満たさなかった当該機関による原因究明及び改善策

1 機関 (No. 7) は、Grubbs の棄却検定で棄却され、z スコアが $|z| \geq 3$ かつ誤差率が $\pm 10\%$ を超えたことにより評価基準を満たさなかった。また、1 機関 (No.25) は、z スコアが $|z| \geq 3$ かつ誤差率が $\pm 10\%$ を超えたことにより評価基準を満たさなかった。

ア No.7 機関

SOP の見直し、新たに標準液を購入して標準液の再調製、機器設定の確認及び作業者同士の作業内容の確認等の検証を行った後、精度管理試料の余分を測定したが、結果報告時と測定値の変化はなかった。また、装置洗浄実施後に再度余分を測定したが、測定値に変化はなかった。そこで、評価基準を満足しなかった原因は、検査試料の汚染が考えられるが、その汚染経路は不明としていた。

具体的な改善策は、検査室の整理、検査器具の洗浄・保管、検査準備他及び基本について再教育を行うとしていた。

イ No.25 機関

精度管理本試験時における標準液の劣化・汚染、試料の取り間違い・計算ミス・転記ミス、標準液の調製ミス、機器の不具合、ピークの処理ミスを再確認したが、特に原因は見当らなかった。ただし、調製濃度による差し込み試験において示される濃度値が低くなる傾向があった。また、移動相を吸い上げるチューブの周囲に気泡が多数付いているのが気になった。そこで、機器にはデガッサーが付属しているものの移動相を脱気してみたところ、精度管理試料の余分の測定では中央値に近くなり、差し込み試験においても誤差率が 10%以内となった。これにより、評価基準を満足しなかった原因は移動相の脱気が不十分であったことによるであった。

具体的な改善策は、移動相の脱気を行うこと、他分析も含めデガッサーの交換も視野に入れてメーカーに問い合わせるとしていた。

(3) 当センターによる原因究明及び改善策

ア No.7 機関

原因究明として、検査試料の汚染の具体的な原因が示されておらず、また、精度管理試料の余分の再測定と本試験とで測定値に変化がなく、再測定結果のみでは結果の信頼性を確認することができないため、不十分と判断した。ただし、SOP 等を確認し、操作上においては特に問題は見られないため、当該機関と当センターによるクロスチェックを行い、検査精度を確認することとした。また、当該機関の標準液調製における操作工程を確認するため、当センターで調製した検量線用標準液を当該機関が調製した標準液で作成した検量線を用い、分析してもらうこととした。

クロスチェックの試料等は次のとおりである。

(ア) クロスチェック用試料 (当センター調製) : 水道水に臭素酸標準液を添加した試料

(イ) 当センターが調製した検量線用標準液 : 0.001 mg/L~0.02 mg/L で 6 点分の試料

その結果、は次のとおりであった。

(ア) クロスチェック試料における測定値 (n=5) の平均の誤差は 8.8%と 10%未満であった。

(イ) 当センターが調製した検量線用標準液 6 点分を試料として、当該機関が測定した際の調製濃度との誤差は-3.0~3.5%と 10%未満であった。

これらのことから、当該機関の検査の信頼性を確認することができた。そこで、今後は当該機関が示した改善策を徹底し水質検査の信頼性を確保してもらうとともに、次の点について助言した。

- ・ 機器の状態や測定値の信頼性を確認するために、調製濃度による差し込み試験を今後も着実に実施し、機器の不具合が疑われる場合は、再測定や機器の洗浄等の適切な処置を行うこと。
- ・ 通常検査において、毎回検量線用標準液の面積値を記録等しておき、大きく変動した時には機器の状態を確認する等適切な処置を行うこと。
- ・ 機器の状態を良好に維持するために、機器の使用時点検や機器メーカーによる定期点検を引き続き実施するのが望ましい。

イ No.25 機関

原因究明及び改善策について精査したところ、妥当であると考えられた。そこで、今後は当該機関が示した改善策を徹底し水質検査の信頼性を確保してもらうとともに、ア (No.7 機関) と同様の助言を行った。

2 トリクロロエチレン

(1) 解析結果の概要 (表 1 (7 ページ))

参加検査機関数は 31 機関で、各検査機関の 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、最大値は 0.00567 mg/L、最小値は 0.00403 mg/L で、平均値は 0.00475 mg/L、中央値は 0.00470 mg/L であった。各検査機関の z スコアの範囲は-1.90~2.75、誤差率の範囲は-14.3~20.6%であった。また、検査機関内変動係数は最大で 7.2%、検査機関間変動係数は 8.6%であった。

(2) 評価基準を満たさなかった検査機関とその原因究明及び改善策

全参加検査機関が評価基準を満たしていた。

IV. 告示法に基づく検査の実施状況

参加検査機関が告示法に基づいて試験をしているかを判断するために、水質検査精度管理報告書の内容から、以下の項目について確認した。

1 臭素酸 (図 3-1 (12 ページ))

(1) 検査方法

告示法では、イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法 (別表第 18) 及び液体クロマトグラフィー質量分析法 (別表第 18 の 2) が規定されている。28 機関の内訳を見ると、別表第 18 が 24 機関、別表第 18 の 2 が 4 機関であった。

(2) 標準液の調製

標準原液は、28 機関中 1 機関が自己調製液を、27 機関が市販標準原液を使用していた。また、告示法では、標準液は使用の都度調製することとしているが、28 機関のうち、1 機関が試験開始日より前に調製していた。

(3) ろ過操作

告示法では、検水を孔径約 0.2 μm の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こととしているが、28 機関中 2 機関はろ過操作を実施していなかった。

(4) 検量線の作成

告示法では、示された検量線の濃度上限を超えない範囲で、4 段階以上に調製した標準液を用いることとしており、全参加検査機関が実施していた。

(5) 空試験

告示法では、空試験を行うこととしており、全参加検査機関が実施していた。

2 トリクロロエチレン (図 3-2 (13 ページ))

(1) 検査方法

告示法では、パージ・トラップーガスクロマトグラフィー質量分析計による一斉分析法 (別表第 14) 及びヘッドスペースガスクロマトグラフィー質量分析計による一斉分析法 (別表第 15) が規定されている。31 機関の内訳を見てみると、別表第 14 が 16 機関、別表第 15 が 15 機関であった。

(2) 標準液の調製

標準原液は、全参加検査機関が市販混合標準原液を使用していた。また、告示法では、標準液は、使用の都度調製することとしているが、31 機関のうち、2 機関が試験開始日より前に調製し、4 機関は調製日不明であった。

(3) 内部標準液の調製

内部標準原液は、31 機関中 2 機関が自己調製原液を、9 機関が市販標準原液を 20 機関が市販混合標準原液を使用していた。また、告示法では、内部標準液は、使用の都度調製することとしているが、31 機関中 4 機関が試験開始日より前に調製していた。

(4) 検量線の作成

告示法では、示された検量線の濃度上限を超えない範囲で、4 段階以上に調製した標準液を用いることとしており、全参加検査機関が実施していた。

(5) 空試験

告示法では、空試験を行うこととしており、全参加検査機関が実施していた。

V. まとめ

今年度は、臭素酸及びトリクロロエチレンについて外部精度管理を実施した。

また、各実施項目における各検査機関の報告値の評価は、Grubbs の棄却検定後に、z スコア及び誤差率、検査機関内変動係数により行った。

1 臭素酸について

参加した 28 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 1 機関 (No.7) が棄却された。棄却された機関を除いて再び統計処理を実施したところ、z スコアが $|z| \geq 3$ かつ誤差率が $\pm 10\%$ を超えたことにより評価基準を満たさなかった機関が 1 機関 (No.25) あった。

No.7 の評価基準を満たさなかった原因は、検査試料の汚染によるものとしていたが、当センターとしては、検査試料の汚染の具体的な原因が示されていないこと等から原因究明を不十分とし、当該機関と当センターによるクロスチェックを行うこととした。クロスチェックの結果、当該機関と当センターによる測定平均値 ($n=5$) の誤差は 8.8%、各検量線用標準液の誤差は -3.0~3.5% と 10% 未満であり、当該機関の検査の信頼性を確認することができた。そこで、当該機関が示した改善策を徹底してもらうとともに、通常検査において毎回、検量線用標準液の面積値を記録しその変動を確認することや、機器メーカーによる定期点検を引き続き実施して装置を良好な状態に維持すること等の助言を行った。

No.25 の評価基準を満たさなかった原因は、装置にデガッサーが付いているものの、移動相の脱気が不十分であったためとしていた。当センターとしては、原因究明は妥当であると判断し、当該機関が示した改善策を徹底してもらうとともに、No.7 機関と同様の助言を行った。

なお、告示法に基づく検査の実施状況では、ろ過操作等において、告示法を遵守していない機関が一部見られた。機器の状態を良好に保ち、信頼性ある結果を出すためには、告示法を遵守することが望ましい。

2 トリクロロエチレンについて

参加した 31 機関の 5 回測定 of 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、全参加検査機関が評価基準を満たしており、良好な結果であった。

なお、告示法に基づく検査の実施状況では、標準液の調製及び内部標準液の調製日について、告示法を遵守していない機関が一部見られた。遵守していない機関は、いずれも都度調製ではなく、試験開始日前に調製していた。調製日の遵守は、適切な調製濃度の標準液を用いて試験を行う上で重要な点である。今後は、適切に対応することが望まれる。

表 1 解析結果の概要

項目	臭素酸	トリクロロエチレン
参加検査機関数	28	31
棄却検定後の検査機関数	27	31
最大値 (mg/L)	0.00352 (0.00488)	0.00567
最小値 (mg/L)	0.00259	0.00403
検査機関内変動係数 最大値 (%)	4.4	7.2
平均値 (mg/L)	0.00318	0.00475
標準偏差 (mg/L)	0.00020	0.00041
検査機関間変動係数 (%)	6.2	8.6
検査機関間中央値 (mg/L)	0.00314	0.00470
z スコアの±3の範囲 (mg/L)	0.00265 ~ 0.00363	0.00364 ~ 0.00576
中央値の±10%又は±20%の範囲 (mg/L)	0.00283 ~ 0.00345	0.00376 ~ 0.00564
z スコアの範囲	-3.37 ~ 2.33	-1.90 ~ 2.75
誤差率の範囲 (%)	-17.5 ~ 12.1	-14.3 ~ 20.6
Grubbs棄却検定で棄却された検査機関数	1	0
評価基準を満たさなかった検査機関数	1	0
水質基準値 (mg/L)	0.01	0.01

() : Grubbsの棄却検定前の値

誤差率：検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値の割合

表2 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数

臭素酸

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.00306	0.00007	2.4
2	-	-	-
3	0.00303	0.00007	2.2
4	0.00299	0.00005	1.8
5	0.00328	0.00000	0.0
6	0.00314	0.00006	1.9
7	0.00488	0.00009	1.9
8	0.00326	0.00006	1.8
9	0.00312	0.00004	1.2
10	-	-	-
11	0.00316	0.00003	1.0
12	0.00331	0.00002	0.5
13	0.00336	0.00005	1.4
14	0.00305	0.00002	0.6
15	0.00304	0.00009	2.8
16	0.00306	0.00003	1.1
17	0.00307	0.00008	2.6
18	0.00296	0.00011	3.8
19	0.00311	0.00006	1.9
20	0.00339	0.00012	3.6
21	0.00348	0.00006	1.9
22	0.00328	0.00006	1.8
23	0.00326	0.00007	2.3
24	-	-	-
25	0.00259	0.00004	1.4
26	0.00328	0.00002	0.7
27	0.00314	0.00003	0.9
28	0.00313	0.00010	3.1
29	0.00314	0.00006	2.0
30	0.00352	0.00005	1.4
31	0.00352	0.00015	4.4

トリクロロエチレン

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.00436	0.00002	0.4
2	0.00448	0.00001	0.2
3	0.00566	0.00002	0.3
4	0.00534	0.00019	3.6
5	0.00427	0.00016	3.7
6	0.00459	0.00003	0.8
7	0.00484	0.00005	1.1
8	0.00431	0.00003	0.7
9	0.00497	0.00002	0.4
10	0.00479	0.00034	7.2
11	0.00456	0.00006	1.2
12	0.00447	0.00003	0.7
13	0.00513	0.00018	3.6
14	0.00487	0.00013	2.6
15	0.00498	0.00020	4.0
16	0.00430	0.00001	0.2
17	0.00403	0.00007	1.8
18	0.00493	0.00015	3.1
19	0.00547	0.00011	1.9
20	0.00507	0.00002	0.3
21	0.00567	0.00016	2.8
22	0.00423	0.00013	3.0
23	0.00450	0.00003	0.6
24	0.00474	0.00002	0.5
25	0.00470	0.00014	2.9
26	0.00470	0.00008	1.7
27	0.00493	0.00013	2.7
28	0.00455	0.00009	2.1
29	0.00476	0.00004	0.9
30	0.00438	0.00003	0.7
31	0.00468	0.00015	3.3

注) 「-」は不参加の機関である。

表 3 各検査機関の z スコア及び誤差率

臭素酸			トリクロロエチレン		
検査機関番号	zスコア	誤差率(%)	検査機関番号	zスコア	誤差率(%)
1	-0.49	-2.5	1	-0.97	-7.2
2	-	-	2	-0.62	-4.7
3	-0.67	-3.5	3	2.73	20.4
4	-0.92	-4.8	4	1.82	13.6
5	0.86	4.5	5	-1.22	-9.1
6	0.00	0.0	6	-0.31	-2.3
7	10.67	55.4	7	0.40	3.0
8	0.74	3.8	8	-1.11	-8.3
9	-0.12	-0.6	9	0.77	5.7
10	-	-	10	0.26	1.9
11	0.12	0.6	11	-0.40	-3.0
12	1.04	5.4	12	-0.65	-4.9
13	1.35	7.0	13	1.22	9.1
14	-0.55	-2.9	14	0.48	3.6
15	-0.61	-3.2	15	0.80	6.0
16	-0.49	-2.5	16	-1.14	-8.5
17	-0.43	-2.2	17	-1.90	-14.3
18	-1.10	-5.7	18	0.65	4.9
19	-0.18	-1.0	19	2.19	16.4
20	1.53	8.0	20	1.05	7.9
21	2.08	10.8	21	2.75	20.6
22	0.86	4.5	22	-1.33	-10.0
23	0.74	3.8	23	-0.57	-4.3
24	-	-	24	0.11	0.9
25	-3.37	-17.5	25	0.00	0.0
26	0.86	4.5	26	0.00	0.0
27	0.00	0.0	27	0.65	4.9
28	-0.06	-0.3	28	-0.43	-3.2
29	0.00	0.0	29	0.17	1.3
30	2.33	12.1	30	-0.91	-6.8
31	2.33	12.1	31	-0.06	-0.4

注) 「-」は不参加の機関である。

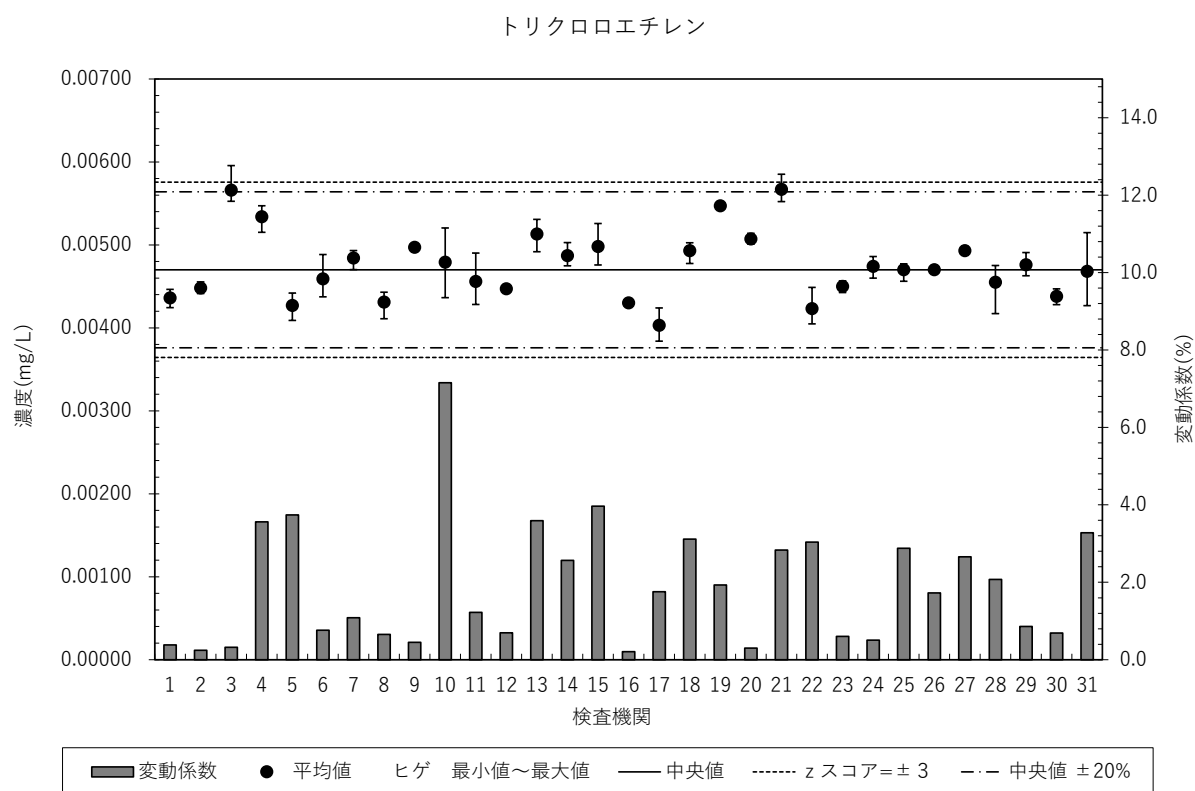
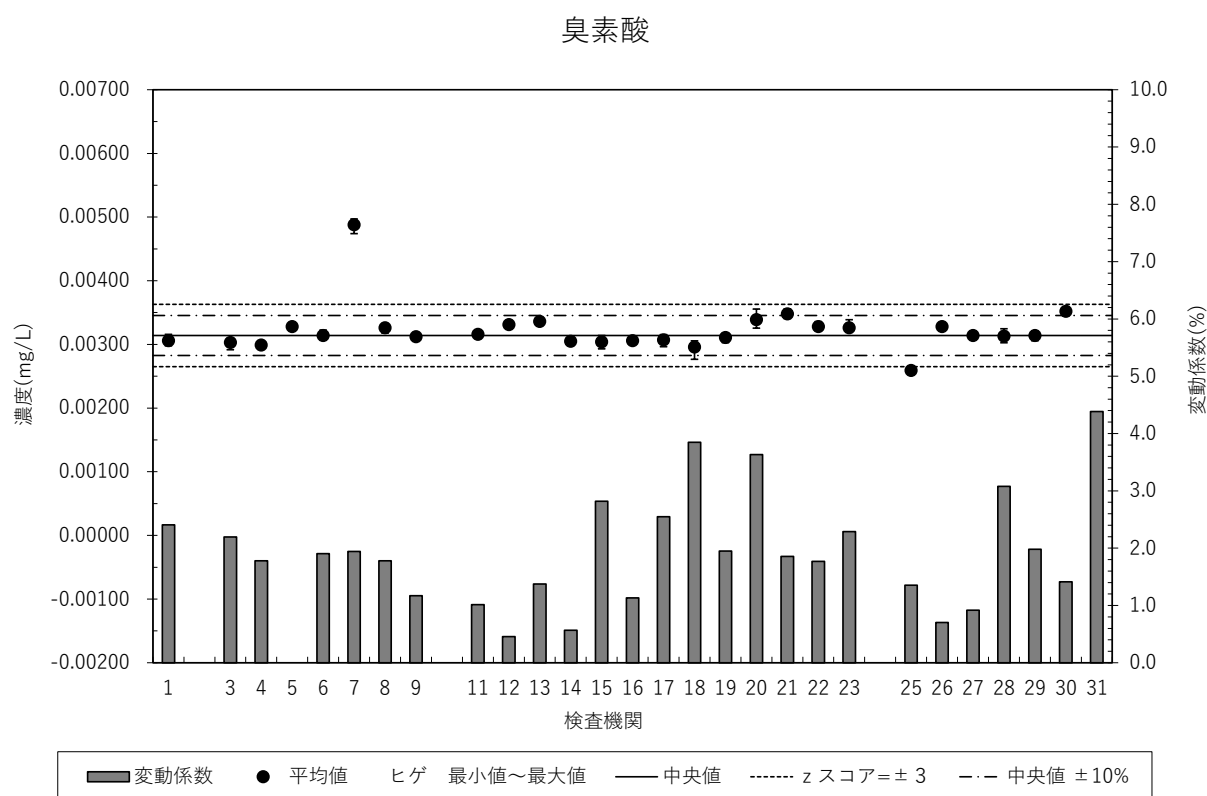


図1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数

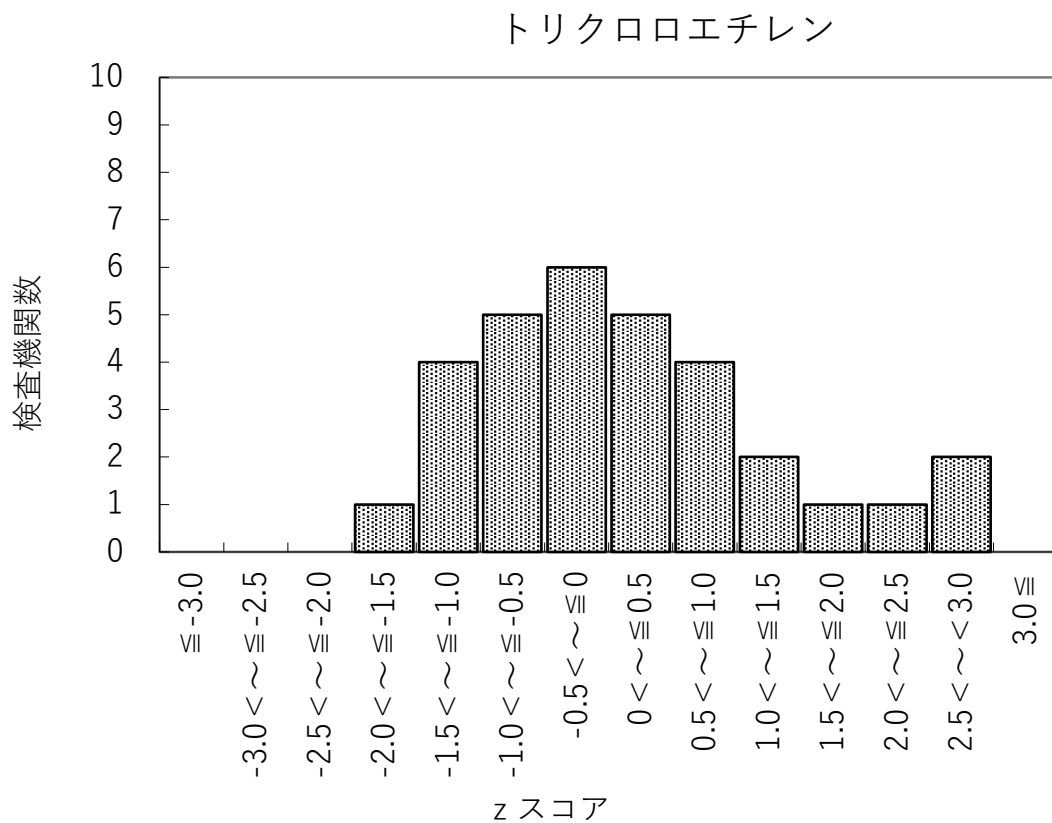
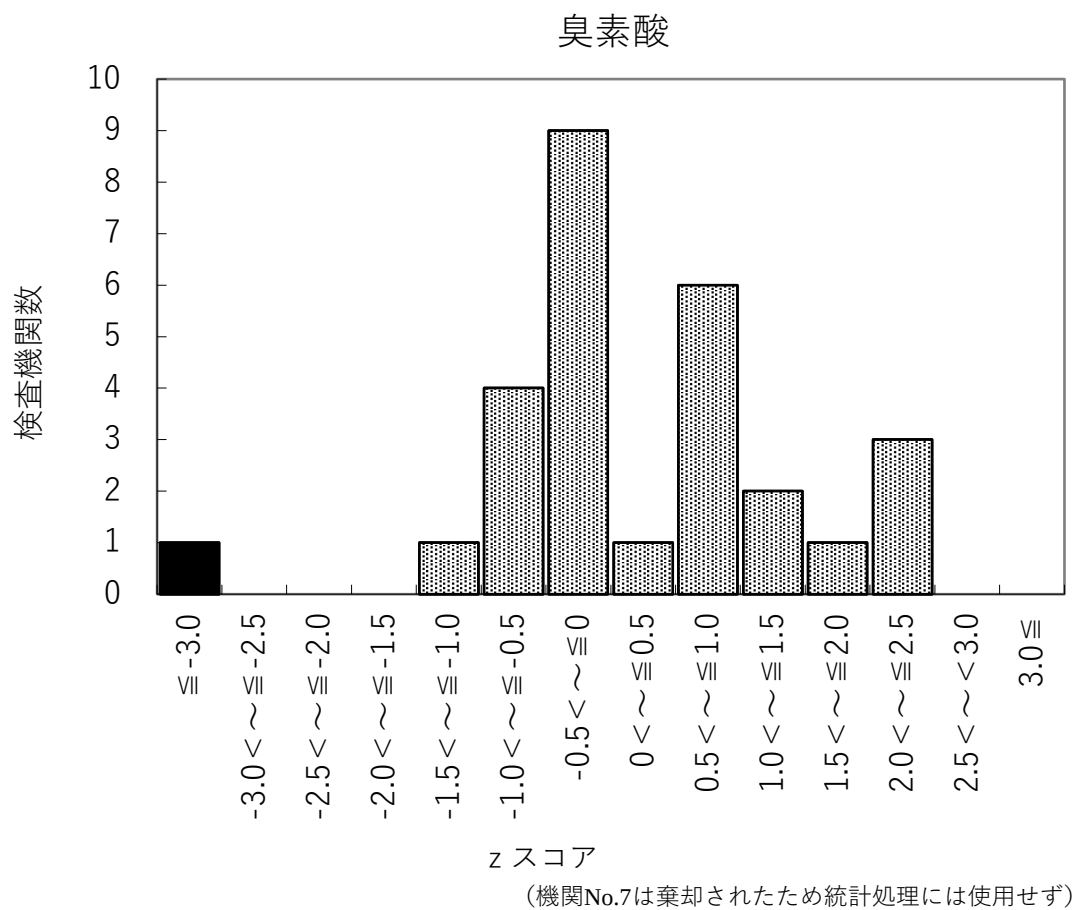
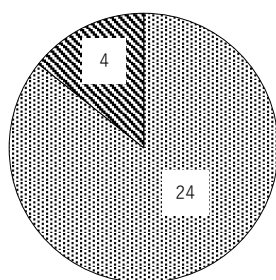


図2 検査機関における z スコアの度数分布

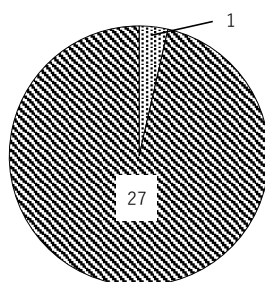
【検査方法】



イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光度法 (別表第18)

液体クロマトグラフィー質量分析法 (別表第18の2)

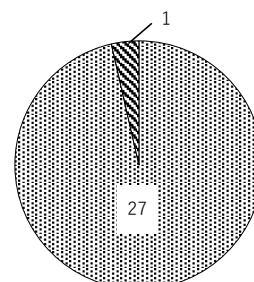
【標準原液】



自己調製原液 市販標準原液

【標準液の調製】

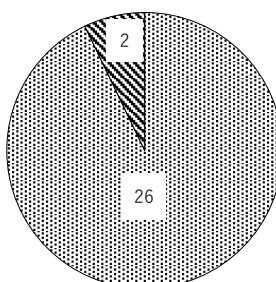
標準液は、使用の都度調製する。



使用の都度調製 試験開始前に調製

【ろ過操作】

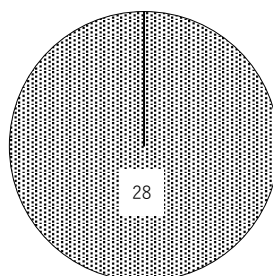
孔径約0.2 μmのメンブランフィルターろ過装置でろ過



行った 行わなかった

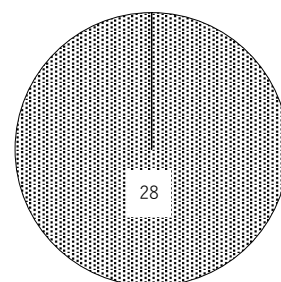
【検量線の作成】

標準液を段階的にメスフラスコ4個以上採り、告示法で示した濃度範囲の上限を超えない範囲で調製する。



告示法どおり

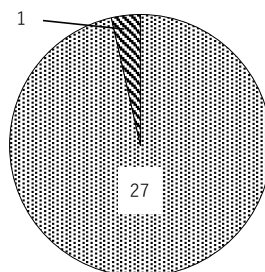
【空試験】



行った

参考【試験開始までの日数】

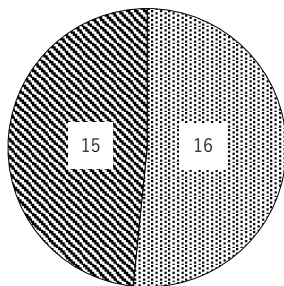
速やかに試験できない場合は、2週間以内に試験する。



2週間以内 2週間超過

図3-1 告示法に基づく検査の実施状況 (臭素酸)

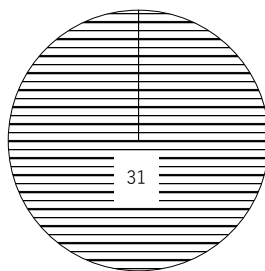
【検査方法】



■ パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法（別表第14）

■ ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法（別表第15）

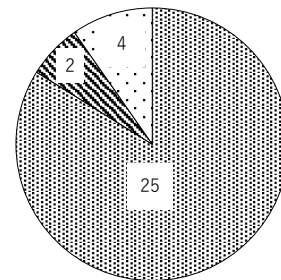
【標準原液】



■ 市販混合標準原液

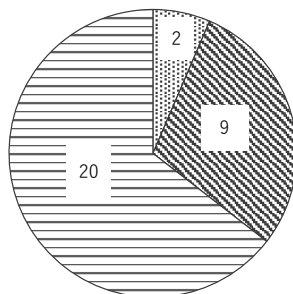
【標準液の調製】

標準液は、使用の都度調製する。



■ 使用の都度調製 ■ 試験開始前に調製 ■ 不明

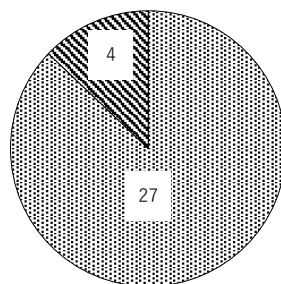
【内部標準液】



■ 1. 自己調製原液 ■ 2. 市販標準原液 ■ 3. 市販混合標準原液

【内部標準液の調製】

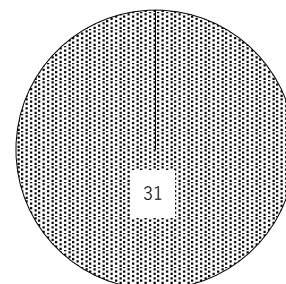
内部標準液は、使用の都度調製する。



■ 使用の都度調製 ■ 試験開始前に調製

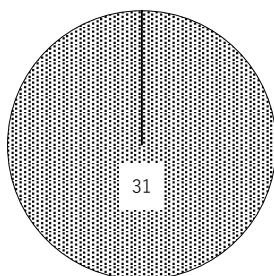
【検量線の作成】

標準液を段階的にメスフラスコ4個以上採り、告示法で示した濃度範囲の上限を超えない範囲で調製する。



■ 告示法どおり

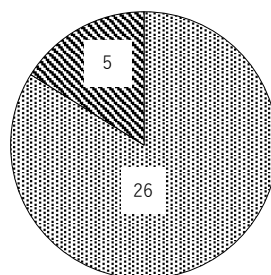
【空試験】



■ 行った

参考【試験開始までの日数】

速やかに試験できない場合は、24時間以内に試験する。



■ 24時間以内 ■ 24時間超過

図3-2 告示法に基づく検査の実施状況（トリクロロエチレン）

参加検査機関

水道事業体（4機関）

昭島市水道部
 東京都水道局水質センター
 東京都水道局多摩水道改革推進本部
 羽村市上下水道部

厚生労働大臣登録検査機関（27機関）

※登録番号順

一般社団法人東京都食品衛生協会	東京テクニカル・サービス株式会社
内藤環境管理株式会社	芝浦セムテック株式会社
株式会社江東微生物研究所	株式会社新環境分析センター
平成理研株式会社	東海プラント株式会社
環境未来株式会社	株式会社ユーベック
一般財団法人東京顕微鏡院	株式会社ケイ・エス分析センター
オーヤラックスクリンサービス株式会社	株式会社環境計量センター
株式会社メイキョー	日本総合住生活株式会社
株式会社静環検査センター	株式会社日本分析
いであ株式会社	株式会社環境技研
一般財団法人日本食品分析センター	株式会社イオ
藤吉工業株式会社	株式会社ショウエイ
株式会社 山梨県環境科学検査センター	ヒロエンジニアリング株式会社
株式会社那須環境技術センター	

製造フローシート

資料2-1

○ 臭素酸

試料製造

項目	添加濃度
臭素酸	約0.003 mg/L

20 L タンク
(材質：ポリエチレン)

水道水注入

予め5分以上放流した水道水を20 Lタンクに20 L入れる。

ブランク水採取

20 Lタンクからブランク水を採取する。

2 Lを初流カット後、100 mL ポリ瓶に充填する。(ブランク水採取量：100 mL×2本)

標準液の添加

臭素酸イオン標準液 (BrO_3^- ：2000 mg/L) を 0.03 mL添加する。

攪拌

ポリエチレン製の棒等で100回以上攪拌する。

* ブランク水の採取で抜いた水量を補充しない。

充填

充填容器 ： 100 mL ポリ瓶、ポリエチレンキャップ

充填設備 ： (例) サイホンを使用した落差による充填

(送液配管：ポリエチレン製、黒ゴム管：天然ゴム製)

充填前初流カット ： 2 L

充填本数 ： 100 mL×90 本

包装

ラベル貼付 ： 予備試験・本試験用試料に、委託者が指定したラベルを貼り付ける。

試料梱包 ： 予備試験用は、全試料を冷蔵保管庫に保管し、委託者が指定した日に、ラベル番号001、003、005、007、009、011、019、021、031、041、051、061、071、081、089の15本及びブランク水1本を東京都健康安全研究センターへ元払いで冷蔵便にて発送する。

本試験用は、臭素酸測定用試料及びトリクロロエチレン測定用試料各1本ずつを1組として専用の段ボール箱等に梱包し、全試料を冷蔵保管庫に保管し、委託者が指定した日に、参加機関へ着払いで冷蔵便にて発送する。また、予備試験と同様に、15本及びブランク水1本を東京都健康安全研究センターへ元払いで冷蔵便にて発送する。

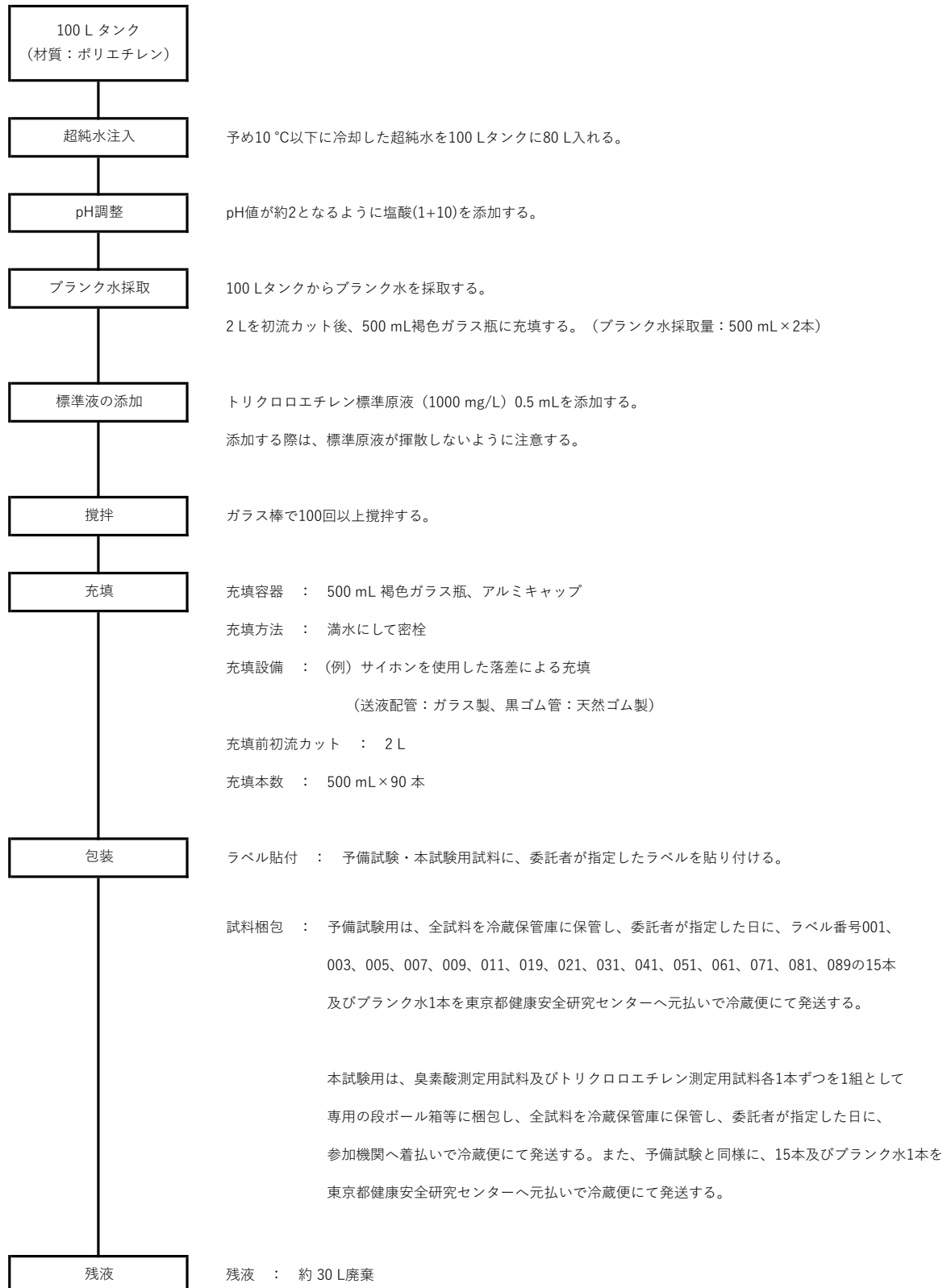
残液

残液 ： 約6.8 L廃棄

○ トリクロロエチレン

項目	添加濃度
トリクロロエチレン	約0.006 mg/L

試料製造 調液は、タンク本体の氷冷等により超純水を10℃以下に保った状態で気泡を立てないように行う。



令和 6 年度東京都水道水質検査精度管理実施要領

1 目的

東京都では、「東京都水道水質管理計画」（平成 5 年 12 月 14 日策定、令和 5 年 6 月 30 日改正）により、東京都健康安全研究センター（以下、「当センター」という。）が中心となり、水道事業者及び水道法（昭和 32 年法律第 177 号）第 20 条第 3 項に規定する登録検査機関（水質検査を行う区域に東京都を含むもの。以下、「検査機関」という。）を対象とした外部精度管理を実施しています。

本外部精度管理は、対象の検査機関へ精度管理用試料を配付し、各検査機関における分析結果のばらつきの程度と正確さに関する実態を把握し、分析実施上の問題点等の改善を図ることにより、検査機関における水質検査の信頼性を一層高めることを目的とします。

2 分析項目

- (1) 無機物：臭素酸
- (2) 有機物：トリクロロエチレン

3 配付試料の概要

試料は、令和 6 年 9 月 27 日(金)に料金着払いで冷蔵便にて発送し、令和 6 年 10 月 1 日(火)までに配送する予定です^{注 1)}。なお、試料容器は、ビニールで包装しており、表面の結露により持ち運びの際に手を滑らせて落とす危険性があるため、十分に注意してください。

試料名	容量	個数 ^{注 2)}	備考
試料 A 臭素酸	100 mL ポリ瓶	1	水溶液
試料 B トリクロロエチレン	500 mL 褐色ガラス瓶	1	水溶液 ^{注 3)}

注 1) 配送条件：配送業者は佐川急便株式会社（飛脚クール便を利用）、発送元地域は鳥取県、サイズは 60 サイズです。

注 2) どちらか一方の分析項目に参加の場合も、両方の試料を配付します。

注 3) pH 値が約 2 となるように塩酸（1+10）を添加しています。

4 試料の分析

(1) 測定開始日

令和 6 年 10 月 1 日(火)以降としてください。なお、測定開始まで試料は開封しないでください。

(2) 試料の保存及び分析方法

試料の保存及び分析は、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（平成 15 年 7 月 22 日厚生労働省告示第 261 号（最終改正令和 6 年 3 月 21 日厚生

労働省告示第 99 号)) (以下、「告示法」という。) で実施してください。なお、告示法に示された、試料採取時の保存試薬や残留塩素除去剤を各機関が添加する必要はありません。

試料名	告示法に掲げる分析方法
試料 A 臭素酸	イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法 (別表第 18) 液体クロマトグラフィー質量分析法 (別表第 18 の 2)
試料 B トリクロロエチレン	パージ・トラップーガスクロマトグラフィー質量分析計による一斉分析法 (別表第 14) ヘッドスペースーガスクロマトグラフィー質量分析計による一斉分析法 (別表第 15)

(3) 留意点

- ア 分析を行う者は、日常における当該項目の分析担当者としてください。
- イ 試料の開封は分析担当者が行い、試料の破損等の異常が認められた場合には、「11 問合せ先」の【分析に関する問合せ先】までご連絡ください。
- ウ 分析は、試料から 1 回分の測定量を 5 回分取したものをそれぞれ測定して、計 5 回行ってください。
- エ 機器の不具合等により検査に不都合が生じた場合は、その旨を水道水質検査精度管理報告書の備考欄に記入してください。

5 水道水質検査精度管理報告書等の提出

検査機関は、水道水質検査精度管理報告書及び検査機関情報の Excel ファイルを用いて、以下の (1) 及び (5) を作成し、(2) ～ (4) の資料と併せて提出してください。提出方法は、(1) 及び (5) は電子メール、(1) ～ (4) は配付試料に同封する返信用封筒等による郵送とし、「9 水道水質検査精度管理報告書等の提出先」宛へ送付してください。

なお、Excel ファイルは、東京都健康安全研究センターの Web サイトからもダウンロードできます (https://www.tmiph.metro.tokyo.lg.jp/lb_kankyo/room/suisitu/)。

(1) 水道水質検査精度管理報告書及び測定の詳細

水道水質検査精度管理報告書に、検査機関番号、試料番号、試験操作開始日、測定値、貴機関の定量下限値、分析方法及び選択した分析方法の詳細を入力し、ファイル名を「貴機関の検査機関番号-水道水質検査精度管理報告書」(例：1-水道水質検査精度管理報告書)として保存し、印刷物と Excel ファイルの両方を提出してください。なお、報告値は、**印刷された報告書の値を採用します。**また、分析結果における各項目の測定値が定量下限値未満の場合は、「0」と表記してください。

(2) 分析チャート等

試料分析や検量線作成のためのチャート等、分析結果に係る全ての情報について、A4 サイズに形式を揃え、写し 1 部を提出してください。提出に際しては、分析項目ごとに全ての情報を整理し、第三者が分析操作の流れを理解できるようにまとめてください。

(3) 検量線

A4 サイズに形式を揃え、写し 1 部を提出してください。

(4) 検査標準作業書、操作手順のフローシート等

貴機関の検査標準作業書、操作手順を示したフローシート、本分析に係る作業記録及び分析結果の計算過程を記載したメモ等について、写し 1 部を提出してください。

(5) 検査機関情報

検査機関番号、検査機関名、連絡先、分析担当者の氏名、当該分析項目の経験年数及び今年度（令和 6 年 4 月から 9 月まで）の処理検体数を入力し、ファイル名を「貴機関の検査機関番号-検査機関情報」（例：1-検査機関情報）として保存したファイルを提出してください。

6 水道水質検査精度管理報告書等の入力における留意点

- (1) 分析結果の測定値は mg/L で表し、有効数字を 3 桁（4 桁目を四捨五入します）として入力してください。特に単位には注意してください。
- (2) 報告書及び測定の詳細のファイルは、表記する単位を変更しないでください。また、記入欄（行や列）を増やす等、様式の変更は絶対にしないでください。

7 水道水質検査精度管理報告書等の提出期限

令和 6 年 10 月 25 日(金)必着

8 評価方法

(1) 算出データ

z スコア

検査機関間中央値との誤差率（以下、「誤差率」とする。）

検査機関内変動係数

(2) 評価基準

水道水質検査精度管理報告書の結果は、以下の基準により評価します。

- ア 検査機関の z スコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が臭素酸では $\pm 10\%$ 以内、トリクロロエチレンでは $\pm 20\%$ 以内であること。
- イ 検査機関内変動係数が、臭素酸では 10% 以下、トリクロロエチレンでは 20% 以下であること。

(3) 原因究明及び改善報告書提出について

各分析項目において評価基準を満たさなかった検査機関及び分析結果に疑義がある検

査機関には、11月中旬に書面にて連絡し、原因究明及び改善報告書の提出を求めます。

【原因究明及び改善報告書の提出期限：令和6年12月13日(金)**必着**】

評価基準を満たさなかった検査機関に対しては、原因究明等のための実地調査を行なうことがあります。

(4) 評価結果について

精度管理の評価結果は、中間報告書を11月中～下旬に郵送し、最終報告書を精度管理講評会の際にお渡しします。なお、精度管理講評会に不参加の検査機関については、郵送いたします。

9 水道水質検査精度管理報告書等の提出先

東京都健康安全研究センター 企画調整部 健康危機管理情報課
事業推進担当（水質検査精度管理担当）
〒169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1
E-mail：S1153803@section.metro.tokyo.jp

10 精度管理講評会

令和7年3月7日(金) 会場：東京都健康安全研究センター
開催に当たっては、別途開催通知を送付します。

11 問合せ先

【事務手続きに関する問合せ先】

東京都健康安全研究センター 企画調整部 健康危機管理情報課
事業推進担当（水質検査精度管理担当）
TEL：03-3363-3231（内線：6634）

【分析に関する問合せ先】

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
水質研究室（水質検査精度管理担当）
TEL：03-3363-3231（内線：5102）

棄却検定及びzスコアの計算方法

(参考1) Grubbs (グラッブズ) の棄却検定

外れ値の検定は、Grubbsの棄却検定で行った。

疑わしい値が χ_n であるとき、統計値 T_n を次の式で算出する。

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

T_n の値が棄却限界値以上なら、 χ_n は危険率 $\alpha\%$ で棄却することができる。

(参考2) zスコア

個々の報告値の評価は、ISO/IEC 17043:2010 (JIS Q 17043:2011) 附属書Bに記載されている手法のうち、zスコアで行うこととし、その算出は次の文献の四分位数法により行った。

藤井賢三 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, 2000

1. zスコアの計算

$$z = (x - X) / s$$

ここで、

x = 各データ (各検査機関の5回測定の平均値)

X = データの第2四分位数 (中央値)

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

データの第*i*四分位数とは、N個のデータを小さい順に並べた時の $\lceil \{i(N-1)/4\} + 1 \rceil$ 番目のデータを示す (小数の場合はデータ間をその割合で補完して求める)。

2. 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