

**平成 19 年度
水質精度管理講評会**

平成 20 年 3 月

**東京都福祉保健局健康安全室
東京都健康安全研究センター**

目次

I.	精度管理実施の目的	1
II.	実施の概要	1
1	参加機関	1
2	実施項目	1
3	配布試料	2
4	実施時期	2
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	3
1	臭素酸	3
2	TOC	4
3	まとめ	4
	表1 解析結果の概要	6
	表2 各検査機関の平均値と標準偏差及び変動係数	7
	表3 各検査機関のZスコア及び誤差率	8
	図1 各検査機関の平均値及び標準偏差	9
	図2 各検査機関のZスコアのヒストグラム	10
	臭素酸の資料	11
	TOCの資料	12
	棄却検定及びZスコアの計算法	13

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、平成16年7月5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、水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた検査機関における外部精度管理を実施することとしている。

そこで、対象となる検査機関が同一の試料を分析し、分析実施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、解析し、それに基づいた分析技術の改善を図ることにより、検査機関の水質検査の信頼性を一層高めることを目的として本事業を実施する。

II 実施の概要

1 参加機関

(1) 水道事業者（5機関）

羽村市水道事務所、昭島市水道部、小笠原村建設水道課、
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

(2) 厚生労働大臣登録検査機関（30機関）

(株)那須環境技術センター、(社)東京都食品衛生協会 東京食品技術研究所
アクアス株式会社、いであ株式会社、オーヤラックスクリーンサービス(株)
クリタ分析センター株式会社、ニッカウキスキー(株)環境分析センター
株式会社 エスアールエル 環境検査部、株式会社 エヌ・イー サポート
株式会社 ビー・エム・エル、株式会社 江東微生物研究所
株式会社 東京水質研究所、株式会社 メデカ・ジャパン・ラボラトリー
株式会社 日水コン、株式会社ウエルシィ、前澤工業株式会社
株式会社 環境管理センター、株式会社 山梨県環境科学検査センター
財団法人 静岡県生活科学検査センター、財団法人 東京顕微鏡院
財団法人 東京都予防医学協会、財団法人 日本食品分析センター
内藤環境管理株式会社、日本環境株式会社、平成理研株式会社
中外テクノス 株式会社 関西環境技術センター、株式会社 東洋検査センター
社団法人 群馬県薬剤師会 環境衛生試験センター、
東芝機械環境センター株式会社、株式会社 ユーベック

2 実施項目

臭素酸、TOC の2項目

3 配布試料

臭素酸の試験には、精製水に臭素酸の標準原液(臭素酸イオン標準液 1mg/ml, イオンクロマトグラフ用)を添加して調製した。これを 100mL のガラス容器の口まで分注したものを試料とした。TOC の試験には、当センターの水道水に TOC の標準原液 1mg/ml (フタル酸水素カリウム特級を溶解) を添加して調製した。これを 500mL のガラス容器の口まで分注したものを試料とした。試料配布日の前日、平成 19 年 10 月 1 日にこれらの試料を調製した。

試料調製日に配布試料の濃度を測定し、臭素酸が約 4 µg/L、TOC が約 2 mg/L で、ロット差がないことを確認した。また、配布試料中の臭素酸と TOC の濃度は、「精度管理実施要領」に基づいて保管した場合、配布後 2 週間、変化しなかった。

4 実施時期

試料調製日の翌日平成 19 年 10 月 2 日に試料を配布し、10 月 16 日までに分析結果の提出を求めた。

5 実施方法

各検査機関は試料受領後、各項目の検査を「精度管理実施要領」に従い、実施することとした。

なお、検査にあたっては、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 日付厚生労働省告示第 261 号)に準拠して 5 回分析を行い、結果を東京都福祉保健局健康安全室環境衛生課へ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 環境保健部 水質研究科

7 評価方法

データ処理と評価は、厚生労働省の水道水質検査の外部精度管理に準じて行った。すなわち、各機関の 5 回の平均値を用いて Grubbs の棄却検定で外れた機関の値を棄却した後、データの第 1 四分位数、第 2 四分位数(中央値)及び第 3 四分位数の算出を行なった。その後、全機関の報告値について z スコア及び中央値の誤差率の計算を行った。判定基準は、全ての項目において $|z| < 3$ ($|z|$ は z スコアの絶対値) または中央値の ±10 % 以下に入っていること及び機関内変動係数 ≤ 10% とした。判定基準を外れた機関についてはレポートの提出を求めた。

Ⅲ 精度管理の解析結果

実施項目である臭素酸と TOC の解析結果の概要（参加した検査機関の数、最大値、最小値、測定値の平均値、標準偏差、変動係数、中央値、中央値の±10 %値、z スコアの±3 の値、判定基準外の機関数、変動係数が 10%を超えた機関数及び水質基準値）を表 1 に示した。

各機関内における臭素酸と TOC の濃度の平均値、標準偏差及び変動係数を表 2 に示した。また項目別の誤差付ドットプロット及び変動係数を図 1 に示した。各プロットにおいて●は平均値、ひげは±標準偏差を示した。実線は中央値、点線は z スコア=±3、破線は中央値±10%を示している。また、変動係数の値を棒グラフに同時に示した。

棄却検定の方法と z スコアの算出方法を 13 ページに示した。z スコアは棄却した検査機関を除いて算出した。検査機関における各項目の z スコアと誤差率の値を表 3 に示した。また、そのヒストグラムを図 2 に示した。

1 臭素酸

参加機関数は 32 機関であった。全参加機関の測定値（各 5 回測定の平均値）の範囲は 3.54 ~4.77 μ g/L で、棄却検定により No.12 は棄却された。棄却検定後の機関の測定値の範囲は、3.54~4.15 μ g/L であった。中央値は 3.96 μ g/L で、±10%の範囲は、3.56~4.36 μ g/L、z スコア±3 の範囲は、3.74~4.18 μ g/L で、中央値±10%の範囲の方が z スコア±3 の範囲より広がった。各機関の中央値に対する誤差率の範囲は、-11~+20%、z スコアの範囲は、-5.58~+10.79 であった。No 1 と No12 の機関が、中央値に対する誤差率、z スコアとも判定基準外であった。機関内変動係数は、すべての機関とも 6.8%以下（No.1 の機関が最高）で、厚生労働省の求める精度 10%の範囲内であった。棄却された機関を除く検査機関間の変動係数は、2.9%であった。

イオンクロマトのサプレッサーを用いて測定した機関が 18 機関、用いない機関が 14 機関であった。サプレッサーを用いて測定した機関と用いない機関の平均値と標準偏差は、3.94±0.12 μ g/L と 4.00±0.25 μ g/L で有意な差がみられなかった。

判定基準外であった 2 機関にレポートの提出を求めた。

棄却された 1 機関の原因については、現在使用していない 1 年前に作成した標準液を間違えて使用したためとのことであった。標準液を室温で長期間保存したときの経年的な劣化を示す文献がないため正確な判断はできないが、およそ妥当な回答と推察された。ただし、公定法では標準液は標準原液から使用の都度調製しなければならないとなっており、公定法の検査手順から逸脱していた。検査工程のチェック体制の不備も認められた。

判定基準から外れた他の 1 機関の原因については、サプレッサーの脈動によるベースラインの変動により、ピーク面積値が影響され、定量値が大きく変化したとの回答であった。ベースラインの変動は分析値のバラツキの原因とはなるが、定量値が判定基準から外れた

主な原因であるとは必ずしも言えない。提出された分析結果について標準液の4点のデータを用いて検量線を作成したところ、判定基準内のzスコアが得られた。報告書の分析結果が判定基準から外れた原因は、検量線の作成においてブランクのピーク面積値を0.0000として検量線の1点として加え、かつ原点通過の直線として試料測定データを計算したことが分析値を実際の値よりも低く判定したものと考えられた。

さらに、これら判定基準外の2機関とも標準液について基準値の10分の1まで測定していなかった〔健水発第1010001号（平成15年10月10日）「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」〕。ベースラインの変動を低く抑えるように日頃から機器のメンテナンスを十分行い、基準値の10分の1まで測定して検量線を作成する必要がある。

2 TOC

参加機関数は34機関であった。全参加機関の測定値（5回測定平均値濃度）の範囲は1.92～2.36mg/Lで、棄却検定によりNo.30の機関は棄却された。棄却検定後の機関の測定値の範囲は1.92～2.13mg/Lであった。中央値は2.03mg/Lで、±10%の範囲は、1.83～2.24mg/L、zスコア±3の範囲は1.89～2.18mg/Lで、中央値±10%の範囲の方がzスコア±3の範囲より広がった。各機関のzスコアの範囲は-2.49～+6.91、中央値に対する誤差率の範囲は-6～+16%で、No.30の機関が判定基準外であった。機関内変動係数は、すべての機関において3.3%以下で、厚生労働省の求める精度10%の範囲内であった。棄却された機関を除く検査機関間の変動係数は、2.4%であった。

定量法は燃焼式が30機関、湿式が4機関であった。燃焼式と湿式の平均値と標準偏差は、 $2.03 \pm 0.08 \text{mg/L}$ と $2.05 \pm 0.04 \text{mg/L}$ で有意な差がみられなかった。

判定基準外であった1機関の改善報告書によると、TOC計のメンテナンスが長期間行われておらず、メーカーに修理を依頼した後の測定結果は良好であった。このため、定期的に触媒、部品交換等のメンテナンスが必要と考えられた。また、メンテナンス後に標準液の測定を行い面積値、検量線等を保存しておき、定期的に標準液のデータを比較検討し、異常に早期に気づくことが重要である。

3. まとめ

今年度は、臭素酸とTOCの2項目について精度管理を実施した。

各項目の測定値の評価は、厚生労働省が行っている精度管理調査に準じて棄却検定後、zスコア及び中央値の誤差率で行った。

- 1) 臭素酸の参加機関は32機関で、判定基準外の機関が2機関であった。
- 2) TOCの参加機関は34機関で、判定基準外の機関が1機関であった。
- 3) 各項目の測定値の変動係数は、10%の範囲内にあり、良好であった。機関間変動係数は、臭素酸は2.9%、TOCは2.4%であった。

4) 臭素酸と TOC の 2 項目とも判定基準内であった機関は 28 機関（2 項目ともに参加した機関数は 31 機関）で、良好であった。

5) 臭素酸が判定基準から外れた原因は、1 機関は調製後の古い標準液を使用したこと、他の 1 機関は検量線作成ミスが考えられた。良好なデータを得るためには、機器のメンテナンスを十分行い、ベースラインの変動を低く抑え、基準値の 1/10 の濃度まで測定することが重要である。

6) TOC が 1 機関で判定基準から外れた原因は、長期間 TOC 計のメンテナンスを行わなかったことが考えられ、定期的にメンテナンスを行なうことが必要である。また、メンテナンス後に標準液を測定したデータを保存しておき、定期的に以後の測定データをチェックすることが重要であると考えられた。

表1 解析結果の概要

項目	臭素酸	TOC
参加検査機関数	32 機関	34 機関
棄却検定後の機関数	31 機関	33 機関
最大値	4.15 $\mu\text{g/L}$ (4.77) $\mu\text{g/L}$	2.13 mg/L (2.36) mg/L
最小値	3.54 $\mu\text{g/L}$	1.92 mg/L
平均値	3.94 $\mu\text{g/L}$	2.03 mg/L
標準偏差	0.12 $\mu\text{g/L}$	0.05 mg/L
機関間変動係数	2.9 %	2.4 %
中央値	3.96 $\mu\text{g/L}$	2.03 mg/L
中央値の-10%	3.56 $\mu\text{g/L}$	1.83 mg/L
中央値の+10%	4.36 $\mu\text{g/L}$	2.24 mg/L
zスコアの-3値	3.74 $\mu\text{g/L}$	1.89 mg/L
zスコアの+3値	4.18 $\mu\text{g/L}$	2.18 mg/L
判定基準外の機関数	2 機関	1 機関
変動係数が10%以上の機関数	0 機関	0 機関
水質基準値	10 $\mu\text{g/L}$	5 mg/L

(): 棄却検定前

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	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)
1	3.54	0.24	6.8
2	3.83	0.10	2.6
3	3.93	0.06	1.5
4	3.75	0.05	1.2
5	4.02	0.09	2.1
6	4.02	0.02	0.5
7	3.96	0.02	0.4
8	4.04	0.04	1.1
9	3.96	0.01	0.3
10	3.99	0.01	0.3
11	3.96	0.11	2.9
12	4.77	0.09	1.9
13	3.91	0.13	3.3
14	4.07	0.03	0.8
15	4.00	0.01	0.4
16	4.04	0.04	1.1
17	3.98	0.01	0.3
18	-	-	-
19	-	-	-
20	3.77	0.03	0.8
21	4.05	0.08	1.9
22	3.95	0.05	1.3
23	3.91	0.05	1.3
24	3.95	0.02	0.5
25	3.96	0.12	3.0
26	3.82	0.05	1.2
27	4.02	0.02	0.5
28	4.15	0.04	0.9
29	3.89	0.05	1.2
30	3.95	0.07	1.8
31	3.79	0.11	3.0
32	4.00	0.01	0.3
33	3.99	0.04	1.1
34	-	-	-
35	3.92	0.01	0.3

- は不参加

TOC

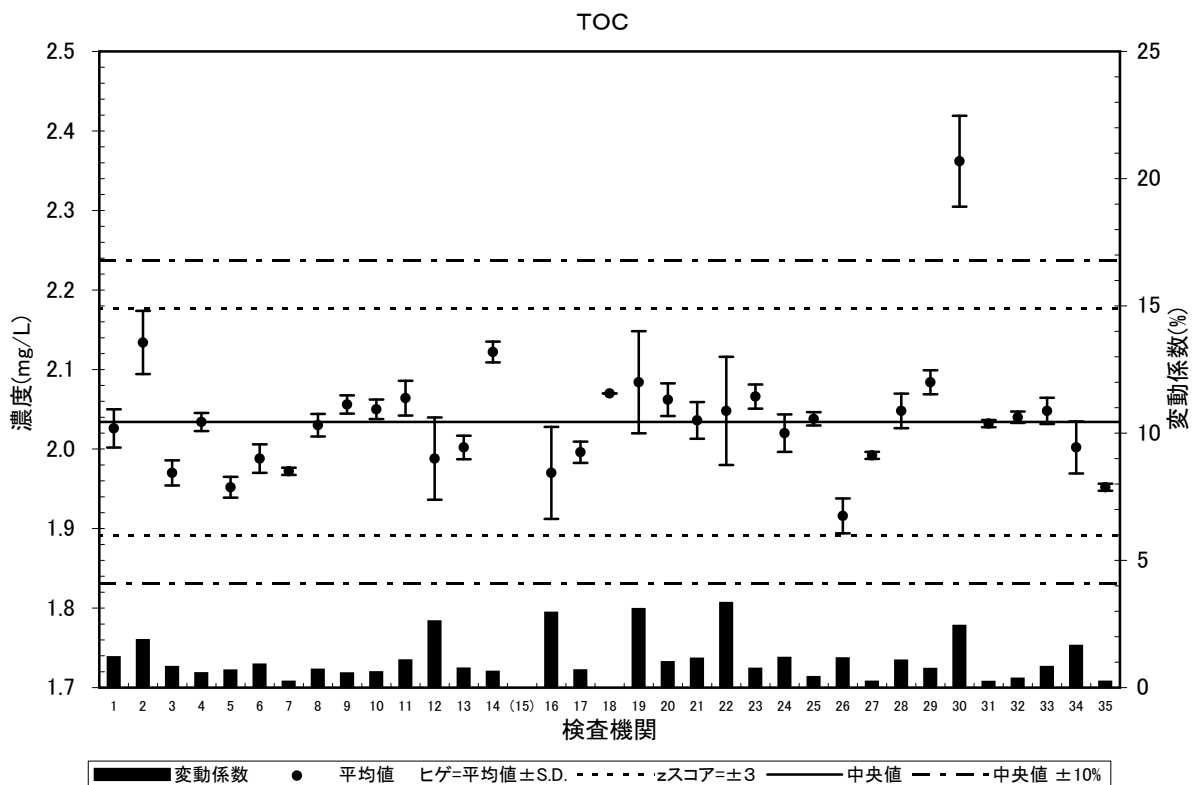
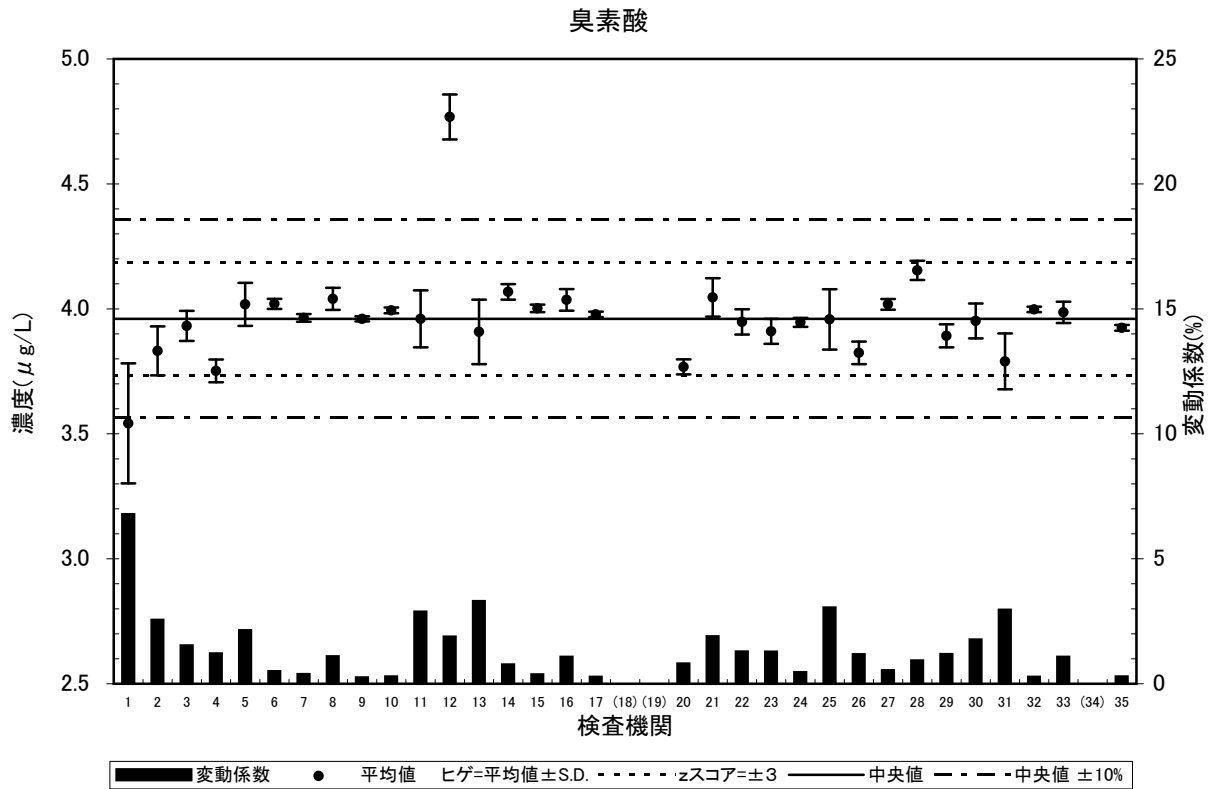
検査機関	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	2.03	0.02	1.2
2	2.13	0.04	1.9
3	1.97	0.02	0.8
4	2.03	0.01	0.6
5	1.95	0.01	0.7
6	1.99	0.02	0.9
7	1.97	0.00	0.2
8	2.03	0.01	0.7
9	2.06	0.01	0.6
10	2.05	0.01	0.6
11	2.06	0.02	1.1
12	1.99	0.05	2.6
13	2.00	0.01	0.7
14	2.12	0.01	0.6
15	-	-	-
16	1.97	0.06	2.9
17	2.00	0.01	0.7
18	2.07	0.00	0.0
19	2.08	0.06	3.1
20	2.06	0.02	1.0
21	2.04	0.02	1.1
22	2.05	0.07	3.3
23	2.07	0.02	0.7
24	2.02	0.02	1.2
25	2.04	0.01	0.4
26	1.92	0.02	1.1
27	1.99	0.00	0.2
28	2.05	0.02	1.1
29	2.08	0.02	0.7
30	2.36	0.06	2.4
31	2.03	0.00	0.2
32	2.04	0.01	0.3
33	2.05	0.02	0.8
34	2.00	0.03	1.6
35	1.95	0.00	0.2

- は不参加

表3 各検査機関のzスコア及び誤差率

検査機関	臭素酸		TOC	
	Zスコア	誤差率(%)	Zスコア	誤差率(%)
1	-5.58	-11	-0.17	0
2	-1.71	-3	2.11	5
3	-0.37	-1	-1.35	-3
4	-2.78	-5	0.00	0
5	0.77	1	-1.73	-4
6	0.80	2	-0.97	-2
7	0.05	0	-1.31	-3
8	1.07	2	-0.08	0
9	0.00	0	0.46	1
10	0.45	1	0.34	1
11	0.00	0	0.63	1
12	10.79	20	-0.97	-2
13	-0.69	-1	-0.67	-2
14	1.44	3	1.85	4
15	0.56	1	-	-
16	1.02	2	-1.35	-3
17	0.24	0	-0.80	-2
18	-	-	0.76	2
19	-	-	1.05	2
20	-2.56	-5	0.59	1
21	1.15	2	0.04	0
22	-0.16	0	0.30	1
23	-0.67	-1	0.67	2
24	-0.19	0	-0.30	-1
25	-0.03	0	0.08	0
26	-1.82	-3	-2.49	-6
27	0.77	1	-0.89	-2
28	2.59	5	0.30	1
29	-0.91	-2	1.05	2
30	-0.11	0	6.91	16
31	-2.27	-4	-0.04	0
32	0.51	1	0.13	0
33	0.35	1	0.30	1
34	-	-	-0.67	-2
35	-0.48	-1	-1.73	-4

- は不参加



()内は当該項目不参加の施設。

図1 各施設間の平均値、標準偏差及び変動係数

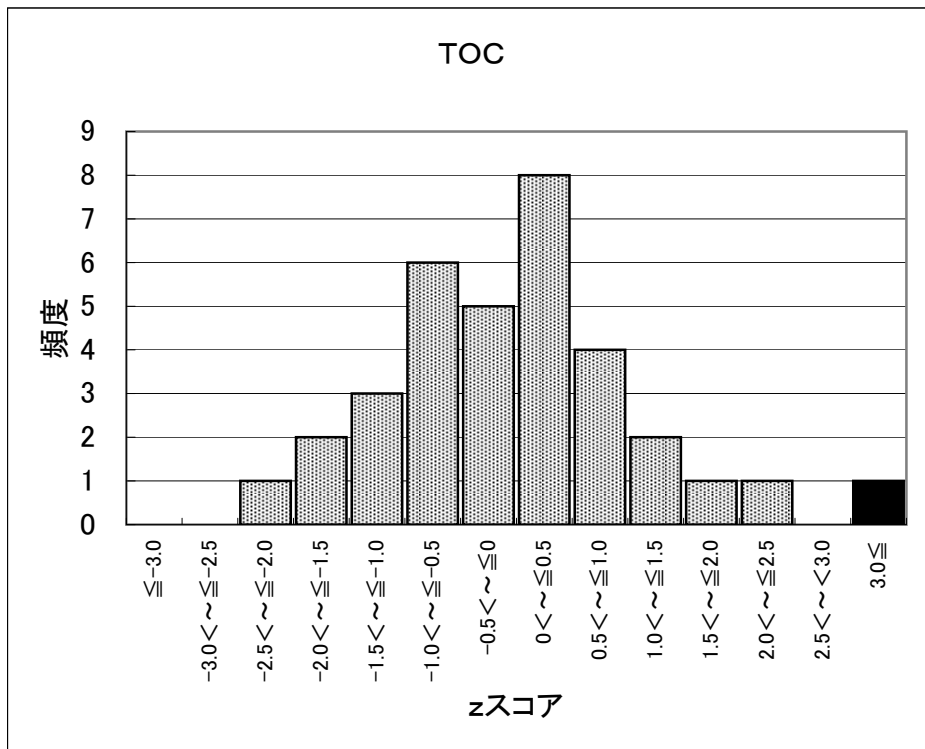
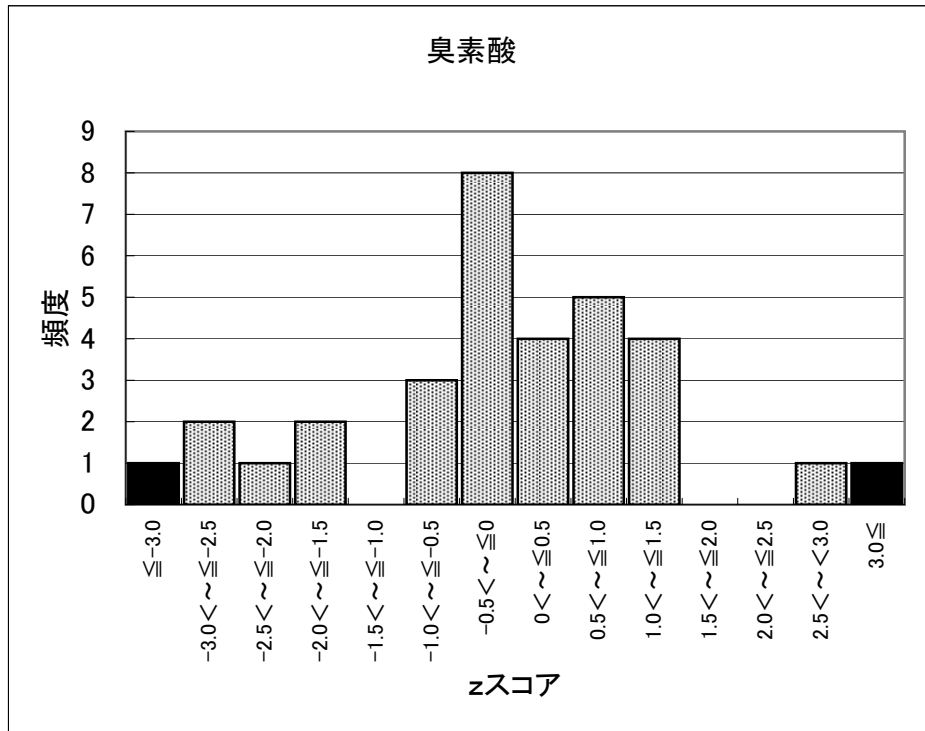


図2 各検査機関のzスコアのヒストグラム

臭素酸

使用機器

IC部				ポストカラム		分離カラム	
メーカー名		型式		型式		型式	
DIONEX	22	DX-120	1	RRU-510	9	Ion Pac AS14A	4
		DX-320j	1	PCM-510	8	Ion Pac AS9-HC	14
		DX-500	2	PCR-500	1	Ion Pac AS18	3
		ICS-1500	7	PC-10	1	Ion Pac AS-11-HC	1
		ICS-1000	7	UVD-500	1		
		ICS-2000	4	PCM-500	1		
						RCU-510	1
TOSOH	2	IC-2001	2	IC-200IRS	2	TSK GEL SUPER IC-AP	2
島津製作所	6	LC-10AVP	2	CTO-10AC	2	IC-Bromate	2
		LC-10ADVP	3	CTO-10Avp	4	Shim-Pac IC-SA2	2
		SIL-10Ai	1			Shim-Pac IC-SA3	2
東亜DKK	2	ICA-2000	2	ICA-200PR	2	東亜DKK	2

標準原液

調整法		製造元	
自己調整液	5	和光純薬	12
市販標準原液	27	関東化学	19
		不明	1

ガードカラムの有無

1.有り	29
2.無し	3

サプレッサーの有無

1.有り	18
2.無し	14

TOC

使用機器

メーカー名		型式	
島津製作所	31	TOC-VCPH	15
		TOC-VCSH	2
		TOC-VWP	1
		TOC-VCPN	4
		TOC-VCSN	4
		TOC-VCS	1
		TOC-VGHP	1
		TOC-VSCN	1
		TOC-5000A	1
		TOC-V	1
		TEkMAR	1
SIEVERS	2	TOC-900	1
		810 (IRC接続)	1

前処理法

	1.有り	2.無し
粉碎・攪拌	5	29
酸添加	31	3
無機炭素除去	33	1

方法

ホモジナイザー	0
ミキサー	1
超音波発生器	4
その他	3
不明	26

定量法

湿式	4
燃料式	30

標準原液

調整法		製造元	
自己調整液	22	和光純薬	7
市販標準原液	11	関東化学	6
不明	1	富山薬品工業	1
		ナカライテスク	5
		ジーエルサイエンス	1
		MERCK	1
		不明	13

(参考1) Grubbs (グラブズ) の棄却検定

外れ値の検定は、Grubbs 検定で行った。

疑わしい値が x_n であるとき

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

T_n の値が棄却限界値以上なら、 x_n は危険率 $\alpha\%$ で捨てることができる。

(参考2) z スコア

個々の報告値の評価は ISO/IEC43-1 (JIS Q 0043-1) 付属書Aに記載されている手法のうち z スコアで行うこととし、その計算は、試験所認定制度における技能試験(1)－付与された値，Z スコア，ロバストな方法，そして四分位数法－，環境と測定技術 Vol.27, p51-56 の四分位数法で行った。

1. z スコアの計算

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

ここで、

x = 各データ

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 $[\{i(N-1)/4\}+1]$ 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

$$|z| \leq 2 \quad \text{満足}$$

$$2 < |z| < 3 \quad \text{疑わしい}$$

$$3 \leq |z| \quad \text{不満足}$$