

**平成 22 年度  
水質精度管理講評会**

**平成 23 年 3 月**

**東京都福祉保健局健康安全部  
東京都健康安全研究センター**

# 目 次

・	<b>精度管理実施の目的</b>	1
・	<b>実施の概要</b>	1
1	参加機関	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
・	<b>精度管理の解析結果</b>	2
1	水銀	3
2	トリハロメタン	3
3	まとめ	5
4	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	10
	図 1 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数	12
	図 2 検査機関における z スコアの度数分布	14
5	資料その他	
	参加機関	15
	平成 22 年度水質精度管理実施要領	16
	棄却検定及び z スコアの計算法	20

## ・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22年3月23日改正)に基づき、東京都福祉保健局健康安全部及び健康安全研究センター(以下、センターとする)が水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた検査機関を対象とした外部精度管理を実施することとしている。

本外部精度管理の目的は、精度管理用試料を検査機関に配付し、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、その結果に基づき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である。

## ・実施の概要

### 1 参加機関

49機関、別紙(15ページ)のとおり

### 2 実施項目

(1)水銀及びその化合物(以下、水銀とする)

(2)クロロホルム、ジブロモクロロメタン、プロモジクロロメタン及びプロモホルム(以下、トリハロメタンとする)

### 3 配付試料

配付試料の調製・分注は関東化学株式会社が行った。

水銀の配付試料は、超純水に硝酸、L-システイン塩酸塩、水銀標準液(1mg/mL)を添加して調製し、500mLのガラス容器に分注した。トリハロメタンの配付試料は、ミネラルウォーター(エビアン)に水質試験用クロロホルム標準液(1mg/mL)、プロモジクロロメタン標準液(1mg/mL)を添加して調製し、500mLのガラス容器に分注した。

実施項目の設定濃度は、水銀が約0.1 $\mu$ g/L、トリハロメタンがクロロホルム約16 $\mu$ g/L、プロモジクロロメタン約12 $\mu$ g/L、ジブロモクロロメタンとプロモホルムは不検出(基準値の1/10未満)とし、センターにおいて、測定開始日にロット間に濃度の差がないことを確認した。なお、配付試料は「平成22年度水質精度管理実施要領」に基づいて保管し、濃度の経時変化を調べた結果、水銀とトリハロメタンともに配付後2週間統計的に有意な濃度変化はなかった。

### 4 実施時期

平成22年9月30日(木曜日)を試料配付日とし、10月20日(水曜日)までに分析結果の提出を求めた。

## 5 実施方法

試料は平成 22 年 9 月 30 日午前までに各検査機関へ到着するように郵送した。各検査機関は試料受領後、各項目の検査を「平成 22 年度水質精度管理実施要領」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、以下、「公定法」とする。）に準拠して分析を 5 回行い、結果を東京都福祉保健局健康安全部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 環境衛生研究科

## 7 評価方法

データ処理と評価は、厚生労働省が実施している水道水質検査の精度管理に関する調査結果に準じて行った。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除外した後、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。

各項目の検査機関平均値において、以下の判定基準 1) ~ 3) のいずれかにあてはまる場合、当該項目において判定基準外とし、原因究明及び改善報告書の提出を求めることとした。

- 1) 検査機関内平均値が  $|z| \geq 3$  かつ水銀は検査機関間中央値の  $\pm 10\%$ 、トリハロメタンは検査機関間中央値の  $\pm 20\%$  を超えること。（ $|z|$  は z スコアの絶対値）
- 2) 検査機関内変動係数が水銀は 10%、トリハロメタンは 20% を超えること。
- 3) 添加していない化合物を検出した場合

### ・精度管理の解析結果

実施項目である水銀とトリハロメタンの解析結果の概要を表 1 に示した。各検査機関内における水銀、クロロホルム及びプロモジクロロメタンの濃度の平均値、標準偏差及び変動係数を表 2-1、2-2 に示した。また、平均値、最小値、最大値及び変動係数を図 1-1、1-2 に示し、各プロットにおいて平均値を  $\bar{x}$  で、最小値～最大値をヒゲで示した。中央値は実線、z スコア =  $\pm 3$  は点線、中央値  $\pm 10\%$  は一点鎖線で示している。また、変動係数の値を棒グラフに示した。

棄却検定の方法と z スコアの算出方法を 19 ページに添付した。検査機関における各項目の z スコアと誤差率の値を表 3-1、3-2 に示した。また、検査機関における z スコアの度数分布を図 2 に示した。

## 1 水銀

参加機関数は 46 機関で、この 46 機関について統計処理を行った。全参加機関の測定値（5 回測定の平均値）の濃度範囲は 0.08656 ~ 0.2558  $\mu\text{g/L}$  であった。Grubbs の棄却検定で 1 機関が棄却され、棄却後の濃度範囲は 0.08656 ~ 0.1498  $\mu\text{g/L}$  であった。棄却後の中央値は 0.1006  $\mu\text{g/L}$ 、中央値  $\pm 10\%$  の濃度範囲は 0.0905 ~ 0.1107  $\mu\text{g/L}$ 、 $z$  スコア =  $\pm 3$  の濃度範囲は 0.0632 ~ 0.1380  $\mu\text{g/L}$  で、 $z$  スコア =  $\pm 3$  の濃度範囲の方が中央値  $\pm 10\%$  の濃度範囲より広がった。各機関の  $z$  スコアの範囲は - 1.13 ~ + 12.45、中央値に対する誤差率の範囲は - 14 ~ + 154% であった。機関内変動係数は 1 機関で 10.1% となり、判定基準の 10% を超過した。他の機関は 6.9% 以下で、厚生労働省の求める精度 10% の範囲内であった。また、棄却した機関を除いた検査機関間の変動係数は 12.5% であった。

4 機関（No.14, 25, 37, 47）が判定基準外となり、No.14, 25, 47 の 3 機関は  $z$  スコア及び中央値に対する誤差率が、No.37 の 1 機関は機関内変動係数が判定基準外であった。

$z$  スコアが判定基準外であった機関 No.14 の原因は、標準液を測定後に装置に異常を認めフィルターを交換したが、測定条件が異なるにもかかわらず継続して試験溶液を測定したためであった。改善策は、測定途中に装置の消耗品の交換を行った際には作業工程の最初からやり直すこと、水銀汚染を防ぐために反応容器を専用にすることであった。センターからは試験溶液の測定前後に濃度既知の標準液を測定し、分析値が許容誤差の範囲内であるかを調べる方法を提案した。

機関 No.25 の原因は、不正確なマイクロピペットを標準液の調製に用いたためであった。改善策は、標準液の作成にホールピペットを使用すること、検量線の値が前回の測定値と比較して 10% 以上の差があった場合には、標準液を再調製することであった。センターからは、マイクロピペットの使用を否定するものではなく、使用する際にはマイクロピペットの使用時点検を徹底することやフィルターの定期的な交換を行うことを助言した。

機関 No.47 の原因は、水銀計内部の光学的な不具合であった。メーカーに水銀計の調整を依頼し、光学系の修正を行い改善した。センターからは、再現性を確認する手段として、二重測定や回収率試験の定期的な実施を助言した。

機関内変動係数が判定基準外であった 1 機関 No.37 の原因は、再現性で劣るピーク面積に基づく定量計算を行ったためであった。改善策は、定量計算に使用するパラメータをピーク面積から定量精度が高いピーク高さに変更することであった。センターからは、機関 No.47 と同様の内部精度管理の実施を助言した。

## 2 トリハロメタン

参加機関数は 47 機関であった。1 機関は告示に規定する試験方法以外の方法による参加であるため統計処理から除外した。

クロロホルムの測定値（5 回測定の平均値）の濃度範囲は 13.18 ~ 22.64  $\mu\text{g/L}$  であった。中央値は 16.90  $\mu\text{g/L}$  で、中央値  $\pm 20\%$  の濃度範囲は 13.52 ~ 20.28  $\mu\text{g/L}$ 、 $z$  スコア =  $\pm 3$  の

濃度範囲は 11.79~22.01  $\mu\text{g/L}$  で、 $z$  スコア =  $\pm 3$  の濃度範囲の方が中央値  $\pm 20\%$  の範囲より広がった。各機関の  $z$  スコアの範囲は -2.18~+3.37、中央値に対する誤差率の範囲は -22~+34% で、判定基準外の機関は 1 機関であった。機関内変動係数は全ての機関において 6.0% 以下で、厚生労働省の求める精度 20% の範囲内であった。また、検査機関間の変動係数は 10.9% であった。

ジブロモクロロメタンの測定値 (5 回測定の実測値) は、2 機関が 11.04, 12.00  $\mu\text{g/L}$  で他の機関はすべて水道水質基準値の 1/10 未満であった。

ブロモジクロロメタンの測定値 (5 回測定の実測値) の範囲は 0~14.64  $\mu\text{g/L}$  で、2 機関が棄却検定で棄却された。棄却後の範囲は 8.94~14.64  $\mu\text{g/L}$  であった。棄却後の中央値は 11.43  $\mu\text{g/L}$  で、中央値  $\pm 20\%$  の範囲は 9.14~13.72  $\mu\text{g/L}$ 、 $z$  スコア =  $\pm 3$  の範囲は 8.26~14.60  $\mu\text{g/L}$  で、 $z$  スコア =  $\pm 3$  の範囲の方が中央値  $\pm 20\%$  の範囲より広がった。各機関の  $z$  スコアの範囲は -2.36~+3.04、中央値に対する誤差率の範囲は -22~+28% で、判定基準外の機関は 3 機関であった。機関内変動係数は全ての機関において 5.4% 以下で、厚生労働省の求める精度 20% の範囲内であった。また、棄却した機関を除いた検査機関間の変動係数は 11.0% であった。

ブロモホルムは、すべて水道水質基準値の 1/10 未満であった。

判定基準外の検査機関は、3 機関 (No.12、35、36) であり、いずれも  $z$  スコア及び中央値に対する誤差率が判定基準外であった。その内訳は、クロロホルムが 1 機関 (No.36)、ジブロモクロロメタンが 2 機関 (No.12、35)、ブロモジクロロメタンが 3 機関 (No.12、35、36) であった。

判定基準外となった原因は、2 機関 (No.12、35) が転記ミスであった。2 機関ともブロモジクロロメタンとジブロモクロロメタンのデータを取り違えており、精度管理報告書への記入を間違えたうえ、報告書確認作業で記入間違いを発見できなかった。改善策は、検査員以外の職員によるチェックの実施、検査項目確認から検査結果書の発行までの各手順ごとの具体的な注意事項を列挙したマニュアル (確認事項のチェックリスト) を作成し、担当者に周知させることなどであった。

残りの 1 機関 (No.36) の原因は、カラムの劣化または機器の整備不良であった。標準液及び機器のメンテナンス等は管理基準によって管理していたが、分離カラムの劣化が予想以上に早かったこととイオン源の汚れが測定データに誤差を与えたとの回答であった。分離カラムを新しくし、質量分析計のイオン源の洗浄を行うことで改善された。改善策としては、毎回の測定検体数と EM 電圧値の記録、カラムの管理条件設定、イオン源の定期的な洗浄とトリハロメタンをコントロールとした回収率の記録などがあげられた。

全機関からの報告値を用いてページ・トラップ法 (以下 PT 法と略す) とヘッドスペース法 (以下 HS 法と略す) の分析法の差異について検討した。全 46 機関のうち PT 法は 16 機関、HS 法は 30 機関で使用していた。判定基準外の機関を除いたクロロホルムの PT 法 16 機関の平均値は、16.8  $\mu\text{g/L}$  (変動係数 10.7%)、HS 法 29 機関の平均値は 17.0  $\mu\text{g/L}$  (変動係

数 9.6%)であった。プロモジクロロメタンの PT 法 16 機関の平均値は 11.4  $\mu\text{g/L}$  (変動係数 13.1%)、HS 法 27 機関の平均値は 11.3  $\mu\text{g/L}$  (変動係数 8.4%)であった。クロロホルム、プロモジクロロメタンとも PT 法と HS 法で測定値の有意差はなかった。検査機関全体の測定値の変動係数は、両項目とも PT 法に比べて HS 法の方が小さかった。

### 3 まとめ

今年度は水銀とトリハロメタン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 Grubbs の棄却検定後、z スコア及び中央値の誤差率で行い、結果は次のとおりであった。

1) 水銀について 46 機関で統計処理を行ったところ、判定基準外の検査機関は 4 機関であった。1 機関が棄却検定で棄却され、z スコア  $\pm 3$  の範囲は誤差率  $\pm 10\%$  の範囲より広く、z スコアの範囲は、-1.13 ~ +12.45 であった。

2) トリハロメタンについて 46 機関で統計処理を行ったところ、判定基準外の検査機関は 3 機関で、クロロホルムは 1 機関、ジプロモクロロメタンは 2 機関、プロモジクロロメタンは 3 機関であった。2 機関のジプロモクロロメタンとプロモジクロロメタンが棄却検定で棄却された。クロロホルムとプロモジクロロメタンとも z スコア  $\pm 3$  の範囲は誤差率  $\pm 20\%$  の範囲より広く、z スコアの範囲は、クロロホルム：-2.18 ~ +3.37 プロモジクロロメタン：-2.36 ~ +3.04 であった。

3) 水銀の測定値の機関内変動係数は 1 機関が 10.1%と判定基準外で、他の機関は 6.9%以下で  $\pm 10\%$  の範囲内にあり、良好であった。機関間変動係数は棄却された検査機関を除き 12.5%であった。トリハロメタンの機関内変動係数は、クロロホルムが 6.0%以下、プロモジクロロメタンが 5.4%以下といずれも  $\pm 20\%$  の範囲内にあり、良好であった。機関間変動係数はクロロホルムが 10.9%、プロモジクロロメタンが棄却された検査機関を除き 11.0%であった。

4) 水銀が判定基準外であった 4 機関に対して原因究明及び改善報告書の提出を求めた。報告書の回答によると判定基準外となった各機関の原因は、不正確なマイクロピペットを標準液の調製に使用、標準液と測定条件が異なる状態で試験溶液を測定、光学系が不良な水銀計を使用、再現性で劣るピーク面積で定量計算したためであった。改善策は、それぞれ、標準液の作成にホールピペットを使用すること、標準液と試験溶液を同じ条件で測定すること、メーカーによる水銀計の修理、定量精度が高いピーク高さを定量計算に用いることなどがあげられた。

5) トリハロメタンが判定基準外であった 3 機関に対して原因究明及び改善報告書の提出を求めた。報告書の回答によると判定基準外となった原因は、2 機関はジプロモジクロロメタンとプロモジクロロメタンの転記ミスであった。改善策は、第三者によるチェックの実施とチェックリストを作成し確認することなどであった。クロロホルムとプロモジクロロメタンが判定基準外であった他の 1 機関の原因は特定できなかった。カラムの履歴と前回

のイオン源の洗浄時期が不明であったため、新しいカラムに交換するとともにイオン源の洗浄を行ったところ改善された。改善策は、カラムの管理条件を設定し管理すること、定期的なイオン源の洗浄及びトリハロメタンをコントロールとした回収率の記録などがあげられた。

表1 解析結果の概要

項目	水銀	クロロホルム	ジブromクロロメタン	ブromジクロロメタン	ブromホルム
検査機関数	46 機関	46 機関	46 機関	46 機関	46 機関
棄却検定後の機関数	45 機関	46 機関	44 機関	44 機関	46 機関
最大値	0.1498 µg/L (0.2558) µg/L	22.64 µg/L	0.17 µg/L (12.00) µg/L	14.64 µg/L	0 µg/L
最小値	0.08656 µg/L	13.18 µg/L	0 µg/L	8.94 µg/L (0.00) µg/L	0 µg/L
機関内変動係数 最大値	10.1 %	6.0 %	-	5.4 %	-
平均値	0.1062 µg/L	17.03 µg/L	0 µg/L	11.43 µg/L	0 µg/L
標準偏差	0.0132 µg/L	1.86 µg/L	0.026 µg/L	1.26 µg/L	0 µg/L
機関間変動係数	12.5 %	10.9 %	-	11.0 %	-
中央値	0.1006 µg/L	16.90 µg/L	0 µg/L	11.43 µg/L	0 µg/L
中央値の - 10%または - 20%	0.0905 µg/L	13.52 µg/L	0 µg/L	9.14 µg/L	0 µg/L
中央値の + 10%または + 20%	0.1107 µg/L	20.28 µg/L	0 µg/L	13.72 µg/L	0 µg/L
誤差率の範囲 (%)	-14 ~ +154	-22 ~ +34	-	-22 ~ +28	-
zスコアの - 3値	0.0632 µg/L	11.79 µg/L	0 µg/L	8.26 µg/L	0 µg/L
zスコアの + 3値	0.1380 µg/L	22.01 µg/L	0 µg/L	14.60 µg/L	0 µg/L
zスコアの範囲	-1.13 ~ +12.45	-2.18 ~ +3.37	-	-2.36 ~ +3.04	-
変動係数が10%以上の機関数	1 機関	0 機関	0 機関	0 機関	0 機関
判定基準外の機関数	4 機関	1 機関	2 機関	3 機関	0 機関
水質基準値	0.5 µg/L	60 µg/L	100 µg/L	30 µg/L	90 µg/L

( ): 棄却検定前

表2 - 1 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数

水銀			
検査機関	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)
1	0.0996	0.0030	3.0
2	0.1114	0.0040	3.6
3	0.0944	0.0029	3.1
4	0.1000	0.0000	0.0
5	0.0883	0.0058	6.6
6	0.1236	0.0043	3.5
7	0.0992	0.0016	1.7
8	0.1024	0.0045	4.3
9	0.0974	0.0034	3.5
10	0.1234	0.0044	3.6
11	0.0988	0.0011	1.1
12	0.0904	0.0006	0.6
13	0.0956	0.0014	1.4
14	0.2558	0.0079	3.1
15	0.1000	0.0021	2.1
16	0.1011	0.0015	1.4
17	0.1182	0.0013	1.1
18	0.0975	0.0067	6.9
20	0.1076	0.0034	3.1
21	0.0958	0.0008	0.9
22	0.0999	0.0058	5.8
23	0.1184	0.0063	5.4
24	0.1168	0.0004	0.4
25	0.1384	0.0081	5.9
26	0.1178	0.0039	3.3
27	0.0994	0.0022	2.2
28	0.1320	0.0000	0.0
29	0.1150	0.0010	0.9
30	0.1006	0.0009	0.9
31	0.0972	0.0027	2.8
32	0.0978	0.0011	1.2
33	0.1194	0.0011	1.0
34	0.1060	0.0016	1.5
35	0.1038	0.0018	1.7
36	0.0896	0.0055	6.2
37	0.1030	0.0104	10.1
39	0.1110	0.0025	2.3
40	0.0984	0.0056	5.7
41	0.1146	0.0036	3.2
42	0.1005	0.0014	1.4
43	0.0981	0.0024	2.4
44	0.0969	0.0005	0.5
45	0.1078	0.0033	3.1
46	0.0866	0.0012	1.3
47	0.1498	0.0023	1.5
48	0.1136	0.0061	5.3

No.19、38、49 は不参加

表2 - 2 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数

クロロホルム

検査機関	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)
1	17.82	0.27	1.5
2	16.64	0.32	1.9
3	16.64	0.21	1.2
4	17.94	0.11	0.6
5	14.86	0.39	2.6
6	14.33	0.34	2.4
7	15.63	0.11	0.7
8	18.42	0.73	4.0
9	20.42	0.33	1.6
10	18.60	0.16	0.9
11	17.22	0.08	0.5
12	16.44	0.21	1.3
13	20.42	0.51	2.5
14	17.92	1.08	6.0
15	17.04	0.26	1.5
16	15.00	0.19	1.2
17	15.46	0.48	3.1
18	17.38	0.18	1.0
19	16.30	0.12	0.8
20	15.92	0.29	1.9
21	17.92	0.30	1.7
22	13.18	0.33	2.5
23	15.06	0.38	2.5
24	16.44	0.23	1.4
25	15.28	0.24	1.6
26	16.76	0.11	0.7
27	19.16	0.24	1.3
28	17.98	0.13	0.7
29	19.34	0.15	0.8
30	15.16	0.26	1.7
31	14.90	0.43	2.9
34	16.44	0.15	0.9
35	18.02	0.16	0.9
36	22.64	0.48	2.1
37	17.74	0.29	1.6
38	17.12	0.16	1.0
39	15.88	0.28	1.7
40	14.74	0.60	4.1
41	18.46	0.23	1.2
42	17.62	0.29	1.7
43	19.16	1.07	5.6
44	19.70	0.16	0.8
45	15.80	0.29	1.8
46	17.38	0.67	3.8
47	16.40	0.82	5.0
48	14.80	0.12	0.8

No.32、33 は不参加  
No.49は統計処理から除外

プロモジクロロメタン

検査機関	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)
1	11.62	0.13	1.1
2	11.06	0.15	1.4
3	11.04	0.30	2.8
4	12.02	0.18	1.5
5	9.80	0.19	2.0
6	8.942	0.21	2.3
7	10.08	0.09	0.9
8	12.40	0.52	4.2
9	14.40	0.27	1.9
10	11.40	0.20	1.8
11	11.56	0.05	0.5
12	0	0.00	-
13	12.96	0.39	3.0
14	10.76	0.58	5.4
15	11.26	0.49	4.3
16	10.36	0.09	0.9
17	10.56	0.30	2.9
18	10.92	0.11	1.0
19	11.14	0.11	1.0
20	14.54	0.75	5.2
21	12.00	0.25	2.1
22	9.128	0.13	1.5
23	9.568	0.24	2.5
24	11.70	0.12	1.0
25	10.60	0.16	1.5
26	11.62	0.16	1.4
27	11.98	0.27	2.2
28	12.04	0.09	0.7
29	12.88	0.18	1.4
30	10.72	0.08	0.8
31	11.04	0.36	3.3
34	11.46	0.18	1.6
35	0	0.00	-
36	14.64	0.29	2.0
37	11.54	0.11	1.0
38	11.48	0.11	1.0
39	10.88	0.48	4.4
40	10.25	0.36	3.5
41	12.18	0.08	0.7
42	12.14	0.28	2.3
43	12.70	0.34	2.7
44	12.50	0.19	1.5
45	11.62	0.22	1.9
46	10.60	0.46	4.4
47	10.56	0.52	4.9
48	10.22	0.04	0.4

No.32、33 は不参加  
No.49は統計処理から除外

表3 - 1 各検査機関のzスコア及び誤差率

水銀		
検査機関 番号	zスコア	誤差率(%)
1	-0.08	-1
2	0.87	11
3	-0.50	-6
4	-0.05	-1
5	-0.98	-12
6	1.84	23
7	-0.11	-1
8	0.14	2
9	-0.26	-3
10	1.83	23
11	-0.14	-2
12	-0.82	-10
13	-0.40	-5
14	12.45	154
15	-0.05	-1
16	0.04	0
17	1.41	17
18	-0.25	-3
20	0.56	7
21	-0.38	-5
22	-0.05	-1
23	1.43	18
24	1.30	16
25	3.03	38
26	1.38	17
27	-0.10	-1
28	2.52	31
29	1.15	14
30	0.00	0
31	-0.27	-3
32	-0.23	-3
33	1.51	19
34	0.43	5
35	0.26	3
36	-0.88	-11
37	0.19	2
39	0.83	10
40	-0.17	-2
41	1.12	14
42	0.00	0
43	-0.20	-3
44	-0.30	-4
45	0.58	7
46	-1.13	-14
47	3.95	49
48	1.04	13

No.19、38、49 は不参加

表3 - 2 各検査機関のzスコア及び誤差率

クロロホルム		
検査機関 番号	zスコア	誤差率(%)
1	0.54	5
2	-0.15	-2
3	-0.15	-2
4	0.61	6
5	-1.20	-12
6	-1.51	-15
7	-0.75	-8
8	0.89	9
9	2.06	21
10	1.00	10
11	0.19	2
12	-0.27	-3
13	2.06	21
14	0.60	6
15	0.08	1
16	-1.11	-11
17	-0.84	-9
18	0.28	3
19	-0.35	-4
20	-0.57	-6
21	0.60	6
22	-2.18	-22
23	-1.08	-11
24	-0.27	-3
25	-0.95	-10
26	-0.08	-1
27	1.33	13
28	0.63	6
29	1.43	14
30	-1.02	-10
31	-1.17	-12
34	-0.27	-3
35	0.66	7
36	3.37	34
37	0.49	5
38	0.13	1
39	-0.60	-6
40	-1.27	-13
41	0.92	9
42	0.42	4
43	1.33	13
44	1.64	17
45	-0.65	-7
46	0.28	3
47	-0.29	-3
48	-1.23	-12

No.32、33 は不参加  
No.49は統計処理から除外

プロモジクロロメタン		
検査機関 番号	zスコア	誤差率(%)
1	0.18	2
2	-0.35	-3
3	-0.37	-3
4	0.56	5
5	-1.54	-14
6	-2.36	-22
7	-1.27	-12
8	0.92	8
9	2.81	26
10	-0.03	0
11	0.12	1
12	-10.82	-100
13	1.45	13
14	-0.64	-6
15	-0.16	-1
16	-1.01	-9
17	-0.82	-8
18	-0.48	-4
19	-0.27	-3
20	2.94	27
21	0.54	5
22	-2.18	-20
23	-1.76	-16
24	0.26	2
25	-0.79	-7
26	0.18	2
27	0.52	5
28	0.58	5
29	1.37	13
30	-0.67	-6
31	-0.37	-3
34	0.03	0
35	-10.82	-100
36	3.04	28
37	0.10	1
38	0.05	0
39	-0.52	-5
40	-1.12	-10
41	0.71	7
42	0.67	6
43	1.20	11
44	1.01	9
45	0.18	2
46	-0.79	-7
47	-0.82	-8
48	-1.15	-11

No.32、33 は不参加  
No.49は統計処理から除外

水銀

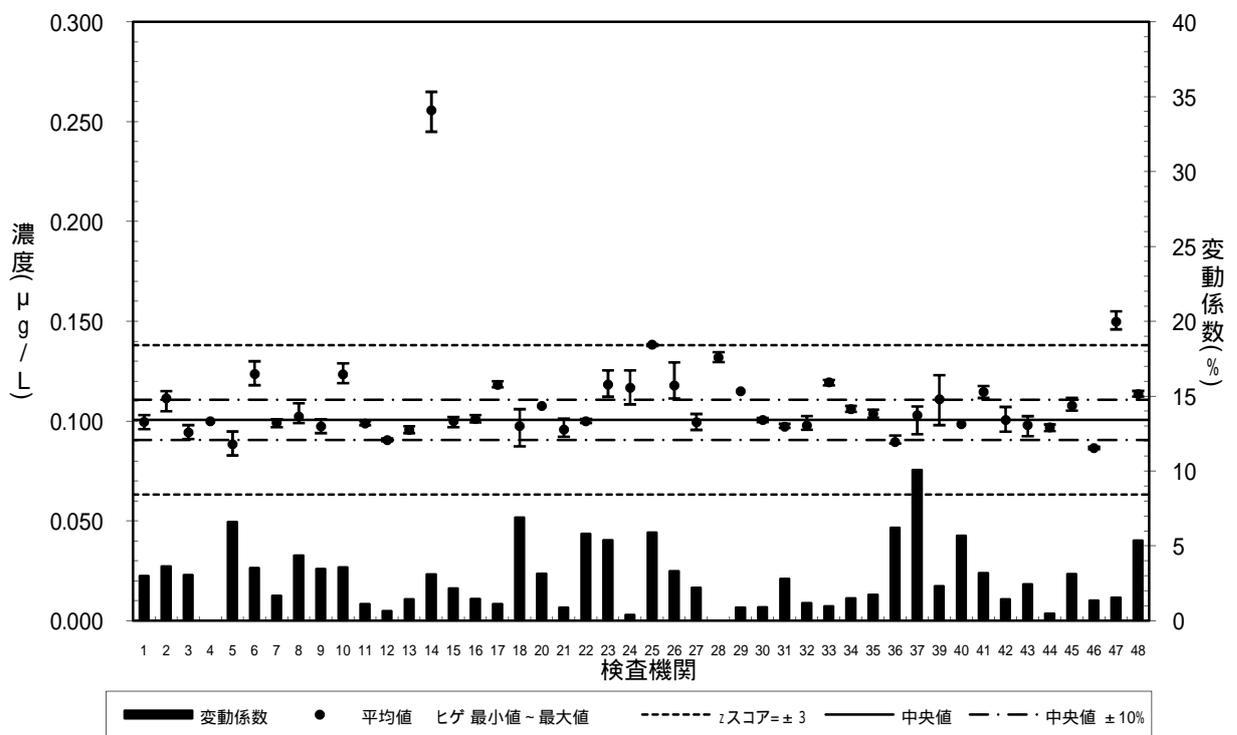
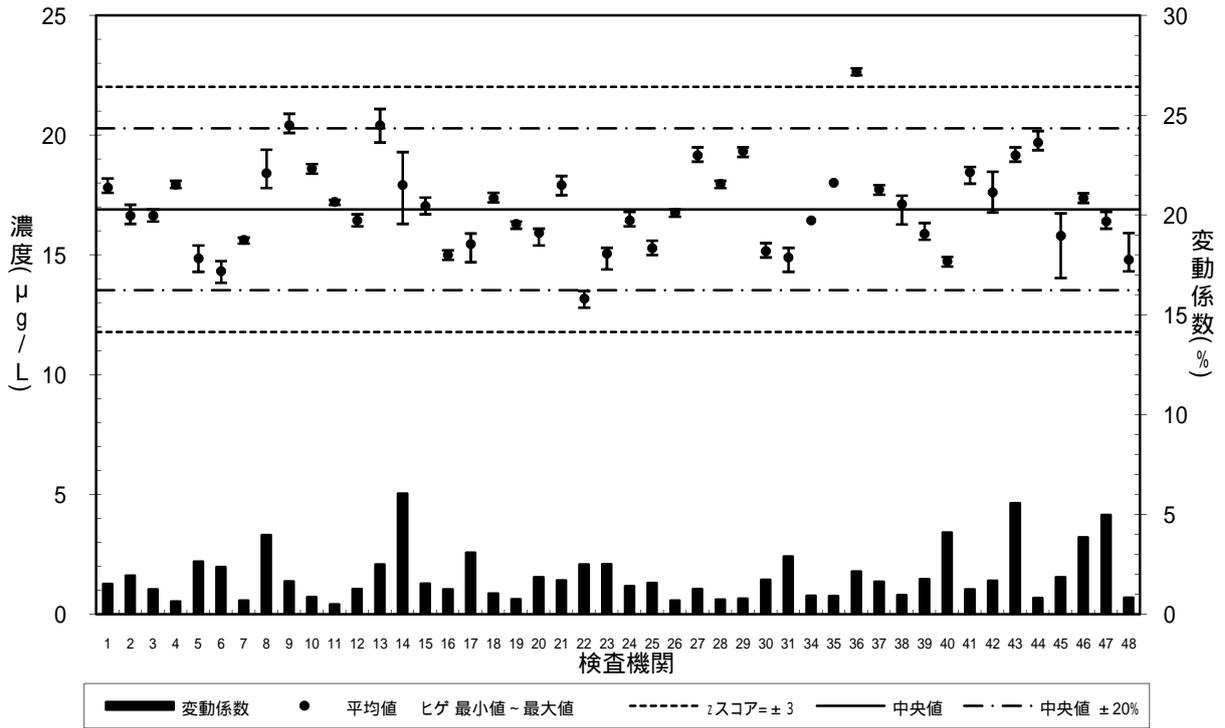


図1 - 1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数

クロロホルム



プロモジクロロメタン

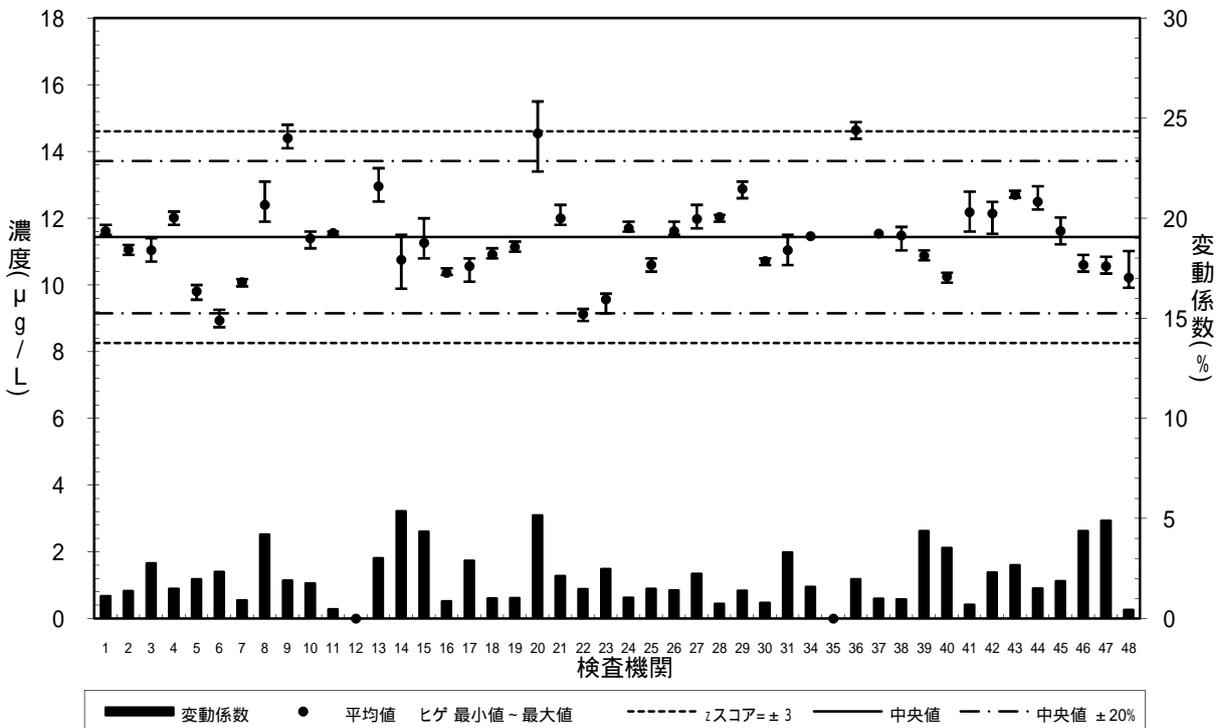


図1 - 2 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数

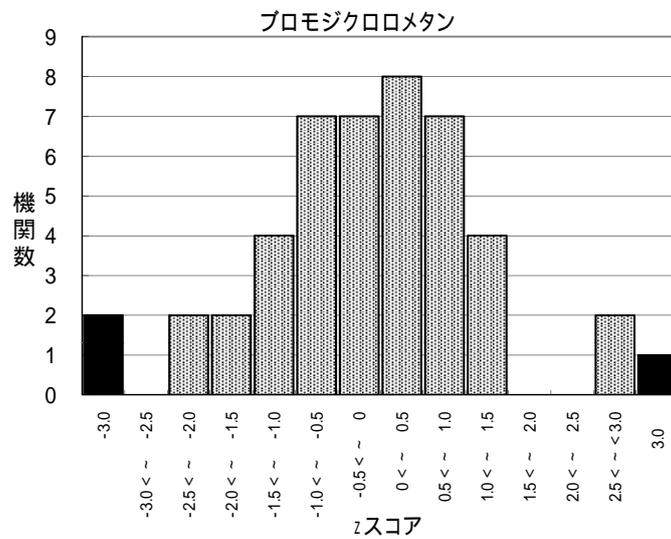
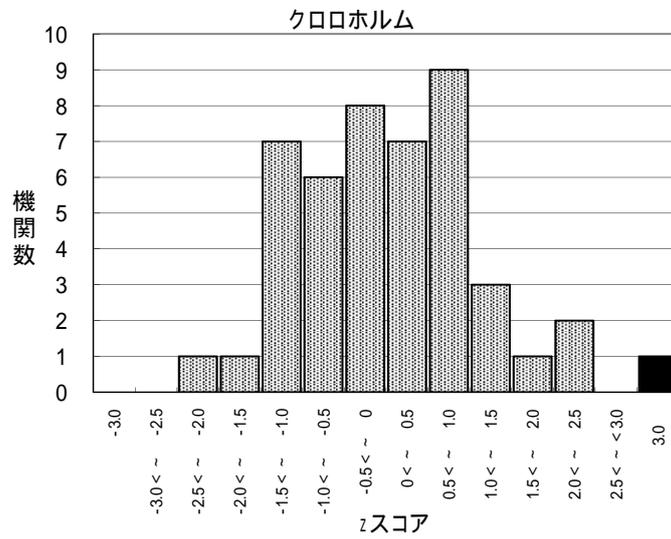
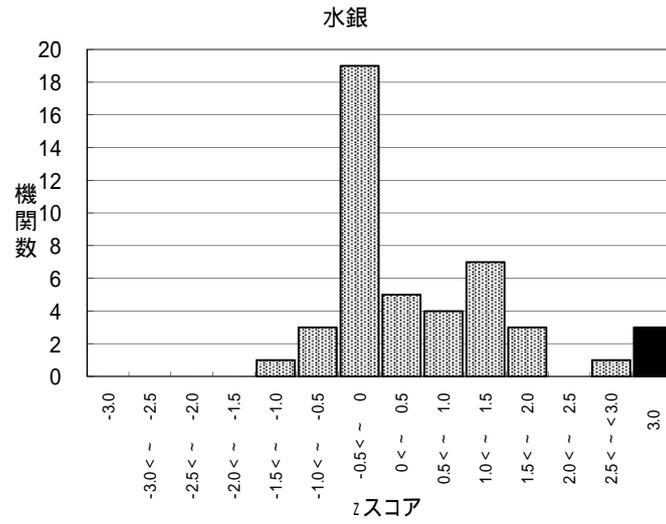


図2 検査機関におけるzスコアの度数分布

## 参加機関

### 水道事業体(5機関)

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  
昭島市水道部  
羽村市水道事務所  
小笠原村建設水道課

水道事業台帳番号順

### 厚生労働大臣登録検査機関(44機関)

財団法人北里環境科学センター  
財団法人東京都予防医学協会  
社団法人東京都食品衛生協会  
内藤環境管理株式会社  
株式会社エヌ・イーサポート  
株式会社江東微生物研究所  
平成理研株式会社  
中外テクノス株式会社  
環境未来株式会社  
財団法人東京顕微鏡院  
株式会社環境管理センター  
株式会社東邦微生物病研究所  
オーヤラックスクリーンサービス株式会社  
環境保全株式会社  
株式会社メイキョー  
株式会社日水コン  
いであ株式会社  
株式会社東洋検査センター  
財団法人日本食品分析センター  
株式会社上総環境調査センター  
日本環境株式会社  
藤吉工業株式会社

株式会社山梨県環境科学検査センター  
株式会社那須環境技術センター  
株式会社ウェルシィ  
東京テクニカル・サービス株式会社  
エスク三ツ川株式会社  
芝浦セムテック株式会社  
株式会社ビー・エム・エル  
アクアス株式会社  
クリタ分析センター株式会社  
ニッカウヰスキー株式会社  
株式会社エオネックス  
株式会社ユーベック  
株式会社保健科学東日本  
株式会社ケイ・エス分析センター  
株式会社片山化学工業研究所  
株式会社総合環境分析  
株式会社環境計量センター  
習和産業株式会社  
日本総合住生活株式会社  
芙蓉化学工業株式会社  
株式会社日本分析  
株式会社環境分析センター

厚生労働大臣登録番号順

## 平成 22 年度水質精度管理実施要領

### 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、平成 22 年 3 月 23 日改正）により、東京都健康安全研究センターが中心となり、水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた検査機関（以下、検査機関という）に対して外部精度管理を実施しています。

本事業は、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ます。

### 2 分析項目

水銀及びその化合物（以下、水銀と略す）

クロロホルム、ジブromokロロメタン、ブromोजikロロメタン及びブromohホルム（以下、トリハロメタンと略す）

### 3 配布試料の概要

試料名	量	個数	備考
試料 A 水銀	500m L（ガラスビン）	1	水溶液 1%硝酸含有
試料 B トリハロメタン	500m L（ガラスビン）	1	水溶液 残留塩素は含まれない

試料送付日：平成 22 年 9 月 30 日（木曜日）午前

### 4 試料の分析

#### 1) 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で実施して下さい。

試料名	検査方法
試料 A 水銀	平成 15 年 厚労省告示第 261 号[一部改正平成 21 年 3 月 6 日 厚生労働省告示第 56 号]、別表 第 7 に定める方法
試料 B トリハロメタン	平成 15 年 厚労省告示第 261 号[一部改正平成 21 年 3 月 6 日 厚生労働省告示第 56 号]、別表 第 14, 15 に定める方法

#### 2) 留意点

- ① 分析を行う者は、日常の当該項目の分析担当者として下さい。
- ② 分析は送付した分析用試料から5検体分をとり、それぞれについて分析を行って下さい（計5回測定）。
- ③ 試料は5回測定のために必要な量より多く配布しているため、濃度範囲を検討する等のために必要に応じて使用しても差し支えありません。
- ④ 水銀分析用試料には、告示法に基づく試料の採取及び保存に必要な物質（試料1Lにつき硝酸10mL）を加えています。この点に留意し、適切な操作を行なって下さい。

## 5 精度管理報告書等の提出

検査機関は、分析が終了した後、以下の1) から5) までを作成し、提出物リスト（表1）に従い報告書及び資料を提出して下さい。

1) ～4) については検査機関名を入れず、検査機関番号のみを記入して下さい。

### 1) 精度管理報告書及び測定の詳細（印刷物及び電子データ両方提出）

参加票と共に電子メールにて送付するエクセルファイル（ファイル名：検査機関番号-水質精度管理報告書.xls）に検査機関番号、検査結果及び測定条件を入力し、上書き保存・印刷して下さい。印刷された精度管理報告書の値を分析値として採用します。（なお、精度管理報告書のエクセルファイルは東京都福祉保健局のWebサイト：

<http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/kankyo/suido/seido/index.html>

にも掲載します。）

統計処理の都合上、分析結果において各構成物質濃度が貴機関における定量下限値未満の場合は、「0」と表記して、平均値等の算出においても「0」を使用して計算してください。試料1～5の平均値が定量下限値以上となる場合にはその値を、また、平均値が定量下限値未満となる場合には「0」を、それぞれ記入してください。

### 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、分析結果を得るためのすべての情報について、時系列順にならべ、A4サイズに形式を揃え、写し1部を提出して下さい。提出の際、分析項目ごとに分析操作の順番に従って、時系列順に第三者が理解できるようにまとめて下さい（原本は検査機関で保存すること）。

### 3) 検量線

A4サイズに形式を揃え、写し一部を提出して下さい。

（検量線の原本は検査機関で保存すること）

### 4) 検査実施作業書、操作手順のフローシート等

- ・ 検査機関の検査実施作業書及び作業書に準じた操作手順を示したフローシート
- ・ 本分析に係る作業記録
- ・ 分析結果の計算過程を記載したメモ

#### 5) 検査機関情報

検査機関情報の用紙には、検査機関番号、検査機関名等のほか、分析担当者の氏名、当該項目の経験年数、今年度（4月から9月まで）の処理検体数を記入して下さい。

### 6 精度管理報告書の入力における留意点

- 1) 分析結果は、必ず分析試料の濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）で表し、有効数字3桁（4桁目を四捨五入する）で入力して下さい（特に単位には注意）。
- 2) 分析フローシートはできるだけ詳しく記述して下さい。
- 3) 精度管理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下さい。また記入欄（行や列）を増やすなど、様式の変更は絶対に行わないで下さい。

### 7 精度管理報告書の提出期限

平成 22 年 10 月 20 日（水）必着

### 8 原因究明及び改善報告書の提出

#### 1) 判定基準について

各項目において、以下の①～③のいずれかににあてはまる場合、当該項目において判定基準外とし、原因究明及び改善報告書の提出を求めるとします。

(ア) 検査機関内平均値が  $|z| \geq 3$  かつ水銀は検査機関間中央値の  $\pm 10\%$ 、トリハロメタンは検査機関間中央値の  $\pm 20\%$  を超えること。（ $|z|$  は  $z$  スコアの絶対値）

(イ) 検査機関内変動係数が水銀は  $10\%$ 、トリハロメタンは  $20\%$  を超えること。

(ウ) 添加していない化合物を検出した場合

判定基準外の検査機関には 12 月上旬に書面にてご連絡しますので、原因究明及び改善報告書の提出をお願いします。

#### 2) 原因究明及び改善報告書の提出期限

平成 22 年 12 月 22 日（水）必着

（判定基準外の検査機関については、原因究明等のための実地調査を行なうことがあります。）

## 9 各報告書の提出先

東京都福祉保健局健康安全部環境衛生課水道係 精度管理担当  
〒163-8001 東京都新宿区西新宿 2-8-1 都庁第一本庁舎 21 階南側  
E-mail : S0000292@section.metro.tokyo.jp

## 10 精度管理講評会

平成 23 年 3 月 14 日 (月)

## 11 問い合わせ先

東京都福祉保健局健康安全部環境衛生課水道係 精度管理担当  
TEL 03-5320-4393

## (参考1) Grubbs ( グラッブズ ) 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  $n$  であるとき

$$T_n = (x_n - \bar{x}) / s$$

$T_n$  の値が棄却限界値以上なら、 $n$  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、次の文献の四分位数法で行った。

藤井賢三 (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.

### 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  $\lceil \{i(N-1)/4\} + 1 \rceil$  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
$ z  \geq 3$	不満足