

平成 25 年度
水道水質検査精度管理講評会

平成 26 年 3 月

東京都福祉保健局

目次

I. 精度管理実施の目的	1
II. 実施概要	
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
III. 精度管理の解析結果	
1 亜鉛	3
2 銅	3
3 陰イオン界面活性剤	3
IV. 公定法に基づく検査の実施状況	
1 亜鉛における試験の実施状況	4
2 銅における試験の実施状況	6
3 陰イオン界面活性剤における試験の実施状況	7
V. まとめ	8
図表	
表 1 解析結果の概要	9
表 2 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数	10
表 3 各検査機関の z スコア及び誤差率	11

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	13
製造フローシート	14

資料その他

公定法に基づく検査の実施状況	16
参加機関	18
平成 25 年度水質精度管理実施要領	19
棄却検定及び z スコアの計算法	23

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22年3月23日改正）に基づき、東京都健康安全研究センターが中心となって、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。）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。

II. 実施の概要

1 参加機関

38 機関、別紙（18 ページ）のとおり

2 実施項目

- (1) 亜鉛及びその化合物（以下、亜鉛という。）
- (2) 銅及びその化合物（以下、銅という。）
- (3) 陰イオン界面活性剤

3 配付試料

配付試料の調製及び容器への分注は関東化学株式会社が行った。

亜鉛及び銅の配付試料は、超純水に硝酸を 1%(v/v)になるように添加し、亜鉛標準液及び銅標準液を添加して 3 L のポリエチレン瓶に分注した。陰イオン界面活性剤の配付試料は、超純水にデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（C10）、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（C11）、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（C12）、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（C13）及びテトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（C14）を添加して調製し、3L のガラス容器に分注した。配布試料の詳細な製造フローシートは別紙（14～15 ページ）のとおりである。

実施項目の設定濃度は、最終目標濃度として、亜鉛 0.4 mg/L、銅 0.2 mg/L 及び陰イオン界面活性剤 0.04 mg/L（C10：0.004 mg/L、C11：0.012 mg/L、C12：0.012 mg/L、C13：0.008 mg/L 及び C14：0.004 mg/L）とした。当センターにおいて、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、配付試料を「平成 25 年度水質精度管理実施要領」に基づいて保存し、配付後 1 週間まで濃度の経時変化を調べた結果、亜鉛、銅及び陰イオン界面活性剤ともに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

平成 25 年 9 月 30 日（月曜日）を試料配付日とし、平成 25 年 10 月 21 日（月曜日）までに分析結果の提出を求めた。

5 実施方法

試料は平成 25 年 9 月 30 日午前までに各検査機関へ到着するように配送した。各検査機関は試料を受け取った後、各項目の試験を「平成 25 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、試験にあたっては、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、公定法という。）に準拠した方法で分析を 5 回行い、結果を東京都健康安全研究センター健康危機管理情報課事業推進係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、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 の棄却検定を行い、これによって棄却さ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 四分位数を算出した。その後、全機関の報告値について z スコア及び中央値との誤差率を計算した。評価は、都独自の方法により行い、各項目において、以下の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。また、陰イオン界面活性剤については、公定法で C10～C14 の濃度を合計して陰イオン界面活性剤としての濃度を算定することになっており、結果報告値と各成分の合計値が異なっていた場合にも評価対象外として、原因究明及び改善報告書の提出を求めることとした。

- ① 検査機関の z スコアが $|z| \geq 3$ かつ検査機関内平均値と検査機関間中央値の誤差率が亜鉛及び銅は $\pm 10\%$ 、陰イオン界面活性剤は $\pm 20\%$ 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亜鉛及び銅は 10%、陰イオン界面活性剤は 20% を超えること。
- ③ 添加していない化合物を基準値の 1/10 以上検出した場合

Ⅲ. 精度管理の解析結果

実施項目である亜鉛、銅及び陰イオン界面活性剤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亜鉛、銅及び陰イオン界面活性剤の濃度の平均値、標準偏差及び変動係数を表 2 に示した。また、平均値、標準偏差及び変動係数を図 1 に示し、各プロットにおいて平均値を●で、最小値～最大値をヒゲで示した。中央値は実線、z スコア = ± 3 は点線、中央値 $\pm 10\%$ 又は中央値 $\pm 20\%$ 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 X 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 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 亜鉛

(1) 結果の概要

参加機関数は 38 機関で、これらの機関の測定値（5 回測定の平均値）について統計処理を行った。平均値は 0.397 mg/L、中央値は 0.399 mg/L、濃度範囲は 0.357～0.437 mg/L であった。各機関の z スコアの範囲は -2.35～+2.08、中央値に対する誤差率の範囲は -10.6～+9.4% であった。また、機関内変動係数は最大で 7.5%、機関間変動係数は 4.6% であった。

(2) 判定基準外の原因及び改善策

今回、判定基準外となった機関数は 0 であった。

2 銅

(1) 結果の概要

参加機関は 38 機関で、これらの機関の測定値（5 回測定 of 平均値）について統計処理を行った。平均値は 0.199 mg/L、中央値は 0.200 mg/L、濃度範囲は 0.181～0.212 mg/L であった。各機関の z スコアの範囲は -2.91～+2.04、中央値に対する誤差率の範囲は -9.1～+6.4% であった。また、機関内変動係数は最大で 5.1%、機関間変動係数は 3.5% であった。

(2) 判定基準外の原因及び改善策

今回、判定基準外となった機関数は 0 であった。

3 陰イオン界面活性剤

(1) 結果の概要

参加機関は 33 機関で、これらの機関の測定値（5 回測定 of 平均値）について統計処理を行った。Grubbs の棄却検定で 2 機関が棄却され、別の 2 機関が 5 成分総和の計算間違いにより評価対象外となったため、29 機関において再び統計処理を行ったところ、平均値は 0.0396 mg/L、中央値は 0.0408 mg/L、濃度範囲は 0.0284～0.0516 mg/L であった。各機関の z スコアの範囲は -2.34～+2.04、中央値に対する誤差率の範囲は -30.4～+26.5% であった。また、機関内変動係数は最大で 49.2%、機関間変動係数は 15.8% であった。

(2) 判定基準外の原因及び改善策

Grubbs 棄却検定により 2 機関 (No.3、No.9) が棄却され、2 機関 (No.25、No.33) が評価対象外となり、1 機関 (No.20) は検査機関内変動係数が 20% を超えたことによる判定基準外となった。

検査機関 No.20 が判定基準外となった原因は、報告書への測定値の記入において、5 回の測定値のうち 1 回で小数点の位置が 1 桁異なっていたことにより、機関内変動係数が 49.2% となったためであった。これは、報告書への転記ミスに気付かなかったためであり、報告書に測定値を記入後、計測値との読みあわせを 2 人以上で行うことや、平均値や標準偏差、変動係数を計算して、数値に異常が無いかどうかを確認して、確実に転記ミスに気付くようにチェック体制を改善する必要がある。

評価対象外となった検査機関 No.25、No.33 については、結果報告値と C10～C14 の 5 成分

の合計値が異なっており、どちらも記載ミスといった人為的なミスであった。転記ミスに気付くようチェック体制を改善するとともに、複数成分の合計値を測定値とする場合は、合計値についても正しく計算されているかをチェックする体制を厳しくする必要がある。

Grubbs 棄却検定により棄却された No.3、No.9 については、両機関とも測定値が 0.0000 mg/L であった。これは、C10～C14 の各成分の定量下限値を 0.02 mg/L とし、各成分の測定結果が定量下限値未満であったため、「0」と入力した結果によるものであった。定量下限値の考え方として、厚生労働省では、複数成分の合計値を基準値としている項目においては、基準値の 1/10 を測定対象成分数で除した値以下に各成分の定量下限値を設定し、各成分の合計値で、項目としての定量下限値が確保できるようにすることが望ましいとしている。したがって、陰イオン界面活性剤の基準値は 0.2 mg/L であり、基準値の 1/10 を 5 成分で除した 0.004 mg/L まで各成分について定量することが必要と考えられる。上記の機関以外に、No.20、No.25 においても各成分の定量下限値を 0.02 mg/L としているため、当該機関は、定量下限値の設定について再検討が必要である。

IV. 公定法に基づく検査の実施状況

本精度管理に参加した機関の試験が公定法に基づいているかを判断できる項目を水質精度管理報告書の内容から抜き出して、整理した。(別紙(16～17ページ)を参照)

1 亜鉛における試験の実施状況

(1) 分析方法

公定法では、亜鉛の分析方法はフレイムレス-原子吸光光度計 (FL-AAS) による一斉分析法 (別表第 3)、フレイム-原子吸光光度計 (F-AAS) による一斉分析法 (別表第 4)、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) による一斉分析法 (別表第 5) 及び誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) による一斉分析法 (別表第 6) がある。38 機関における分析方法をまとめると、FL-AAS が 1 機関、F-AAS が 1 機関、ICP-AES が 7 機関、ICP-MS が 29 機関であった。

(2) 前処理における加熱操作の実施

公定法では、有害金属等の分解や溶解、金属イオン等の価数を統一するため、分析方法によらず前処理で加熱操作を実施することとしているが、38 機関中 3 機関については実施していなかった。

(3) 試験開始までの日数

公定法では、試料は速やかに試験し、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こととしているが、38 機関中 1 機関が 2 週間を超えて試験をしていた。

(4) 金属類標準液の調製

公定法では、金属類標準液の調製は使用の都度調製することとしているが、38 機関中 1 機

関は、使用日以前に調製した標準液を使用していた。

(5) 測定波長又は測定質量数

公定法では、FL-AAS 及び F-AAS では 213.8 nm、ICP-AES では 202.546 nm、213.856 nm、ICP-MS では質量数 64 又は 66 を使用することとしている。FL-AAS、F-AAS 及び ICP-MS で分析した機関は、公定法どおり行っていた。ICP-AES で分析した 7 機関のうち 1 機関が公定法に規定されていない 324.752 nm を使用していた。

(6) 検量線法

公定法では、ICP-AES 及び ICP-MS では内部標準法を使用することとしており、ICP-AES で分析した 7 機関、ICP-MS で分析した 29 機関はすべて内部標準法を使用していた。

(7) 内部標準物質

公定法では、ICP-AES ではイットリウムを使用し、ICP-MS ではベリリウム、コバルト、ガリウム、イットリウム、インジウム及びタリウムのうち使用する内部標準物質を選択することとしている。ICP-AES で分析した 7 機関はすべてイットリウムを使用していた。ICP-MS で分析した 29 機関は、9 機関がコバルト、16 機関がガリウム、4 機関がイットリウムを選択していた。

(8) 内部標準物質の測定質量数

公定法では、ICP-MS における内部標準物質の測定質量数について、ベリリウムは 9、コバルトは 59、ガリウムは 71、イットリウムは 89、インジウムは 115、タリウムは 205 を使用することとしている。コバルトを使用した 9 機関、イットリウムを使用した 4 機関は公定法どおりであったが、ガリウムを使用した 2 機関で、公定法以外の 59、69 を使用していた。

(9) 検量線の濃度範囲

公定法では、各分析法の検量線範囲は、FL-AAS では 0.001~0.1 mg/L、F-AAS では 0.02~0.2 mg/L、ICP-AES では 0.0006~0.06 mg/L、ICP-MS では 0.0002~0.02 mg/L で測定することとしている。公定法どおりに行っている機関は、38 機関中 11 機関であった。また、公定法以外として、27 機関中 21 機関が濃度 0 mg/L を含んだ検量線を作成していた。

(10) 空試験の実施

公定法では、空試験を実施し、測定対象の金属濃度が検量線範囲の下限値を下回ることにしている。参加機関の全機関が空試験を実施しており、38 機関中 3 機関で検量線範囲の下限値を上回っていた。ただし、濃度 0 mg/L を含む検量線を作成していた機関については、2 番目の濃度と空試験の結果を比較し、評価を行った。

2 銅における試験の実施状況

(1) 分析方法

- 1 亜鉛における試験の実施状況と同じ

(2) 前処理における加熱操作の実施

- 1 亜鉛における試験の実施状況と同じ

(3) 試験開始までの日数

- 1 亜鉛における試験の実施状況と同じ

(4) 金属類標準液の調製

- 1 亜鉛における試験の実施状況と同じ

(5) 測定波長又は測定質量数

公定法では、FL-AAS 及び F-AAS では 324.7 nm、ICP-AES では 324.754 nm、224.700 nm、ICP-MS では質量数 63 又は 65 を使用することとしている。FL-AAS、F-AAS で分析した機関は、公定法どおり行っていた。ICP-AES で分析した 7 機関のうち 1 機関は記載がなく、ICP-MS で分析した 29 機関のうち 2 機関で、公定法に規定されていない 66 を使用していた。

(6) 検量線法

- 1 亜鉛における試験の実施状況と同じ

(7) 内部標準物質

公定法では、ICP-AES ではイットリウムを使用し、ICP-MS ではベリリウム、コバルト、ガリウム、イットリウム、インジウム及びタリウムのうち使用する内部標準物質を選択することとしている。ICP-AES で分析した 7 機関はすべてイットリウムを使用していた。ICP-MS で分析した 29 機関は、13 機関がコバルト、12 機関がガリウム、4 機関がイットリウムを選択していた。

(8) 内部標準物質の測定質量数

公定法では、ICP-MS における内部標準物質の測定質量数について、ベリリウムは 9、コバルトは 59、ガリウムは 71、イットリウムは 89、インジウムは 115、タリウムは 205 を使用することとしている。ガリウムを使用した 12 機関、イットリウムを使用した 4 機関は公定法どおりであったが、コバルトを使用した 13 機関のうち 1 機関で、公定法以外の 71 を使用していた。

(9) 検量線の濃度範囲

公定法では、各分析法の検量線範囲は、FL-AAS では 0.001~0.1 mg/L、F-AAS では 0.04~0.4 mg/L、ICP-AES では 0.0006~0.06 mg/L、ICP-MS では 0.0002~0.02 mg/L で測定することとしている。公定法どおりに行っている機関は、38 機関中 11 機関であった。また、公定法以外として、27 機関中 21 機関が濃度 0 mg/L を含んだ検量線を作成していた。

(10) 空試験の実施

公定法では、空試験を実施し、測定対象の金属濃度が検量線範囲の下限值を下回ることをしている。参加機関の全機関が空試験を実施しており、38 機関中 2 機関で検量線範囲の下限値を上回っていた。ただし、濃度 0 mg/L を含む検量線を作成していた機関については、2 番目の濃度と空試験の結果を比較し、評価を行った。

3 陰イオン界面活性剤における試験の実施状況

(1) 試験開始までの日数

公定法では、試料は速やかに試験し、速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し、72 時間以内に試験することとしているが、33 機関中 3 機関が 72 時間を超えて試験をしていた。

(2) 前処理における固相カラムの活性化の実施

公定法では、固相カラムにメチルアルコール 5 mL、精製水 5 mL を順次注入することとしているが、33 機関中 5 機関がメチルアルコールのみの活性化であった。

(3) 固相抽出における検水量

公定法では、検水量を 500 mL としているが、33 機関中 1 機関が検水量を 250 mL としていた。

(4) 固相抽出における流速

公定法では、流量を毎分約 30 mL としており、33 機関中 29 機関は毎分 30 mL で行っていた。その他、毎分 10 mL、毎分 15 mL 及び毎分 25 mL がそれぞれ 1 機関ずつあった。

(5) 固相抽出における最終液量

公定法では、最終液量を 2 mL としており、33 機関中 31 機関が 2 mL であった。その他、1 mL と 5 mL がそれぞれ 1 機関ずつあった。

(6) 検量線の濃度範囲

公定法では、標準液を段階的に 4 個以上取るときに、それぞれの陰イオン界面活性剤の濃度は 0.02~0.5mg/L から算定される試験溶液の濃度範囲を超えてはならないとしている。33 機関中 4 機関が濃度範囲を超えていた。4 機関のうち 3 機関は、評価対象外または判定基準外とな

っており、1 機関は濃度範囲外で定量を行っていた。

(7) 空試験の実施

公定法では、空試験を実施し、それぞれの陰イオン界面活性剤の濃度が 0.02~0.5 mg/L 範囲の下限值を下回ることをしている。参加機関の全機関が空試験を実施しており、全てにおいて下限値を下回っていた。

V. まとめ

今年度は、亜鉛、銅及び陰イオン界面活性剤について精度管理を実施した。各項目の測定値の評価は 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) 亜鉛、銅は、38 機関について統計処理を行った。判定基準外となった機関はなく、測定における問題は見られなかった。ただし、試験方法が公定法に基づいているかどうかを判断できる項目を、水質精度管理報告書の内容から抜き出して整理した結果、検量線の作成において濃度 0 mg/L を使用している機関が 21 機関あり、公定法と異なっていた。そのほか、前処理における加熱操作の実施、試験開始までの日数、金属類標準液の調製、測定波長及び測定質量数、内部標準物質の測定質量数及び空試験の実施で、それぞれ 1~3 機関が公定法と異なっていた。当該機関においては標準作業書 (SOP) の見直しが必要である。
- (2) 陰イオン界面活性剤は、33 機関について統計処理を行った。33 機関中 2 機関が Grubbs の棄却検定で棄却され、別の 2 機関が 5 成分総和の計算間違いにより評価対象外となったため、29 機関において再び統計処理を行ったところ、1 機関において検査機関内変動係数が 20% を超えたことによる判定基準外となった。その原因は、チェック体制の不備により、測定結果の結果書への転記ミスや 5 成分総和の計算間違いに気付かなかったこと、定量下限値の求め方の解釈の違いによるものであった。転記ミスや計算間違いについてはチェック体制を改善することが必要であり、定量下限値の求め方については III-3-(2) のとおり再検討が必要である。また、試験方法が公定法に基づいているかどうか調査した結果、試験開始までの日数、前処理における固相カラムの活性化の実施、固相抽出における検水量、最終液量、検量線の濃度範囲で、それぞれ 1~5 機関が公定法とは異なっていた。当該機関においては標準作業書 (SOP) の見直しが必要である。

表 1 解析結果の概要

項目	亜鉛	銅	陰イオン界面活性剤
検査機関数	38 機関	38 機関	33 機関
棄却検定後の機関数	38 機関	38 機関	29 機関
最大値	0.437 mg/L	0.212 mg/L	0.0516 mg/L
最小値	0.357 mg/L	0.181 mg/L	0.0284 mg/L (0.0000 mg/L)
機関内変動係数 最大値	7.5 %	5.1 %	49.2 %
平均値	0.397 mg/L	0.199 mg/L	0.0396 mg/L
標準偏差	0.01835 mg/L	0.00693 mg/L	0.00627 mg/L
機関間変動係数	4.6 %	3.5 %	15.8 %
中央値	0.399 mg/L	0.200 mg/L	0.0408 mg/L
z スコアの±3の範囲	0.345 ~ 0.453	0.181 ~ 0.218	0.0249 ~ 0.0567
中央値の±10%又は±20%の範囲	0.359 ~ 0.439	0.160 ~ 0.240	0.0326 ~ 0.0490
z スコアの範囲	-2.35 ~ 2.08	-2.91 ~ 2.04	-2.34 ~ 2.04
誤差率の範囲 (%)	-10.6 ~ 9.4	-9.1 ~ 6.4	-30.4 ~ 26.5
評価対象外の機関数	-	-	2 機関
Grubbs棄却検定	0 機関	0 機関	2 機関
判定基準外の機関数①	0 機関	0 機関	0 機関
判定基準外の機関数②	0 機関	0 機関	1 機関
水質基準値	1.0 mg/L	1.0 mg/L	0.2 mg/L

() : 棄却検定前

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

評価対象外の機関数：陰イオン界面活性剤について、5成分の総和が計算間違いしていた検査機関数

判定基準外の機関数①：検査機関内平均値が、z スコア及び誤差率で判定基準外であった検査機関数

判定基準外の機関数②：検査機関内変動係数が判定基準外であった検査機関数

表2 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数

検査 機関 番号	亜鉛			銅			陰イオン界面活性剤		
	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動 係数 (%)	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動 係数 (%)	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動 係数 (%)
1	0.412	0.0290	7.0	0.194	0.0054	2.8	-	-	-
2	0.404	0.0032	0.8	0.203	0.0023	1.1	0.0431	0.00078	1.8
3	0.383	0.0048	1.3	0.191	0.0022	1.1	/	/	/
4	0.368	0.0059	1.6	0.203	0.0010	0.5	-	-	-
5	0.402	0.0029	0.7	0.199	0.0033	1.7	0.0413	0.00013	0.3
6	0.417	0.0062	1.5	0.202	0.0042	2.1	0.0504	0.00124	2.5
7	0.392	0.0057	1.5	0.186	0.0038	2.0	0.0471	0.00126	2.7
8	0.408	0.0101	2.5	0.200	0.0041	2.0	0.0299	0.00099	3.3
9	0.407	0.0093	2.3	0.194	0.0008	0.4	/	/	/
10	0.423	0.0051	1.2	0.210	0.0059	2.8	0.0313	0.00137	4.4
11	0.417	0.0079	1.9	0.205	0.0039	1.9	-	-	-
12	0.368	0.0047	1.3	0.203	0.0075	3.7	0.0391	0.00143	3.7
13	0.357	0.0035	1.0	0.194	0.0024	1.2	0.0374	0.00112	3.0
14	0.394	0.0057	1.5	0.208	0.0015	0.7	0.0442	0.00156	3.5
15	0.437	0.0219	5.0	0.212	0.0058	2.7	0.0367	0.00028	0.8
16	0.399	0.0029	0.7	0.197	0.0032	1.6	0.0408	0.00084	2.1
17	0.398	0.0121	3.0	0.204	0.0046	2.3	0.0293	0.00074	2.5
18	0.394	0.0067	1.7	0.196	0.0043	2.2	0.0360	0.00127	3.5
19	0.409	0.0043	1.1	0.202	0.0005	0.3	0.0312	0.00128	4.1
20	0.379	0.0066	1.7	0.186	0.0011	0.6	0.0331	0.01629	49.2
21	0.402	0.0078	1.9	0.203	0.0019	0.9	0.0516	0.00121	2.3
22	0.400	0.0301	7.5	0.211	0.0052	2.4	0.0447	0.00200	4.5
23	0.397	0.0009	0.2	0.205	0.0007	0.3	-	-	-
24	0.397	0.0008	0.2	0.202	0.0016	0.8	-	-	-
25	0.429	0.0022	0.5	0.199	0.0015	0.7	/	/	/
26	0.380	0.0046	1.2	0.195	0.0054	2.8	0.0429	0.00171	4.0
27	0.408	0.0050	1.2	0.201	0.0011	0.5	0.0394	0.00077	2.0
28	0.406	0.0031	0.8	0.195	0.0038	2.0	0.0284	0.00043	1.5
29	0.393	0.0079	2.0	0.197	0.0100	5.1	0.0326	0.00261	8.0
30	0.377	0.0048	1.3	0.197	0.0054	2.8	0.0429	0.00093	2.2
31	0.417	0.0036	0.9	0.206	0.0013	0.6	0.0467	0.00176	3.8
32	0.408	0.0127	3.1	0.201	0.0021	1.0	0.0411	0.00187	4.6
33	0.381	0.0076	2.0	0.193	0.0023	1.2	/	/	/
34	0.383	0.0027	0.7	0.198	0.0072	3.7	0.0390	0.00182	4.7
35	0.359	0.0091	2.5	0.181	0.0044	2.4	0.0375	0.00106	2.8
36	0.404	0.0068	1.7	0.189	0.0010	0.5	0.0410	0.00418	10.2
37	0.375	0.0027	0.7	0.192	0.0021	1.1	0.0465	0.00359	7.7
38	0.399	0.0055	1.4	0.202	0.0029	1.4	0.0425	0.00134	3.1

※- は不参加

※/はGrubbs棄却検定により棄却された機関及び評価対象外となった機関

表3 各検査機関のzスコア及び誤差率

検査機関 番号	亜鉛		銅		陰イオン界面活性剤	
	zスコア	誤差率(%)	zスコア	誤差率(%)	zスコア	誤差率(%)
1	0.70	3.2	-0.83	-2.6	-	-
2	0.25	1.1	0.51	1.6	0.43	5.6
3	-0.87	-3.9	-1.34	-4.2	/	/
4	-1.70	-7.7	0.54	1.7	-	-
5	0.14	0.6	-0.10	-0.3	0.10	1.3
6	1.01	4.6	0.32	1.0	1.82	23.6
7	-0.37	-1.7	-2.20	-6.9	1.19	15.4
8	0.50	2.3	0.09	0.3	-2.06	-26.8
9	0.46	2.1	-0.86	-2.7	/	/
10	1.34	6.1	1.59	5.0	-1.79	-23.2
11	0.99	4.5	0.89	2.8	-	-
12	-1.71	-7.7	0.54	1.7	-0.31	-4.1
13	-2.35	-10.6	-0.96	-3.0	-0.65	-8.4
14	-0.30	-1.4	1.28	4.0	0.63	8.2
15	2.08	9.4	2.04	6.4	-0.78	-10.1
16	-0.02	-0.1	-0.35	-1.1	0.00	0.0
17	-0.06	-0.3	0.70	2.2	-2.18	-28.3
18	-0.26	-1.2	-0.58	-1.8	-0.91	-11.9
19	0.55	2.5	0.32	1.0	-1.82	-23.6
20	-1.09	-4.9	-2.11	-6.6	-1.45	-18.8
21	0.15	0.7	0.51	1.6	2.04	26.5
22	0.06	0.3	1.85	5.8	0.73	9.5
23	-0.09	-0.4	0.86	2.7	-	-
24	-0.13	-0.6	0.41	1.3	-	-
25	1.68	7.6	-0.09	-0.3	/	/
26	-1.08	-4.9	-0.77	-2.4	0.39	5.1
27	0.48	2.2	0.25	0.8	-0.26	-3.3
28	0.38	1.7	-0.74	-2.3	-2.34	-30.4
29	-0.34	-1.5	-0.45	-1.4	-1.55	-20.0
30	-1.22	-5.5	-0.45	-1.4	0.40	5.2
31	0.97	4.4	0.99	3.1	1.11	14.4
32	0.48	2.2	0.16	0.5	0.06	0.8
33	-0.99	-4.5	-1.12	-3.5	/	/
34	-0.87	-3.9	-0.26	-0.8	-0.34	-4.4
35	-2.21	-10.0	-2.91	-9.1	-0.63	-8.1
36	0.26	1.2	-1.69	-5.3	0.04	0.5
37	-1.31	-5.9	-1.15	-3.6	1.07	13.9
38	0.02	0.1	0.32	1.0	0.32	4.2

※- は不参加

※/ はGrubbs棄却検定により棄却された機関及び評価対象外となった機関

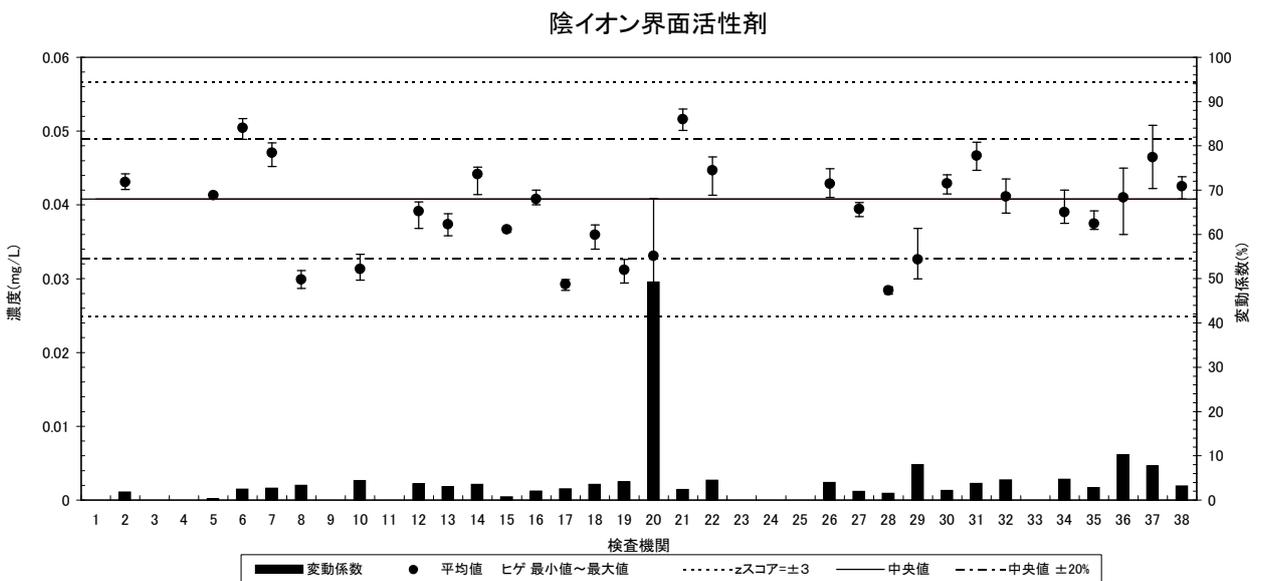
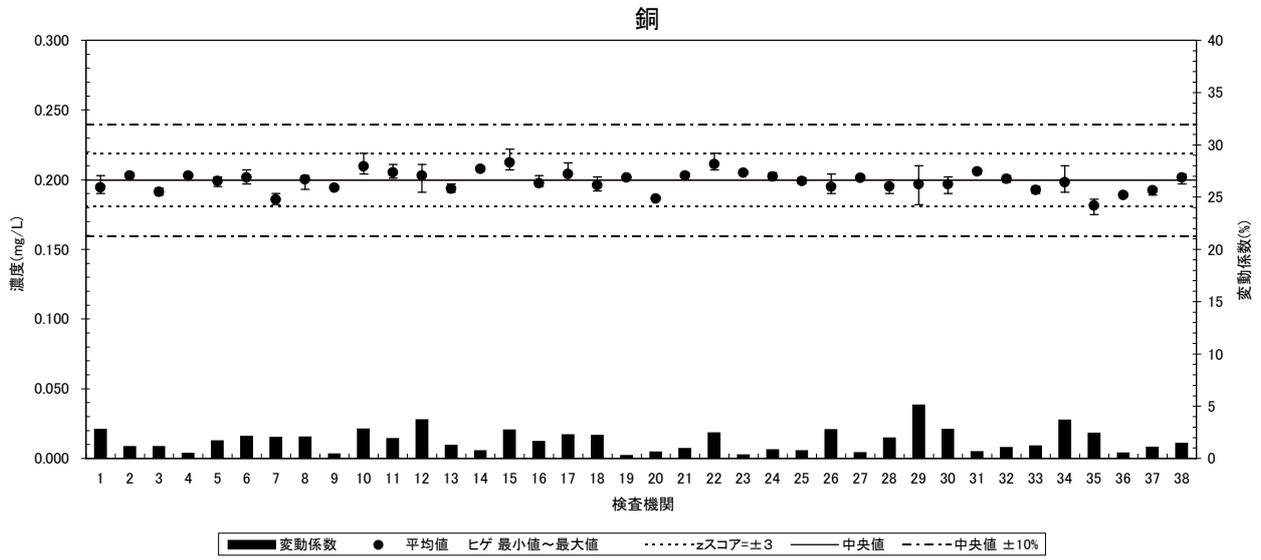
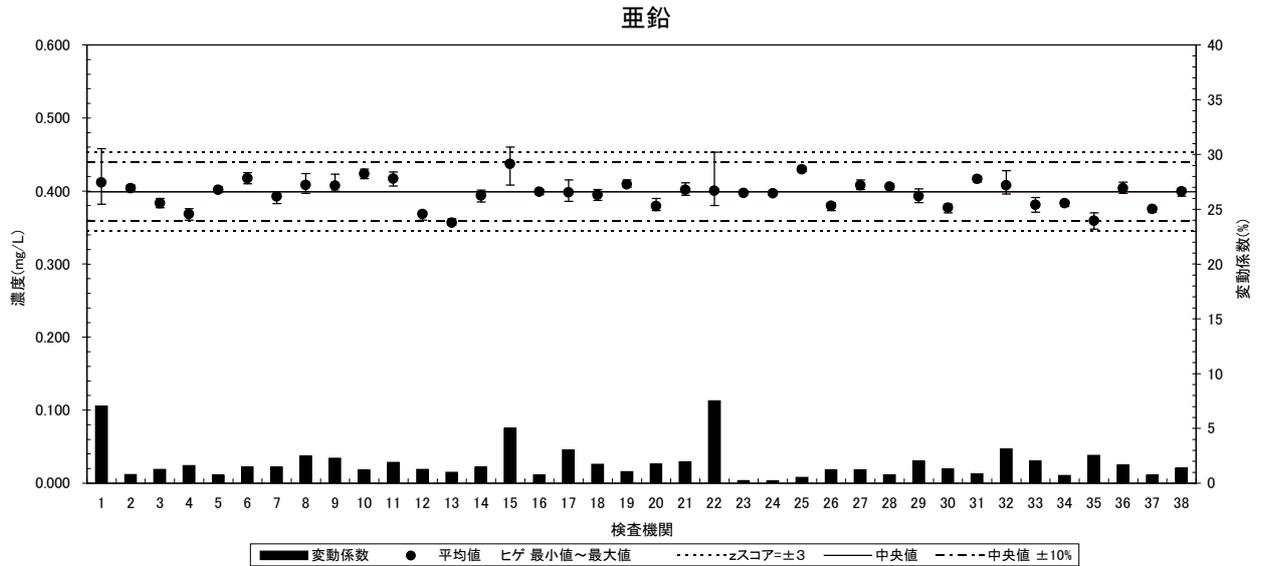


図1.各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数

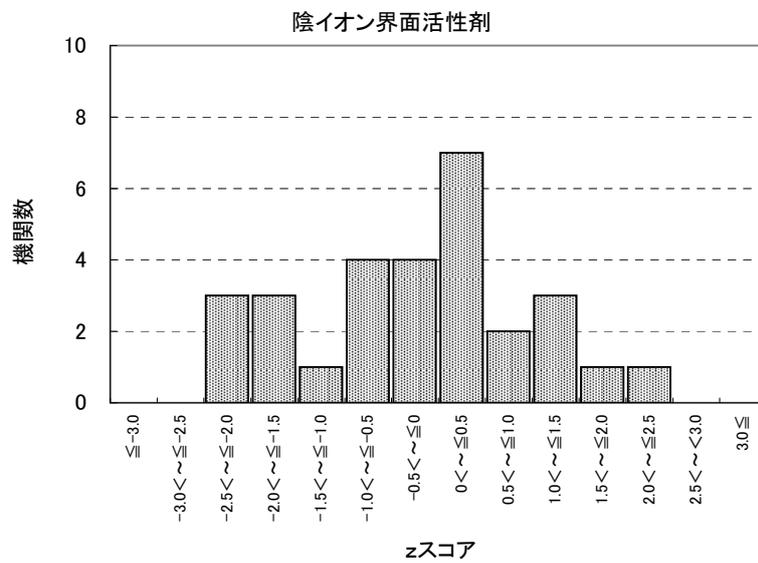
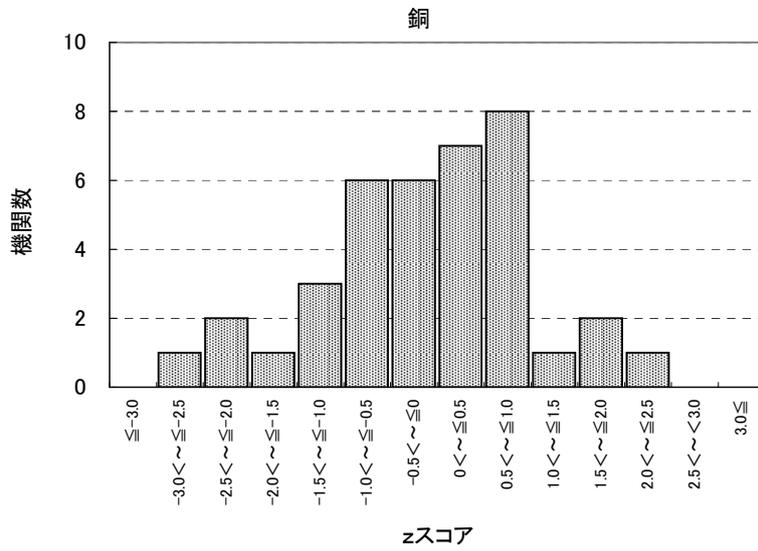
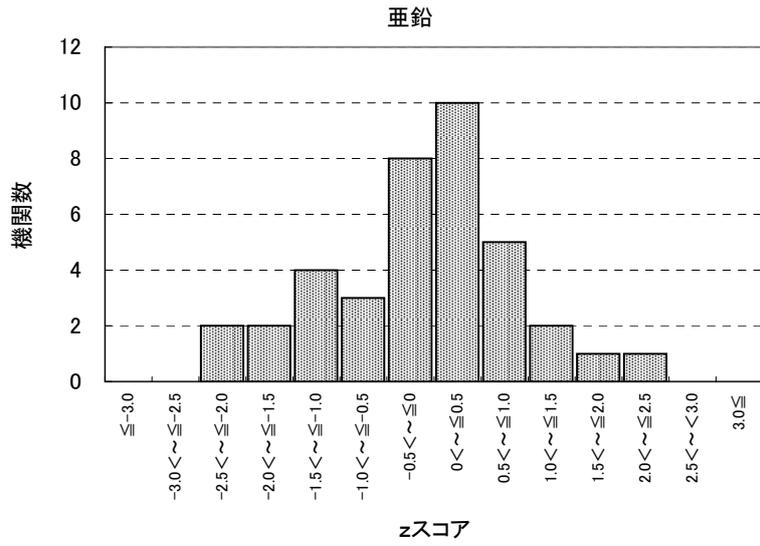
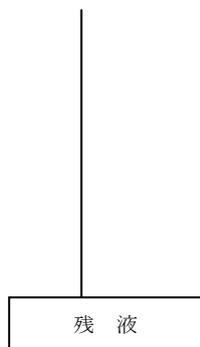
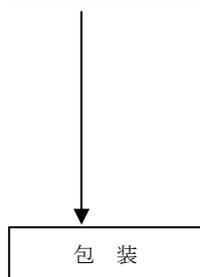
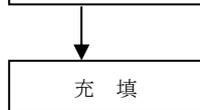
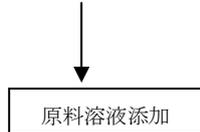
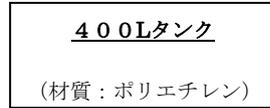


図2 検査機関におけるzスコアの度数分布

製造フローシート

○ 亜鉛及び銅

試料製造



	水質基準 (mg/L)	設定濃度 (mg/L)
亜鉛	1.0	0.4
銅	1.0	0.2

超純水 約400Lを添加する。

<ブランク水採取：超純水を直接、試料用ポリ瓶に入れる（3L×2本）>

超微量分析用硝酸を4L添加

400Lに対して1%(v/v)硝酸水溶液になる

100mg/Lに調製した亜鉛標準液を1.6L添加。

100mg/Lに調製した銅標準液を0.8L添加

100回以上攪拌する。

充填容器：ポリ瓶 3L、キャップ

充填設備：ガラスサイホンを使用した落差による充填。

(送液配管：ガラスサイホン、黒ゴム管：材質 天然ゴム)

充填前初流カット：5L

充填本数：3L×105本

ラベル貼付：予備試験・本試験用水試料は、当センターが指示したラベルを貼付する。

試料梱包：予備試験用は、全試料を冷蔵保管庫に保管。指定日時に、ラベル番号001～010、020、030、040、050、060、070、080、090、100の19本を健康安全研究センターに届けること。本試験用は、亜鉛及び銅測定用試料、陰イオン界面活性剤測定用試料を各1本ずつ1組で専用ダンボール箱に入れ、全試料を冷蔵保管庫に保管し、指定日時に参加機関に着払いで配送すること。また、予備試験と同様に、19本を健康安全研究センターに届けること

残液：約80L廃棄

○陰イオン界面活性剤

試料製造

400L タンク
(材質：ガラス)



超純水注入



原料溶液添加



攪拌



充填



包装



残液

<最終目標濃度>

	水質基準 (mg/L)		設定濃度 (mg/L)
陰イオン界面活性剤	0.2		0.04
		C10 デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.004
		C11 ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.012
		C12 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.012
		C13 トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.008
		C14 テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.004

超純水 400L を添加する。

<ブランク水採取：超純水を直接、試料用ポリ瓶に入れる（3L×2本）>

	標準原液 (mg/L)	採取量 (mL)		添加量 (mL)
C10 デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1000	1	} 100mL メスフラスコ	160
C11 ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1000	3		
C12 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1000	3		
C13 トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1000	2		
C14 テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1000	1		

各種の標準原液（1000mg/L）を、上記の表のとおり、100mL メスフラスコに採取し、メチルアルコールでメスアップする。その標準混合液を 160mL 添加する。

100 回以上攪拌する。

充填容器：ガラス瓶 3L、キャップ

充填設備：ガラスサイホンを使用した落差による充填。

（送液配管：ガラスサイホン、黒ゴム管：材質 天然ゴム）

重点前初流カット：5L

充填本数：3L×105 本

ラベル貼付：予備試験・本試験用は、当センターが指示したラベルを貼付する。

試料梱包：予備試験用は、全試料を冷蔵保管庫に保管。指定日時に、ラベル番号 001～010、020、030、040、050、060、070、080、090、100 の 19 本を健康安全研究センターに届けること。本試験用は、亜鉛及び銅測定用試料、陰イオン界面活性剤測定用試料を各 1 本ずつ 1 組で専用ダンボール箱に入れ、全試料を冷蔵保管庫に保管し、指定日時に参加機関に着払いで配送すること。また、予備試験と同様に、19 本を健康安全研究センターに届けること

残液：約 80L 廃棄

公定法に基づく検査の実施状況

公定法から外れている

亜鉛・銅

○分析方法

	検査機関数	全体の比率(%)
フレームレス-原子吸光度計による一斉分析法(FL-AAS)	1	2.6
フレーム-原子吸光度計による一斉分析法(F-AAS)	1	2.6
誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法(ICP-AES)	7	18.4
誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(ICP-MS)	29	76.3

○前処理における加熱操作の実施

	検査機関数	検査機関番号
加熱	35	
非加熱	3	1,23,25

○試験開始までの日数(亜鉛・銅)

	検査機関数	検査機関番号
2週間以内(9/30~10/15)	35	
2週間以上	1	26
その他	2	27,29:入力無し

○金属類標準液の調製(亜鉛・銅)

	検査機関数	検査機関番号
使用の都度	37	
使用の都度以外	1	36

○測定波長又は測定質量数

亜鉛			銅		
FL-AAS			FL-AAS		
測定波長	検査機関数		測定波長	検査機関数	
213.8	1		324.7	1	
F-AAS			F-AAS		
測定波長	検査機関数		測定波長	検査機関数	
213.8	1		324.7	1	
ICP-AES			ICP-AES		
測定波長	検査機関数	検査機関番号	測定波長	検査機関数	検査機関番号
202.546	4		324.754	6	
213.856	2		224.700		
324.752	1	1	それ以外(記入無し)	1	1
ICP-MS			ICP-MS		
測定質量数	検査機関数		測定質量数	検査機関数	検査機関番号
64	3		63	23	
66	26		65	4	
			66	2	28,37

○内部標準物質

ICP-AES			ICP-MS(亜鉛)			ICP-MS(銅)		
内部標準法	検査機関数		ベリリウム	検査機関数		ベリリウム	検査機関数	
内部標準法	7	イットリウム	コバルト	9		コバルト	13	
その他	0		ガリウム	16		ガリウム	12	
			イットリウム	4		イットリウム	4	
			インジウム			インジウム		
			タリウム			タリウム		

○内部標準物質の測定質量数

コバルト			コバルト		
質量数	検査機関数		質量数	検査機関数	検査機関番号
59	9		59	12	
			71	1	17
ガリウム			ガリウム		
質量数	検査機関数	検査機関番号	質量数	検査機関数	
59	1	17	71	12	
69	1	8			
71	14		イットリウム		
イットリウム			質量数	検査機関数	
質量数	検査機関数		89	4	
89	4				

○検量線の濃度範囲(亜鉛・銅)

	検査機関数	検査機関番号
公定法	11	
公定法以外	27	6,29:単位間違い
公定法以外:ゼロ含む検量線-21機関		

○空試験の実施

亜鉛			銅		
下限値未満	検査機関数	検査機関番号	下限値未満	検査機関数	検査機関番号
下限値未満	35		下限値未満	36	
下限値以上	3	4,10,20	下限値以上	2	10,20

公定法から外れている

陰イオン界面活性剤

○試験開始までの日数

	検査機関数	検査機関番号
72時間以内	28	
それ以外	3	5,9,10
記載無し	2	

○固相抽出における検水量

	検査機関数	検査機関番号
500mL	32	
それ以外(250mL)	2	29,38

○固相抽出における最終液量

	検査機関数	検査機関番号
1mL	1	17
2mL	31	
5mL	1	31

○空試験の実施

	検査機関数
下限値未満	33
下限値以上	0

○前処理における固相カラムの活性化の実施

	検査機関数	検査機関番号
メタノール5mL、精製水5mL	27	
メタノールのみ	5	
不明	1	2

○固相カラムにおける流量

	検査機関数	検査機関番号
10	1	19
15	1	32
20	1	29
25	1	13
30	28	
記載無し	1	8

○検量線の濃度範囲

	検査機関数	検査機関番号
している	28	
していない	4	3,9,21,25
記載なし	1	20

参加機関

○ 水道事業者(4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
東京都昭島市水道部
羽村市水道事務所

○ 厚生労働大臣登録検査機関(34機関)

一般社団法人東京都食品衛生協会	株式会社那須環境技術センター
内藤環境管理株式会社	東京テクニカル・サービス株式会社
株式会社エヌ・イーサポート	芝浦セムテック株式会社
株式会社江東微生物研究所	株式会社ビー・エム・エル
平成理研株式会社	アクアス株式会社
中外テクノス株式会社	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 保健科学東日本
オーヤラックスクリーンサービス株式会社	株式会社ケイ・エス分析センター
環境保全株式会社	株式会社総合環境分析
株式会社メイキョー	株式会社環境計量センター
いであ株式会社	習和産業株式会社
株式会社東洋検査センター	日本総合住生活株式会社
一般財団法人日本食品分析センター	芙蓉化学工業株式会社
ユーロフィン日本環境株式会社	株式会社日本分析
藤吉工業株式会社	株式会社環境技研
株式会社山梨県環境科学検査センター	株式会社イオ

※ 厚生労働大臣登録番号順

平成 25 年度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、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

1) 無機物

亜鉛及びその化合物（以下、亜鉛とする）

銅及びその化合物（以下、銅とする）

2) 有機物

陰イオン界面活性剤

3 配付試料の概要

試料着日：平成 25 年 9 月 30 日（月）午前（料金着払い）

試料名	量	個数	備考
試料 A 亜鉛、銅	3L (ポリエチレン瓶)	1	水溶液 告示法に従って、硝酸を添加済み
試料 B 陰イオン界面活性剤	3L (褐色ガラス瓶)	1	水溶液 残留塩素を含まない

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 亜鉛、銅	平成 15 年 厚労省告示第 261 号[最終改正平成 24 年 3 月 30 日厚生労働省告示第 290 号]、別表 第 3～6 に定めるいずれかの方法
試料 B 陰イオン界面活性剤	平成 15 年 厚労省告示第 261 号[最終改正平成 24 年 3 月 30 日厚生労働省告示第 290 号]、別表 第 24 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ので、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 分析の開始について、「「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」の一部改正について」における検査方法告示一部改正事項整理表に記載されている試料採取から試験開始までの期間を遵守すること。ただし、機器の不具合等によって期間内に試験が行えない場合は、その旨を精度管理報告書に記載すること。

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)～5)を作成し、提出物リスト（別紙 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、検査機関名は記入せず、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、貴機関における定量下限値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健康安全研究センターのWebサイト

: http://www.tokyo-eiken.go.jp/lb_kankyo/room/suisitu

からもダウンロードできます）。

統計処理の都合上、分析結果において各項目の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、A4サイズに形式を揃え、写し1部を提出して下さい。提出に際しては、分析項目ごとに分析操作の順番に従って時系列順にならべ、第三者が分析操作の流れを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) 分析結果の濃度は、mg/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しないで下さい。

7 精度管理報告書の提出期限

平成25年10月21（月）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のいずれかにあてはまる場合は、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。

- ① 検査機関内平均値が $|z| \geq 3$ かつ亜鉛、銅は検査機関間中央値の $\pm 10\%$ 、陰イオン界面活性剤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亜鉛、銅は 10% 、陰イオン界面活性剤は 20% を超えること。
- ③ 添加していない化合物を基準値の $1/10$ 以上の濃度で検出すること。

判定基準外の検査機関には11月下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25年12月16日（月）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 事業推進係
水質精度管理担当

〒169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

E-mail : S0000786@section.metro.tokyo.jp

10 精度管理講評会

平成26年3月11日（火） 東京都健康安全研究センター

※別途開催通知を送付します。

11 問い合わせ先

【事務手続きに関する問い合わせ先】

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 事業推進係

水質精度管理担当

TEL 03-3363-3231（内線：6633）

【分析に関する問い合わせ先】

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 水質化学研究室

水質精度管理担当

TEL 03-3363-3231（内線：5202、5209）

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、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

$3 \leq |z|$ 不満足