

**平成 29 年度
水道水質検査精度管理講評会**

平成 30 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	1
6 解析機関	2
7 評価方法	2
III. 精度管理の解析結果	
1 亜硝酸態窒素	2
2 クロホルム、ジブromクロロメタン、ブromジクロロメタン、ブromホルム及び総トリハロメタン	3
IV. 告示法に基づく検査の実施状況	
1 亜硝酸態窒素における試験の実施状況	4
2 4種トリハロメタンにおける試験の実施状況	4
V. まとめ	5
図表	
表 1 解析結果の概要	6
表 2-1 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数	7
表 3-1 各検査機関の z スコア及び誤差率	9
図 1-1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数	11
図 2-1 検査機関における z スコアの度数分布	13
図 3 検査機関における告示法に基づく検査の実施状況(亜硝酸態窒素)	15
図 4 検査機関における告示法に基づく検査の実施状況(4種トリハロメタン)	16
資料その他	
資料 1 参加検査機関	17
資料 2 製造フローシート	18
資料 3 平成 29 年度水道水質検査精度管理実施要領	20
資料 4 棄却検定及び z スコアの計算方法	24

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 参加検査機関

42 機関(資料1(17ページ)のとおり)

2 実施項目

(1) 亜硝酸態窒素

(2) クロロホルム、ジブromokロロメタン、ブromジブromokロロメタン、ブromホルム(以下、4種トリハロメタンという)及び総トリハロメタン

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。

亜硝酸態窒素の配付試料は、水道水にエチレンジアミン溶液(500 mg/mL)を添加後、亜硝酸態窒素標準原液(0.1 mg/mL)を添加して100 mLのポリエチレン瓶に分注した。4種トリハロメタン及び総トリハロメタンの配付試料は、ミネラルウォーターを(1+10)塩酸でpHを約2にした後、クロロホルム標準原液(1 mg/mL)及びジブromokロロメタン標準原液(1mg/mL)を添加して調製し、500 mLのガラス容器に分注した。配付試料の詳細な製造フローシートは資料2(18~19ページ)のとおりである。実施項目の設定濃度は、最終添加濃度として、亜硝酸態窒素 0.008 mg/L、クロロホルム 0.02 mg/L 及びジブromokロロメタン 0.04 mg/L とした。

当センターにおいて、測定開始日に配付試料が均質であったことを確認した。また、配付試料を「平成29年度水道水質検査精度管理実施要領」(資料3(20~23ページ))に基づいて保存し、配付後3日目までの濃度の経時変化を調べた。その結果、亜硝酸態窒素、クロロホルム及びジブromokロロメタンについて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29年9月25日(月)を試料配付日とし、平成29年10月23日(月)までに分析結果の提出を求めた。

5 実施方法

配付試料は、平成29年9月25日(月)午前に各検査機関へ到着するように保冷下で配送した。各

検査機関は、配付試料を受け取った後、各項目の分析を「平成 29 年度水道水質検査精度管理実施要領」に従い実施することとした。なお、分析にあたっては、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、最終改正平成 29 年 3 月 28 日)(以下、告示法という)に準拠した方法で 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(中央値)及び第 3 四分位数を算出した。その後、全検査機関の報告値について z スコア及び検査機関内平均値と検査機関間中央値の誤差率(以下、誤差率という)を計算した。評価は、都独自の方法により行い、評価基準を以下の①から③とした。各分析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 亜硝酸態窒素の場合、検査機関の z スコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が $\pm 10\%$ 以下であること。
4 種トリハロメタン及び総トリハロメタンの場合、検査機関の z スコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が $\pm 20\%$ 以下であること。
- ② 検査機関内変動係数が、亜硝酸態窒素は 10% 、4 種トリハロメタン及び総トリハロメタンは 20% 以下であること。
- ③ 添加していない化合物が不検出であること。

III. 精度管理の解析結果

亜硝酸態窒素、クロロホルム、ジブロモクロロメタン及び総トリハロメタンの解析結果の概要を表 1 に示す。各検査機関内における亜硝酸態窒素、クロロホルム、ジブロモクロロメタン及び総トリハ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、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 1-1~1-2 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、変動係数を棒グラフで示す。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示す。検査機関における z スコアの度数分布を図 2-1~2-2 に示す。棄却検定の方法と z スコアの算出方法は 24 ページに示すとおりである。

1 亜硝酸態窒素

(1) 結果の概要(表 1(6 ページ))

参加検査機関数は 41 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。全検査機関における最大値は 0.0108 mg/L 、最小値は 0.00770 mg/L で、平均値は 0.00946

mg/L、中央値は 0.00960 mg/L であった。各検査機関の z スコアの範囲は-3.26 ~ 2.09、誤差率の範囲は-19.8 ~ 12.7% であった。また、検査機関内変動係数は最大で 5.9%、検査機関間変動係数は 7.3% であった。

(2) 評価基準を満たさなかった原因及び改善策

Grubbs 棄却検定により棄却された検査機関はなかったが、1 機関(No.6)が、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。検査機関 No.6 が評価基準を満たさなかった原因は、塩化物イオンのピークのテーリング部分と亜硝酸態窒素のピークが重なったことで、亜硝酸態窒素のピークを正確に積分できなかったことであった。

改善策は、積分範囲の設定を適切に行うことや亜硝酸態窒素のピークにスケールを合わせて拡大し、積分範囲を確認することであった。その結果、亜硝酸態窒素の濃度が 0.00770 mg/L から 0.00930 mg/L となり、誤差率が-19.8% から-3.2%、z スコアが-3.26 から-0.52 と改善された。

2 クロロホルム、ジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン、ブロモホルム及び総トリハロメタン

(1) 結果の概要(表 1(6 ページ))

参加検査機関は 39 機関で、これらの検査機関の測定値(5 回測定の平均値)について統計処理を行った。Grubbs の棄却検定において、クロロホルムは 1 機関、ジブロモクロロメタンは 3 機関、総トリハロメタンは 1 機関が棄却された。棄却された機関を除いて再び統計処理を行ったところ、クロロホルムでは、最大値は 0.0243 mg/L、最小値は 0.0139 mg/L で、平均値は 0.0181 mg/L、中央値は 0.0176 mg/L であった。各機関の z スコアの範囲は-1.39 ~ 2.56、誤差率の範囲は-21.0 ~ 38.6% であった。また、検査機関内変動係数は最大で 6.9%、検査機関間変動係数は 12.9% であった。ジブロモクロロメタンでは、最大値は 0.0600 mg/L、最小値は 0.0308 mg/L で、平均値は 0.0381 mg/L、中央値は 0.0376 mg/L であった。各機関の z スコアの範囲は-2.92 ~ 9.58、誤差率の範囲は-18.1 ~ 59.5% であった。また、検査機関内変動係数は最大で 5.5%、検査機関間変動係数は 11.9% であった。総トリハロメタンでは、最大値は 0.0843 mg/L、最小値は 0.0482 mg/L で、平均値は 0.0564 mg/L、中央値は 0.0557 mg/L であった。各機関の z スコアの範囲は-1.83 ~ 7.01、誤差率の範囲は-13.4 ~ 51.3% であった。また、検査機関内変動係数は最大で 5.2%、検査機関間変動係数は 10.7% であった。また、添加していない化合物について、ブロモジクロロメタンは 2 機関、ブロモホルムは 1 機関が報告書に測定値を記入していた。

(2) 評価基準を満たさなかった原因及び改善策

Grubbs 棄却検定により 3 機関(No.3、No.24 及び No.29)が棄却され、1 機関(No.13)は z スコアが $|z| \geq 3$ かつ誤差率が $\pm 20\%$ を超えたことにより、3 機関(No.3、No.21 及び No.24)は添加していない化合物を検出したことにより評価基準を満たさなかった。

検査機関 No.29 が Grubbs 棄却検定で棄却された原因は、結果報告書へ桁数を間違えて入力したためであった。改善策は、結果値入力後の確認の強化や測定者、確認者へのデータ確認の重要性の再認識、確認者による確認後の再度の読み合わせであった。

検査機関 No.13 が評価基準を満たさなかった原因は、検量線用標準液の調製における不具合が考えられた。改善策は、基準値レベルの高濃度の測定では、検査工程をはじめ、解析ソフトのメ

ソッド設定に十分に注意を払い検査を行うとしていた。当該機関の検量線濃度範囲は、0.0001～0.002 mg/L としており、基準値レベルの高濃度での測定では濃度範囲を変更するなどの検証が必要である。

検査機関 No.3 及び No.24 が Grubbs 棄却検定で棄却され、評価基準を満たさなかった原因は、分析上の保持時間による項目順序と報告書の項目順序が異なったため、ブロモジクロロメタンの記入欄にジプロモクロロメタンの結果を記入したためであった。改善策としては、結果提出時に確認事項を周知徹底することや分析者のほかに管理職や他部門の管理担当による確認を行うことなどが挙げられた。

検査機関 No.21 が評価基準を満たさなかった原因は、プロホルムについて、分析結果が基準値の 1/10 未満の場合は報告書の記入欄に「0」と記入すべきであったが、測定値を記入したためであった。改善策としては、実施要領及び記入上の留意点を十分確認した上で報告書を作成するや報告書に不備がないかチェックするであった。当該機関の日常業務において測定上の問題は見られないが、技能試験などの検査においては、測定値の取り扱いなどにも注意が必要である。

IV. 告示法に基づく検査の実施状況

本精度管理に参加した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 亜硝酸態窒素における試験の実施状況(図 3(15 ページ))

(1) 試験開始までの日数

告示法では、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、24 時間以内に試験することとしているが、41 機関中 3 機関が 24 時間を超えて試験をしていた。

(2) 前処理

告示法では、検水をろ過処理し、初めのろ液は捨て、次のろ液を試験溶液とするとしているが、41 機関中 7 機関がろ過処理を実施していなかった。

(3) 標準液の調製

標準原液については、自己調製している検査機関が 41 機関中 3 機関あり、市販混合標準原液を使用している検査機関が 41 機関中 31 機関あった。

また、標準原液に調製において、告示法では亜硝酸態窒素標準液は使用の都度調製することとしているが、41 機関中 4 機関が測定開始日の 1 週間前後に標準液を調製していた。

(4) 検量線の作成

告示法では、検量線の濃度範囲の上限は 0.4 mg/L と定められており、4 段階以上に調製した標準液を用いることとしている。参加検査機関の全機関において、濃度範囲の上限内、かつ 4 段階以上の標準液を用いていた。また、検量線に空白値を用いている機関が 41 機関中 6 機関あった。

2 4 種トリハロメタンにおける試験の実施状況(図 4(16 ページ))

(1) 試験開始までの日数

告示法では、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、24 時間以内に試験することとされている。39 機関中 2 機関が 24 時間を超えて試験をしていた。

(2) 標準液の調製

標準原液については、全機関が市販混合標準原液を使用していた。

また、標準原液の調製において、告示法では標準液は使用の都度調製することとされているが、39 機関中 7 機関が測定開始日の 1 週間前後に標準液を調製していた。

(3) 検量線の作成

告示法では、検量線の濃度範囲上限は 0.01 mg/L と定められており、4 段階以上に調製した標準液を用いることとしているが、39 機関中 4 機関が上限値を超過した標準液を用いていた。

また、検量線にブランク値を用いている機関が 39 機関中 8 機関あった。

V. まとめ

今年度は、亜硝酸態窒素、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、プロモホルム及び総トリハロメタンについて外部精度管理を実施した。また、各項目の測定値の評価は、Grubbs の棄却検定後、 z スコア及び誤差率、検査機関内変動係数で行った。

(1) 亜硝酸態窒素について

41 機関の精度管理結果の統計処理を行ったところ、1 機関が、 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。塩化物イオンのピークのテーリング部分と亜硝酸態窒素のピークが重なったことで、亜硝酸態窒素のピークを正確に積分できなかったことが原因であった。これらを改善するためには、積分範囲の設定を適切に行うことや亜硝酸態窒素のピークにスケールを合わせて拡大し積分範囲を確認することが必要であった。

(2) 4 種トリハロメタン及び総トリハロメタンについて

39 機関の精度管理結果の統計処理を行ったところ、3 機関が Grubbs の棄却検定で棄却され、1 機関が z スコアが $|z| \geq 3$ かつ誤差率が $\pm 20\%$ を超えたことにより、3 機関が添加していない化合物を検出したことにより評価基準を満たさなかった。これらの原因としては、結果報告書への桁数の誤記入や検量線用標準液の調製における不具合、分析上の保持時間による項目順序と報告書の項目順序の違いによる誤記入、基準値の 1/10 未満の項目における対応ミスであった。これらを改善するためには、結果値入力後の確認の強化や解析ソフトのメソッド設定への十分な注意、結果提出時の確認事項の周知徹底や分析者のほかに管理職や他部門の管理担当による確認及び実施要領及び記入上の留意点の十分な確認であった。

表1 解析結果の概要

項目	亜硝酸態窒素	クロロホルム	ジブロモクロロメタン	総トリハロメタン
検査機関数	41	39	39	39
棄却検定後の検査機関数	41	38	36	38
最大値	0.0108 mg/L	0.0243 mg/L	0.0600 mg/L	0.0843 mg/L
最小値	0.00770 mg/L	0.0139 (0.00209) mg/L	0.0308 (0.00422) mg/L	0.0482 (0.00631) mg/L
検査機関内 変動係数 最大値	5.9 %	6.9 %	5.5 %	5.2 %
平均値	0.00946 mg/L	0.0181 mg/L	0.0381 mg/L	0.0564 mg/L
標準偏差	0.00069 mg/L	0.00234 mg/L	0.00455 mg/L	0.00606 mg/L
検査機関間変動係数	7.3 %	12.9 %	11.9 %	10.7 %
検査機関間中央値	0.00960 mg/L	0.0176 mg/L	0.0376 mg/L	0.0557 mg/L
zスコアの±3の範囲	0.00785 ~ 0.0114	0.00961 ~ 0.0255	0.0306 ~ 0.0446	0.0435 ~ 0.0679
中央値の±10% 又は±20%の範囲	0.00864 ~ 0.0106	0.0140 ~ 0.0211	0.0301 ~ 0.0451	0.0446 ~ 0.0668
zスコアの範囲	-3.26 ~ 2.09	-1.39 ~ 2.56	-2.92 ~ 9.58	-1.83 ~ 7.01
誤差率の範囲(%)	-19.8 ~ 12.7	-21.0 ~ 38.6	-18.1 ~ 59.5	-13.4 ~ 51.3
Grubbs棄却検定で 棄却された検査機関数	0	1	3	1
評価基準を満たさなかった 検査機関数	1	1	1	1
水質基準値	0.04 mg/L	0.06 mg/L	0.1 mg/L	0.1 mg/L

(): Grubbs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2-1 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数

亜硝酸態窒素

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.00930	0.00021	2.2
2	0.0100	0.00007	0.7
3	0.00987	0.00012	1.2
4	0.00975	0.00034	3.4
5	0.00955	0.00042	4.4
6	0.00770	0.00032	4.2
7	0.00938	0.00022	2.3
8	0.00812	0.00004	0.6
9	0.00947	0.00010	1.1
10	0.00950	0.00014	1.5
11	0.00978	0.00003	0.3
12	0.0101	0.00011	1.1
13	0.00790	0.00046	5.9
14	0.00798	0.00010	1.2
15	0.00964	0.00008	0.8
16	0.0100	0.00010	1.0
17	0.00899	0.00018	2.0
18	0.00918	0.00005	0.5
19	0.00866	0.00005	0.6
20	0.00997	0.00014	1.4
21	0.00889	0.00025	2.8
22	0.00978	0.00006	0.6
23	-	-	-
24	0.00997	0.00018	1.8
25	0.00955	0.00009	1.0
26	0.00920	0.00004	0.5
27	0.0102	0.00011	1.1
28	0.00979	0.00003	0.3
29	0.00906	0.00009	1.0
30	0.00960	0.00055	5.7
31	0.0102	0.00013	1.3
32	0.00968	0.00020	2.1
33	0.0100	0.00015	1.5
34	0.00871	0.00010	1.2
35	0.0108	0.00033	3.0
36	0.00878	0.00022	2.5
37	0.00996	0.00032	3.2
38	0.00969	0.00011	1.2
39	0.00921	0.00004	0.4
40	0.00954	0.00018	1.9
41	0.0101	0.00016	1.6
42	0.0103	0.00026	2.5

※- は不参加

クロロホルム

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.0144	0.00035	2.5
2	0.0201	0.00069	3.4
3	0.0211	0.00019	0.9
4	0.0173	0.00026	1.5
5	0.0169	0.00005	0.3
6	0.0169	0.00018	1.1
7	0.0142	0.00015	1.0
8	0.0162	0.00011	0.7
9	0.0171	0.00022	1.3
10	0.0199	0.00032	1.6
11	0.0155	0.00024	1.5
12	0.0159	0.00000	0.0
13	0.0243	0.00086	3.6
14	0.0176	0.00121	6.9
15	0.0188	0.00045	2.4
16	0.0200	0.00072	3.6
17	0.0163	0.00039	2.4
18	0.0189	0.00011	0.6
19	0.0214	0.00013	0.6
20	-	-	-
21	0.0173	0.00016	1.0
22	0.0156	0.00019	1.2
23	0.0193	0.00048	2.5
24	0.0211	0.00038	1.8
25	0.0172	0.00016	1.0
26	0.0206	0.00054	2.6
27	0.0184	0.00032	1.7
28	0.0215	0.00067	3.1
29	0.00209	0.00002	1.1
30	-	-	-
31	0.0212	0.00108	5.1
32	0.0172	0.00045	2.6
33	0.0162	0.00019	1.2
34	0.0160	0.00030	1.9
35	0.0175	0.00053	3.0
36	0.0172	0.00079	4.6
37	-	-	-
38	0.0186	0.00041	2.2
39	0.0202	0.00038	1.9
40	0.0187	0.00034	1.8
41	0.0139	0.00026	1.9
42	0.0182	0.00040	2.2

※- 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

ジブロモクロロメタン

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.0357	0.00082	2.3
2	0.0390	0.00039	1.0
3	0.0000		
4	0.0375	0.00051	1.4
5	0.0372	0.00086	2.3
6	0.0366	0.00038	1.0
7	0.0373	0.00044	1.2
8	0.0360	0.00034	0.9
9	0.0392	0.00071	1.8
10	0.0350	0.00193	5.5
11	0.0355	0.00043	1.2
12	0.0358	0.00005	0.2
13	0.0600	0.00132	2.2
14	0.0383	0.00034	0.9
15	0.0407	0.00047	1.1
16	0.0390	0.00106	2.7
17	0.0387	0.00135	3.5
18	0.0387	0.00063	1.6
19	0.0383	0.00011	0.3
20	-	-	-
21	0.0356	0.00038	1.1
22	0.0326	0.00096	2.9
23	0.0362	0.001	1.9
24	0.0000		
25	0.0367	0.00067	1.8
26	0.0415	0.00138	3.3
27	0.0387	0.00077	2.0
28	0.0391	0.00048	1.2
29	0.00422	0.00002	0.4
30	-	-	-
31	0.0335	0.00176	5.3
32	0.0396	0.00180	4.6
33	0.0410	0.00071	1.7
34	0.0425	0.00215	5.1
35	0.0366	0.00186	5.1
36	0.0329	0.00049	1.5
37	-	-	-
38	0.0376	0.00068	1.8
39	0.0411	0.00032	0.8
40	0.0384	0.00065	1.7
41	0.0373	0.00035	0.9
42	0.0308	0.00053	1.7

※- は不参加

総トリハロメタン

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.0501	0.00116	2.3
2	0.0591	0.00089	1.5
3	0.0638	0.00058	0.9
4	0.0548	0.00054	1.0
5	0.0541	0.00083	1.5
6	0.0535	0.00054	1.0
7	0.0515	0.00058	1.1
8	0.0521	0.00043	0.8
9	0.0564	0.00086	1.5
10	0.0549	0.00174	3.2
11	0.0509	0.00061	1.2
12	0.0517	0.00005	0.1
13	0.0843	0.00215	2.5
14	0.0559	0.00117	2.1
15	0.0596	0.00080	1.4
16	0.0591	0.00153	2.6
17	0.0550	0.00166	3.0
18	0.0577	0.00069	1.2
19	0.0598	0.00024	0.4
20	-	-	-
21	0.0534	0.00042	0.8
22	0.0482	0.00109	2.3
23	0.0555	0.00112	2.0
24	0.0628	0.00116	1.8
25	0.0539	0.00081	1.5
26	0.0621	0.00181	2.9
27	0.0571	0.00107	1.9
28	0.0607	0.00081	1.3
29	0.00631	0.00002	0.3
30	-	-	-
31	0.0547	0.00284	5.2
32	0.0567	0.00209	3.7
33	0.0572	0.00085	1.5
34	0.0585	0.00239	4.1
35	0.0541	0.00240	4.4
36	0.0501	0.00124	2.5
37	-	-	-
38	0.0563	0.00107	1.9
39	0.0612	0.00068	1.1
40	0.0572	0.00087	1.5
41	0.0512	0.00029	0.6
42	0.0490	0.00022	0.5

※- は不参加

表3-1 各検査機関のzスコア及び誤差率

亜硝酸態窒素			クロロホルム		
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	-0.51	-3.1	1	-1.19	-17.9
2	0.73	4.5	2	0.97	14.6
3	0.46	2.8	3	1.34	20.2
4	0.25	1.5	4	-0.10	-1.5
5	-0.09	-0.5	5	-0.23	-3.5
6	-3.26	-19.8	6	-0.25	-3.8
7	-0.37	-2.3	7	-1.27	-19.2
8	-2.54	-15.4	8	-0.53	-7.9
9	-0.23	-1.4	9	-0.15	-2.3
10	-0.18	-1.1	10	0.90	13.6
11	0.30	1.8	11	-0.78	-11.8
12	0.93	5.6	12	-0.62	-9.4
13	-2.92	-17.7	13	2.56	38.6
14	-2.78	-16.9	14	0.03	0.4
15	0.07	0.4	15	0.48	7.2
16	0.68	4.1	16	0.94	14.2
17	-1.05	-6.4	17	-0.47	-7.1
18	-0.72	-4.4	18	0.53	7.9
19	-1.61	-9.8	19	1.46	22.1
20	0.64	3.9	20	-	-
21	-1.23	-7.4	21	-0.10	-1.5
22	0.31	1.9	22	-0.74	-11.2
23	-	-	23	0.68	10.2
24	0.63	3.8	24	1.33	20.1
25	-0.09	-0.6	25	-0.14	-2.1
26	-0.69	-4.2	26	1.17	17.6
27	1.06	6.5	27	0.34	5.1
28	0.33	2.0	28	1.51	22.7
29	-0.93	-5.6	29	/	/
30	0.00	0.0	30	-	-
31	1.06	6.5	31	1.39	21.0
32	0.14	0.9	32	-0.14	-2.1
33	0.74	4.5	33	-0.51	-7.7
34	-1.52	-9.2	34	-0.59	-8.8
35	2.09	12.7	35	-0.03	-0.4
36	-1.41	-8.5	36	-0.13	-2.0
37	0.62	3.8	37	-	-
38	0.15	0.9	38	0.40	6.0
39	-0.67	-4.1	39	0.99	14.9
40	-0.10	-0.6	40	0.45	6.8
41	0.93	5.6	41	-1.39	-21.0
42	1.15	7.0	42	0.25	3.8

※- は不参加

※- は不参加

※/ はGrubbs棄却検定により棄却された機関

表3-2 各検査機関のzスコア及び誤差率

ジブロモクロロメタン

検査機関 番号	zスコア	誤差率(%)
1	-0.80	-5.0
2	0.59	3.6
3	/	/
4	-0.02	-0.1
5	-0.17	-1.0
6	-0.43	-2.7
7	-0.11	-0.7
8	-0.70	-4.3
9	0.70	4.3
10	-1.12	-6.9
11	-0.90	-5.6
12	-0.78	-4.9
13	9.58	59.5
14	0.29	1.8
15	1.35	8.4
16	0.62	3.9
17	0.48	3.0
18	0.49	3.1
19	0.32	2.0
20	-	-
21	-0.87	-5.4
22	-2.12	-13.2
23	-0.61	-3.8
24	/	/
25	-0.36	-2.3
26	1.67	10.4
27	0.48	3.0
28	0.66	4.1
29	/	/
30	-	-
31	-1.77	-11.0
32	0.84	5.2
33	1.48	9.2
34	2.09	13.0
35	-0.42	-2.6
36	-2.00	-12.4
37	-	-
38	0.02	0.1
39	1.49	9.2
40	0.36	2.3
41	-0.12	-0.8
42	-2.92	-18.1

※- は不参加

※/ はGrubbs棄却検定により棄却された機関

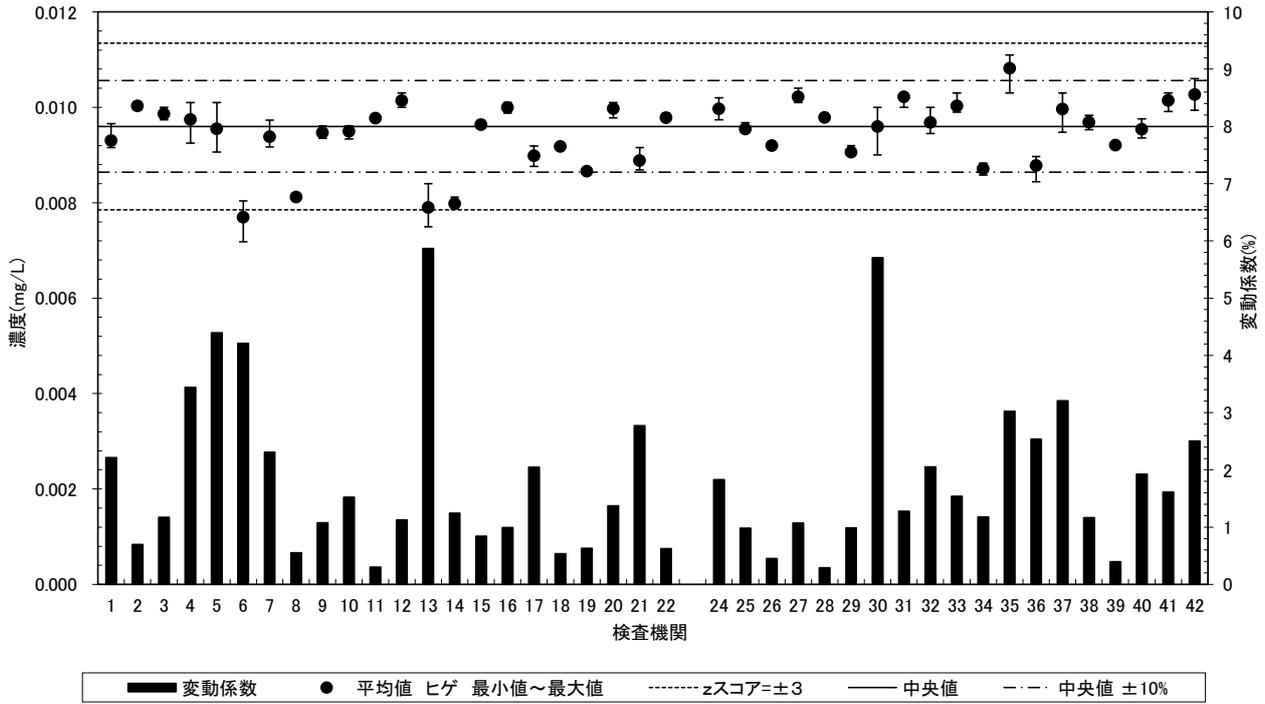
総トリハロメタン

検査機関 番号	zスコア	誤差率(%)
1	-1.37	-10.0
2	0.83	6.1
3	1.98	14.5
4	-0.21	-1.6
5	-0.38	-2.8
6	-0.55	-4.0
7	-1.02	-7.5
8	-0.87	-6.4
9	0.16	1.2
10	-0.19	-1.4
11	-1.17	-8.5
12	-0.99	-7.2
13	7.01	51.3
14	0.05	0.3
15	0.95	6.9
16	0.83	6.1
17	-0.16	-1.2
18	0.49	3.6
19	1.00	7.3
20	-	-
21	-0.56	-4.1
22	-1.83	-13.4
23	-0.05	-0.3
24	1.74	12.7
25	-0.45	-3.3
26	1.58	11.6
27	0.36	2.6
28	1.22	8.9
29	/	/
30	-	-
31	-0.24	-1.8
32	0.26	1.9
33	0.38	2.8
34	0.68	5.0
35	-0.39	-2.9
36	-1.37	-10.0
37	-	-
38	0.14	1.0
39	1.36	9.9
40	0.37	2.7
41	-1.11	-8.1
42	-1.64	-12.0

※- は不参加

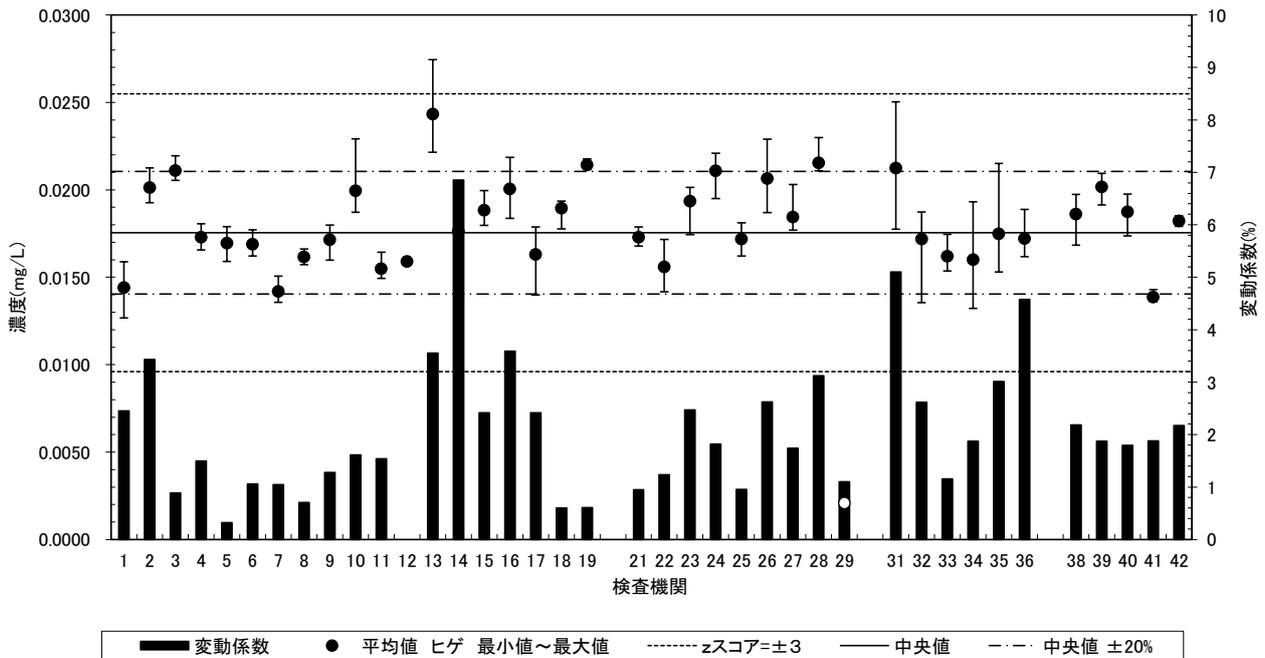
※/ はGrubbs棄却検定により棄却された機関

亜硝酸態窒素



No.23: 不参加

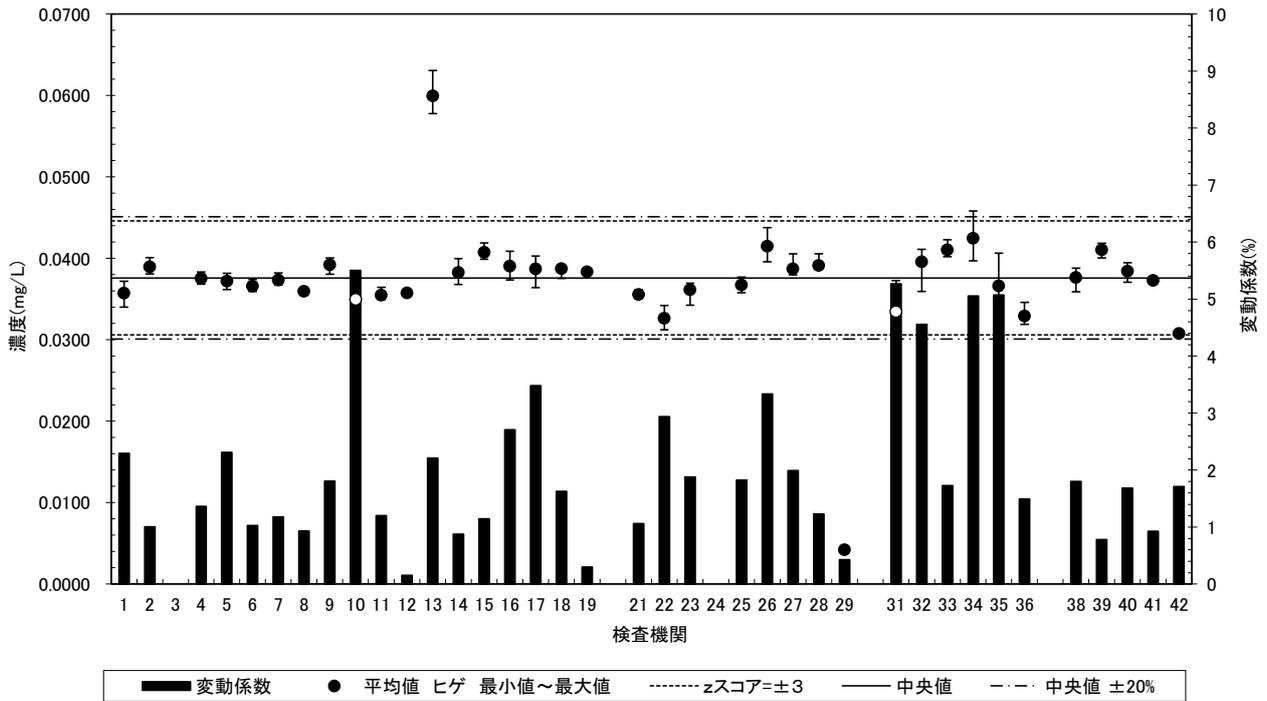
クロロホルム



No.20、No.30、No.37: 不参加

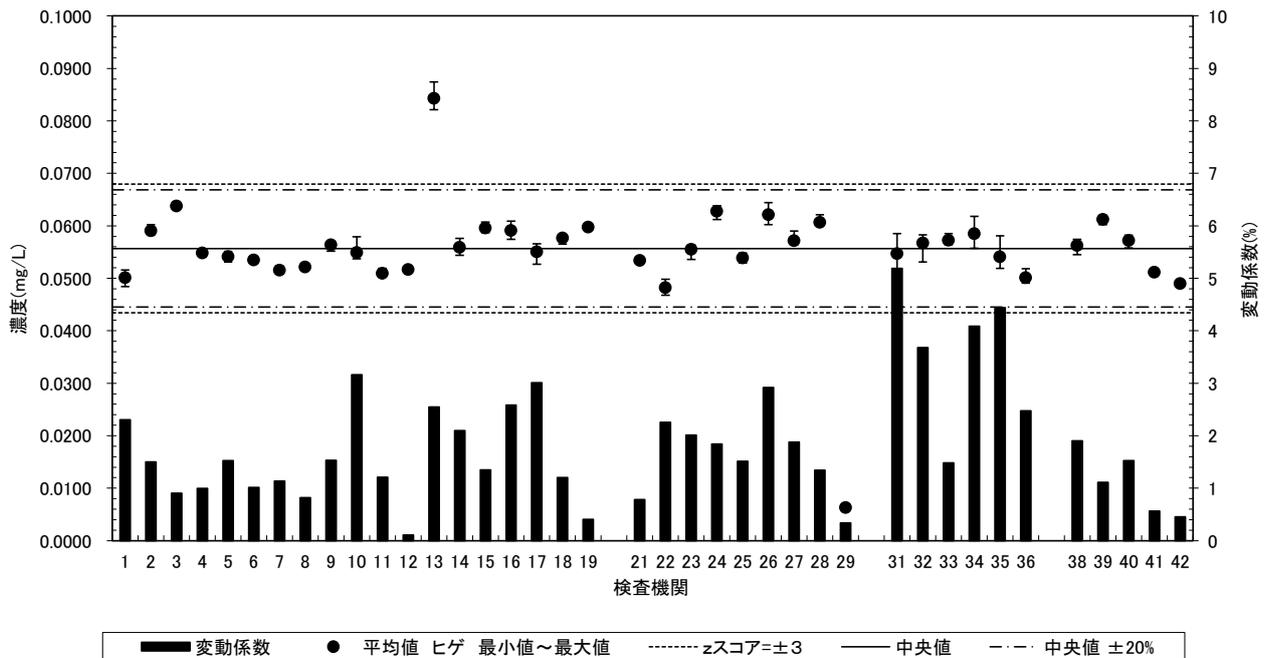
図1-1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数

ジブロモクロロメタン



No.20、No.30、No.37: 不参加

総トリハロメタン



No.20、No.30、No.37: 不参加

図1-2 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数

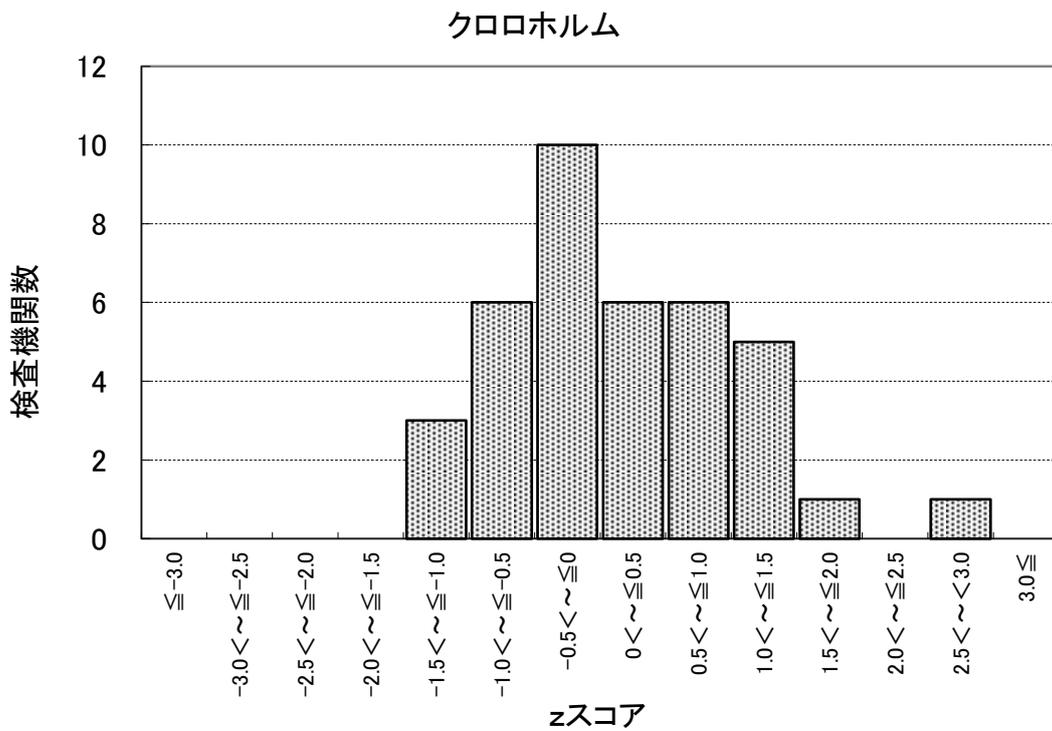
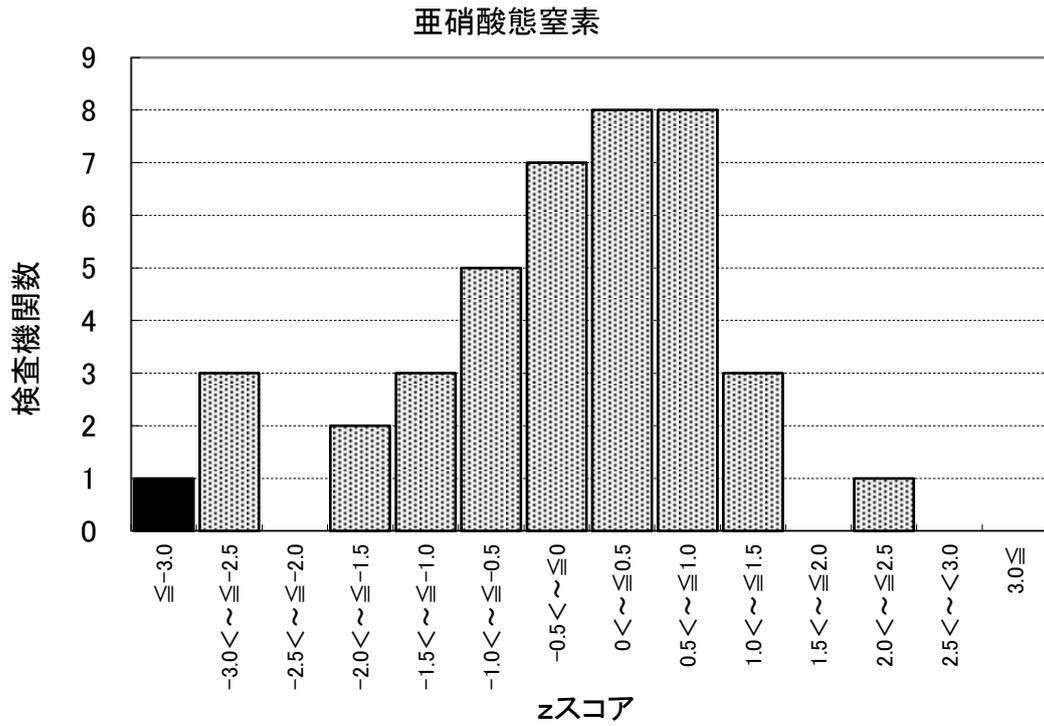


図2-1 検査機関におけるzスコアの度数分布

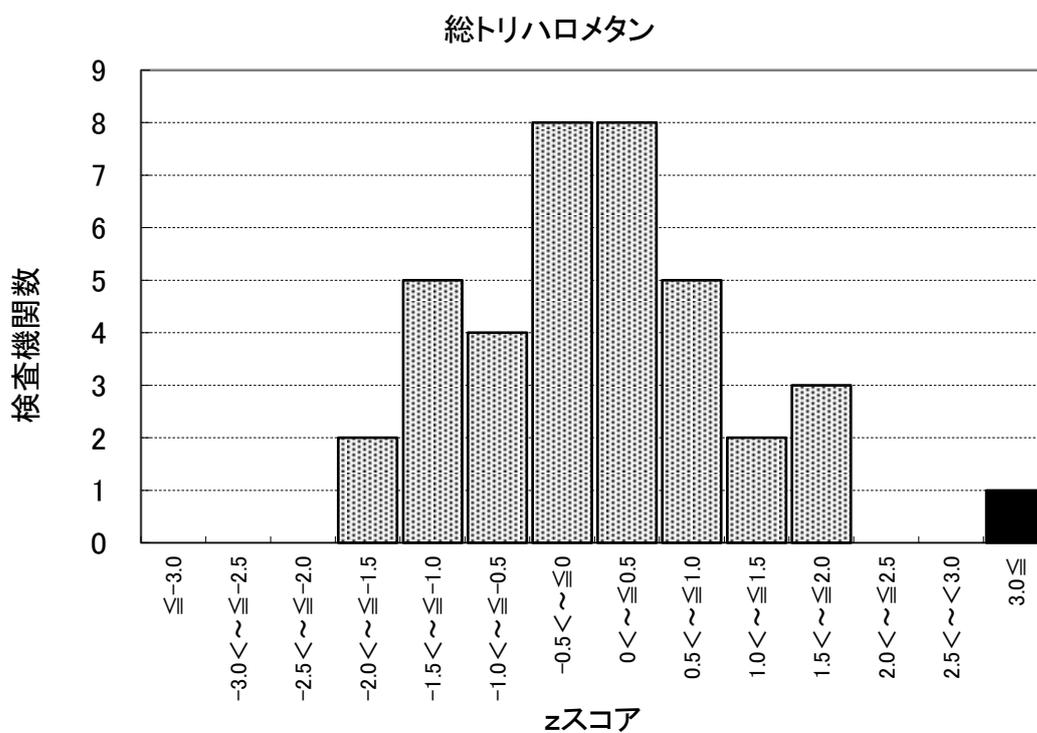
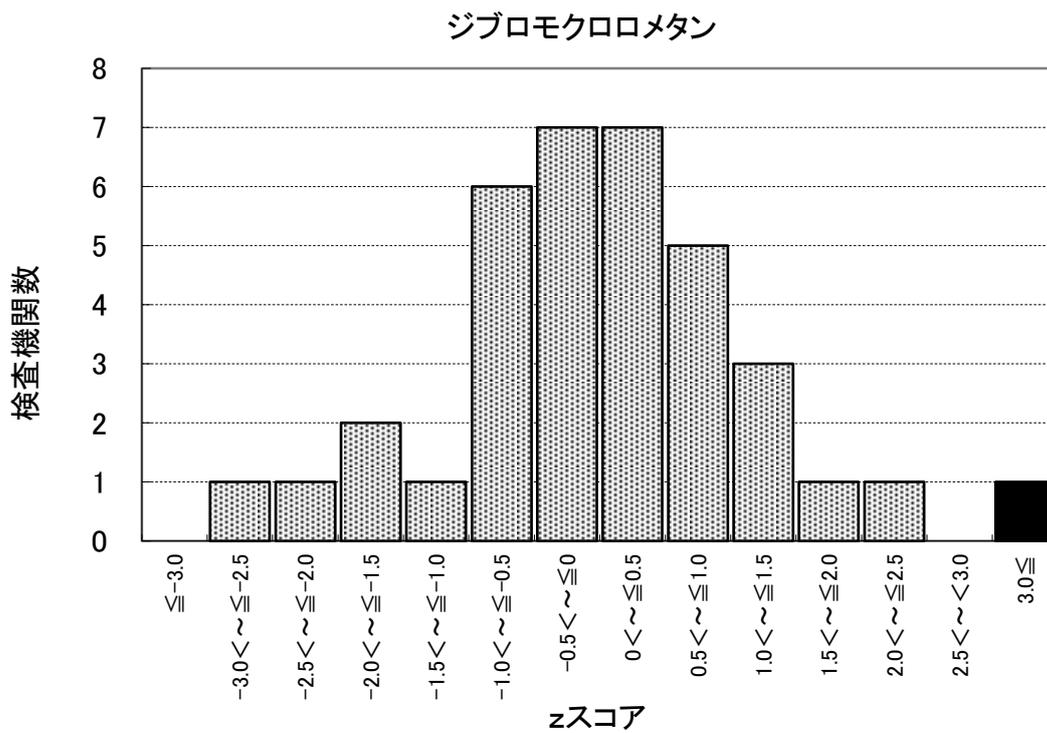


図2-2 検査機関におけるzスコアの度数分布

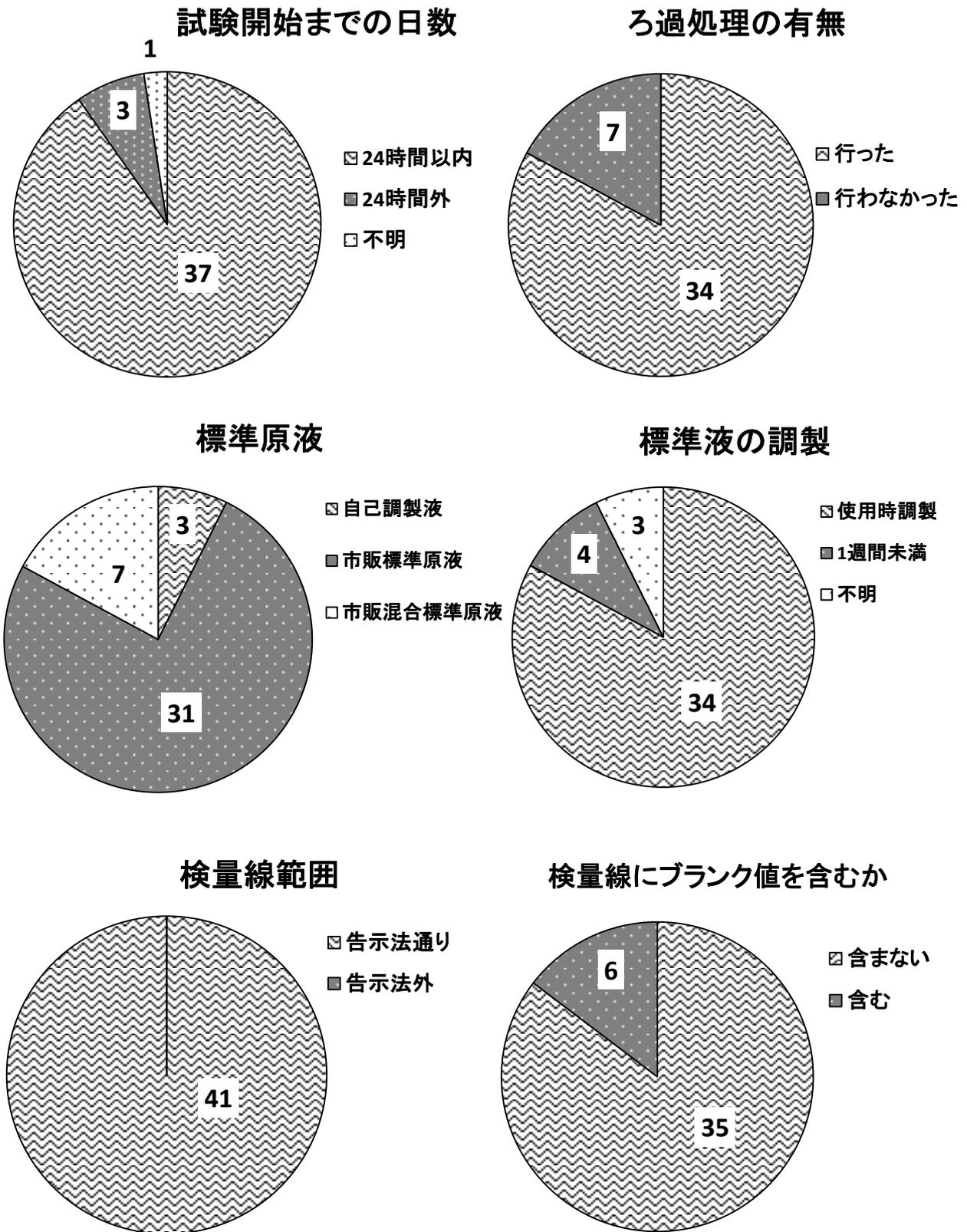
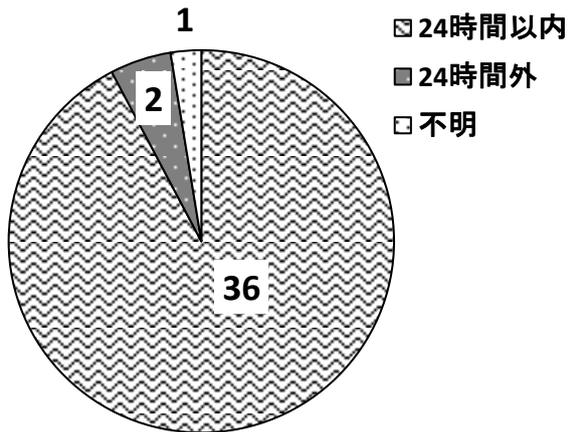
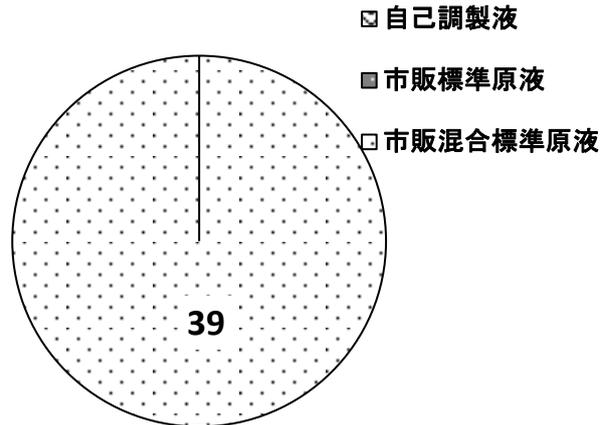


図3 検査機関における告示法に基づく検査の実施状況(亜硝酸態窒素)

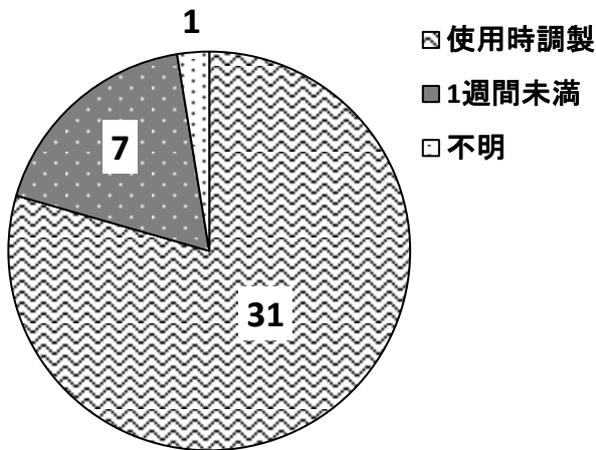
試験開始までの日数



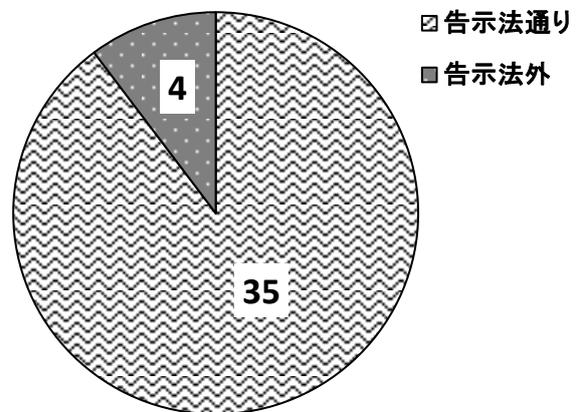
標準原液



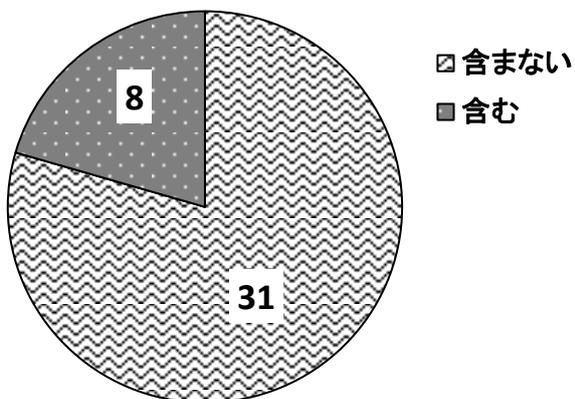
標準液の調製



検量線範囲



検量線にブランク値を含むか



測定方法

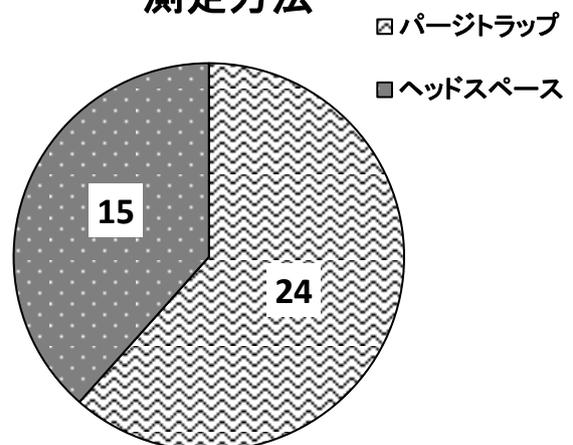


図4 検査機関における告示法に基づく検査の実施状況(4種トリハロメタン)

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(38機関)

※厚生労働大臣登録番号順

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	株式会社新環境分析センター
環境未来株式会社	東海プラント株式会社
株式会社科学技術開発センター	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ンサービス株式会社	株式会社ケイ・エス分析センター
株式会社メイキョー	株式会社総合環境分析
株式会社静環検査センター	株式会社環境計量センター
いであ株式会社	株式会社日立産機ドライブ・ソリューションズ
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
株式会社那須環境技術センター	株式会社ショウエイ
株式会社総合水研究所	中央環境理研株式会社

製造フローシート

○ 亜硝酸態窒素

試料製造

<最終目標濃度>

20 Lタンク
(材質：ポリエチレン)

項目	濃度
亜硝酸態窒素	約 0.008 mg/L

水道水注入

流量 2~3 L/min で 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、試料用 茶ガラス瓶 100 mL に充填する。(ブランク水採取量：100 mL×2 本)

エチレンジアミン添加

500 mg/mL のエチレンジアミンを 2 mL 添加する。(原料：エチレンジアミン(無水) 鹿特級、水道水)

原料溶液添加

亜硝酸態窒素標準液 (NO₂⁻-N : 100 mg/L) 化学分析用 (JCSS) を 1.6 mL 添加する。

攪拌

ガラス棒で 100 回以上攪拌する。※最後に 20 L ポリ容器を振って攪拌をする。

※ブランク水採取で抜いた水量を加えて全量 20 L にはしないこと。

充填

充填容器：試料用 茶ガラス瓶 100 mL、PP キャップ (テフロンパッキン)

充填設備：(例) 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：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、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 本を冷蔵便にて健康安全研究センターに届けること。(冷蔵便にて元払いで配送すること。)

：本試験用は、亜硝酸態窒素測定用試料、総トリハロメタン測定用試料を各 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冷蔵便にて着払いで配送すること。また、予備試験と同様に、15 本及びブランク水 1 本を冷蔵便にて健康安全研究センターに届けること。

残液

残液：約 7 L 廃棄

製造フローシート

○総トリハロメタン

試料製造

<最終目標濃度>

100 L タンク
(材質：ポリエチレン)

項目	濃度
クロロホルム	約0.02 mg/L
ジブロモクロロメタン	約0.04 mg/L

ミネラルウォーター注入

evian (ミネラルウォーター) 約 80 L を添加する。(前日に冷蔵保管庫にて 10°C 以下に冷却しておく。) 外装容器 200 L タンクに氷を入れ冷却、水温を 10°C 以下に保つ。

ブランク水採取

100 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、試料用 茶ガラス瓶 500 mL に充填する。(ブランク水採取量：500 mL × 2 本)

pH 調整

塩酸 (1+10) を用い、pH 値が約 2 になるように調整する。(原料：塩酸 特級、超純水)

原料溶液添加

ガスタイトシリンジを用い、クロロホルム標準液(1,000 mg/L メタノール溶液) 1.6 mL、ジブロモクロロメタン標準液 (1,000 mg/L メタノール溶液) 3.2 mL を添加し、冷却した超純水を加え 80 L にする。試薬添加方法はタンク溶液中にシリンジノズルを刺して添加する。

攪拌

ガラス棒で 100 回以上攪拌する。

充填

入目：約 568 mL 充填容器の最大充填量に対して 98% を充填する。
充填容器：試料用 茶ガラス瓶 500 mL、アルミキャップ (テフロンパッキン)
充填設備：(例) ローラーポンプによる充填
(送液配管：タイロンチューブ：材質 PVC (塩化ビニル樹脂))
充填前初流カット：5 L
充填本数：500 mL × 90 本

包装

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、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 本を冷蔵便にて健康安全研究センターに届けること。(冷蔵便にて元払いで配送すること。)
：本試験用は、亜硝酸態窒素測定用試料、総トリハロメタン測定用試料を各 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冷蔵便にて着払いで配送すること。また、予備試験と同様に、15 本及びブランク水 1 本を冷蔵便にて健康安全研究センターに届けること。

残液

残液：約 27 L 廃棄

平成 29 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するとともに、技術向上に資する基礎資料を収集し、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：亜硝酸態窒素
- (2) 有機物：クロホルム、ジブromクロロメタン、ブromジクロロメタン、ブromホルム及び総トリハロメタン（以下 4 種トリハロメタン及び総トリハロメタンと略す）

3 配付試料の概要

試料着日：平成 29 年 9 月 25 日（月曜日）午前（料金着払い）

試料名	量	個数	備考
試料 A 亜硝酸態窒素	100 mL 褐色ガラス瓶	1	水溶液 告示法に従い試薬添加済み
試料 B 4 種トリハロメタン及び 総トリハロメタン	500 mL 褐色ガラス瓶	1	水溶液 告示法に従い試薬添加済み

*片方だけの参加の場合も、両試料を配付しますので、御了承ください。

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ください。

試料名	検査方法
試料 A 亜硝酸態窒素	平成 15 年 厚生労働省告示第 261 号[最終改正平成 29 年 3 月 28 日厚生労働省告示第 87 号]、別表 第 13 に定める方法
試料 B 4 種トリハロメタン及び 総トリハロメタン	平成 15 年 厚生労働省告示第 261 号[最終改正平成 29 年 3 月 28 日厚生労働省告示第 87 号]、別表 第 14 又は第 15 に定める方法

(2) 留意点

ア 分析を行う者は、日常の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、試料の破損など異常が認められた場合には、分析に関する問い合わせ先まで御連絡ください。

ウ 試料の分析結果において、基準値の 1/10 未満の場合は報告書の記入欄に「0」と記入してください。

エ 分析は、配付した分析用試料から5回分の測定量を取り、それぞれについて分析を行ってください（計5回測定することになります）。

オ 試料は5回分の測定に必要な量より多く配付しているため、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。

カ 「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」における各分析項目の「試料の採取及び保存」を遵守してください。ただし、機器の不具合等により期間内に分析できない場合は、その旨を精度管理報告書に記載してください。

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)を作成し、別紙の提出物リストに従い報告書及び資料を提出してください。

なお、各参加機関に対して、検査機関番号を記載した参加票（PDF形式）と共に報告書及び測定の詳細と検査機関情報のエクセルファイルを電子メールにて送付します。

また、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。

(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ください。

(1) 報告書及び測定の詳細（印刷物及び電子データ両方提出）

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、ファイル名を貴機関の検査機関番号-水質精度管理報告書（例：1-水質精度管理報告書）として保存・印刷してください。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、統計処理の都合上、分析結果において各項目の濃度が基準値の1/10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部を提出してください。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並べ、第三者が分析操作の流れを理解できるようにまとめてください。なお、原本は検査機関で保存してください。

(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。

なお、検量線の原本は検査機関で保存してください。

(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（電子データを提出）

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）として保存してください。

6 精度管理報告書等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桁目を四捨五入します）で入力し

てください。特に単位には注意してください。

- (2) 操作手順のフローシートは、できるだけ詳しく記述してください。
- (3) 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）を増やすなど、様式の変更は絶対にしないでください。

7 精度管理報告書等の提出期限

平成 29 年 10 月 23 日（月曜日）必着

8 評価方法

(1) 算出データ

- ・ z スコア
- ・ 誤差率（検査機関内平均値 ÷ 検査機関間中央値 × 100）
- ・ 検査機関内変動係数

(2) 評価基準

精度管理報告書の結果は、以下のアからウの基準により評価します。

ア 亜硝酸態窒素の場合、検査機関の z スコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が ±10% 以下であること。4 種トリハロメタン及び総トリハロメタンの場合、検査機関の z スコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が ±20% 以下であること。

イ 検査機関内変動係数が、亜硝酸態窒素は 10%、4 種トリハロメタン及び総トリハロメタンは 20% 以下であること。

ウ 添加していない化合物が不検出であること。

(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 月下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：平成 29 年 12 月 15 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

精度管理講評会において、精度管理の評価結果をお渡しします。なお、精度管理講評会に参加しない検査機関については郵送いたします。

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 事業推進担当

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 30 年 3 月 7 日（水曜日） 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
水質精度管理担当

TEL 03-3363-3231（内線：6635）

【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 水質化学研究室
水質精度管理担当

TEL 03-3363-3231（内線：5204）

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 χ_n であるとき

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

T_n の値が棄却限界値以上なら、 χ_n は危険率 α %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

$$|z| \leq 2 \quad \text{満足}$$

$$2 < |z| < 3 \quad \text{疑わしい}$$

$$3 \leq |z| \quad \text{不満足}$$