

平成 30 年度
水道水質検査精度管理講評会

平成 31 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 臭素酸	2
2 1,4-ジオキサン	3
IV. 告示法に基づく検査の実施状況	
1 臭素酸	3
2 1,4-ジオキサン	4
V. まとめ	4
図表	
表 1 解析結果の概要	6
表 2 各検査機関の平均値、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、最小値、最大値及び変動係数	9
図 2 検査機関における z スコアの度数分布	10
図 3 検査機関における告示法に基づく検査の実施状況(臭素酸)	11
図 4 検査機関における告示法に基づく検査の実施状況(1,4-ジオキサン)	12
資料その他	
資料 1 参加検査機関	13
資料 2 製造フローシート	14
資料 3 平成 30 年度水道水質検査精度管理実施要領	16
資料 4 棄却検定及び z スコアの計算方法	19

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、各検査機関における分析結果のバラツキ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

36 機関(資料 1(13 ページ)のとおり)

2 実施項目

(1) 臭素酸

(2) 1,4-ジオキサン

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。

臭素酸の配付試料は、水道水にあらかじめ希釈した臭素酸標準液(0.02 mg/L)を添加して調製し、100 mL のポリエチレン瓶に分注した。1,4-ジオキサンの配付試料は、ミネラルウォーターに 1,4-ジオキサン標準原液(1 mg/mL)を添加して調製し、1 L 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(14~15 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、臭素酸 0.004 mg/L 及び 1,4-ジオキサン 0.08 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 30 年度水道水質検査精度管理実施要領」(資料 3(16~18 ページ))に基づいて保存し、配付後 14 日目までの濃度の経時変化を調べた。その結果、臭素酸、1,4-ジオキサ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 30 年 10 月 1 日(月)を試料配付日とし、平成 30 年 10 月 26 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、平成 30 年 10 月 1 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 30 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 30 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 臭素酸の場合、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。
1,4-ジオキサンの場合、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、臭素酸は 10%、1,4-ジオキサンは 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

臭素酸、1,4-ジオキサ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臭素酸、1,4-ジオキサンの濃度の平均値、標準偏差及び変動係数を表 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 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 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 に示す。棄却検定の方法と z スコアの算出方法は 19 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(6 ページ))

参加検査機関数は 32 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 0.00606 mg/L、最小値は 0.00463 mg/L で、平均値は 0.00537 mg/L、中央値は 0.00539 mg/L であった。各検査機関の z スコアの範囲は -2.50 ~ 2.26、誤差率の範囲は -14.0 ~ 12.6% であった。また、検査機関内変動係数は最大で 7.8%、検査機関間変動係数は 6.1% 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及び改善策

参加検査機関の全機関が評価基準を満たしていた。

2 1,4-ジオキサン

(1) 解析結果の概要(表 1(6 ページ))

参加検査機関は 35 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、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、最大値は 0.0909 mg/L、最小値は 0.0656 mg/L で、平均値は 0.0804 mg/L、中央値は 0.0807 mg/L であった。各機関の z スコアの範囲は -4.80 ~ 3.25、誤差率の範囲は -18.7 ~ 12.3% であった。また、検査機関内変動係数は最大で 4.8%、検査機関間変動係数は 6.1% 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及び改善策

Grubbs 棄却検定により 1 機関(No.11)が棄却された。

検査機関 No.11 が Grubbs 棄却検定で棄却された原因は、精度管理結果報告書への測定値の入力ミスであった。改善策は、測定値を入力後 Excel 上で平均値を算出し確認すること、測定値の部分を拡大して印刷し入力値を確認すること、水質検査の各検査員に今回の入力ミスを周知しデータ入力後の確認の重要性を再認識させること、確認者および責任者によるクロスチェックを徹底することであった。

IV. 告示法等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等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 臭素酸における試験の実施状況(図 3(11 ページ))

(1) 検査方法

告示法では、臭素酸の検査方法としてイオンクロマトグラフ—ポストカラム吸光光度法及び液体クロマトグラフ—質量分析法が規定されている。32 機関中 31 機関がイオンクロマトグラフ—ポストカラム吸光光度法を、1 機関が液体クロマトグラフ—質量分析法で検査を行っていた。

(2) 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、2 週間以内に試験することとしているが、参加検査機関の全機関で 2 週間以内に試験をしていた。

(3) ろ過処理の有無

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、32 機関中 4 機関がろ過処理を実施していなかった。

(4) 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 32 機関中 1 機関あり、市販混合標準原液を使用している検査機関が 32 機関中 31 機関あった。

また、標準液の調製において、告示法では臭素酸標準液は使用の都度調製することとしているが、参加検査機関の全機関で使用時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 0.02 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、検量線にブランク値を用いている機関が 32 機関中 2 機関あった。

(5) 空試験

告示法では、空試験を行うこととしているが、32 機関中 1 機関が空試験を実施していなかった。

2 1,4-ジオキサンにおける試験の実施状況(図 4(12 ページ))

(1) 検査方法

告示法では、1,4-ジオキサンの検査方法としてパージ・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(以下 PT 法と略す)、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(以下 HS 法と略す)及び固相抽出ーガスクロマトグラフィー質量分析法(以下固相抽出法と略す)が規定されている。35 機関中 12 機関が PT 法で、16 機関が HS 法で、7 機関が固相抽出法で検査を行っていた。

(2) 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、PT 法及び HS 法は 24 時間以内に、固相抽出法では 2 週間以内試験することとしている。PT 法で検査を実施した 12 機関中 1 機関、HS 法で検査を実施した 16 機関中 3 機関が 24 時間を超えて試験を開始していた。固相抽出法で検査を実施した 7 機関は全ての検査機関で 2 週間以内に試験を開始していた。

(3) 標準液の調製

標準原液については、35 機関中 15 機関が単一成分の市販標準原液を、20 機関が市販混合標準原液を使用していた。

また、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しているが、35 機関中 5 機関が測定開始日より前に調製しており、その内訳は、4 機関が 1 週間未満、1 機関が 1 週間以上前に標準液を調製していた。

(4) 検量線の作成

告示法では、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、参加検査機関の全機関で 4 段階以上の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 35 機関中 1 機関あった。

(5) 空試験

告示法では、空試験を行うこととしているが、参加検査機関の全機関で空試験を実施していた。

V. まとめ

今年度は、臭素酸及び 1,4-ジオキサ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) 臭素酸について

32 機関の精度管理結果の統計処理を行ったところ、全検査機関で評価基準を満たしていた。

(2) 1,4-ジオキサンについて

35 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 Grubbs の棄却検定で棄却された。

この原因は、精度管理結果報告書への測定値の入力ミスであった。また、改善策は、測定値を入力後 Excel 上で平均値を算出し確認すること、測定値の部分を拡大して印刷し入力値を確認すること、水質検査の各検査員に今回の入力ミスを周知しデータ入力後の確認の重要性を再認識させること、確認者および責任者によるクロスチェックを徹底することであった。

表1 解析結果の概要

項目	臭素酸	1,4-ジオキサン
検査機関数	32	35
棄却検定後の検査機関数	32	34
最大値	0.00606 mg/L	0.0909 mg/L
		(172.3 mg/L)
最小値	0.00463 mg/L	0.0656 mg/L
検査機関内変動係数 最大値	7.8 %	4.8 %
平均値	0.00537 mg/L	0.0804 mg/L
標準偏差	0.00033 mg/L	0.0049 mg/L
検査機関間変動係数	6.1 %	6.1 %
検査機関間中央値	0.00539 mg/L	0.0807 mg/L
zスコアの±3の範囲	0.00448 ~ 0.00629	0.0713 ~ 0.0901
中央値の±10% 又は±20%の範囲	0.00485 ~ 0.00592	0.0646 ~ 0.0968
zスコアの範囲	-2.50 ~ 2.26	-4.80 ~ 3.25
誤差率の範囲(%)	-14.0 ~ 12.6	-18.7 ~ 12.7
Grubbs棄却検定で棄却された検査機関数	0	1
評価基準を満たさなかった検査機関数	0	0
水質基準値	0.01 mg/L	0.05 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 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	0.00579	0.00011	1.9
2	0.00513	0.00002	0.5
3	0.00500	0.00006	1.2
4	0.00503	0.00004	0.8
5	0.00540	0.00002	0.3
6	—	—	—
7	0.00511	0.00014	2.7
8	0.00521	0.00001	0.2
9	0.00553	0.00004	0.7
10	0.00540	0.00001	0.2
11	0.00539	0.00010	1.8
12	0.00538	0.00004	0.7
13	—	—	—
14	0.00556	0.00002	0.3
15	—	—	—
16	0.00551	0.00005	0.9
17	0.00534	0.00004	0.7
18	0.00463	0.00004	0.8
19	0.00558	0.00004	0.7
20	0.00562	0.00004	0.6
21	0.00517	0.00008	1.5
22	0.00510	0.00000	0.0
23	—	—	—
24	0.00525	0.00011	2.1
25	0.00519	0.00013	2.5
26	0.00511	0.00008	1.5
27	0.00601	0.00002	0.3
28	0.00534	0.00008	1.5
29	0.00530	0.00004	0.8
30	0.00470	0.00013	2.7
31	0.00606	0.00010	1.7
32	0.00571	0.00002	0.4
33	0.00559	0.00044	7.8
34	0.00539	0.00005	0.9
35	0.00544	0.00003	0.6
36	0.00592	0.00005	0.8

※— は不参加

1,4-ジオキサン

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.0857	0.0005	0.6
2	0.0807	0.0013	1.6
3	0.0811	0.0038	4.7
4	0.0861	0.0005	0.6
5	0.0762	0.0005	0.7
6	0.0807	0.0034	4.2
7	0.0814	0.0002	0.3
8	0.0806	0.0003	0.4
9	0.0816	0.0004	0.4
10	0.0882	0.0009	1.0
11	172.3	385.0	223.5
12	0.0834	0.0010	1.2
13	0.0680	0.0006	0.8
14	0.0795	0.0012	1.5
15	0.0829	0.0033	3.9
16	0.0788	0.0011	1.4
17	—	—	—
18	0.0762	0.0002	0.3
19	0.0761	0.0003	0.4
20	0.0807	0.0017	2.1
21	0.0791	0.0018	2.3
22	0.0792	0.0004	0.6
23	0.0779	0.0011	1.5
24	0.0779	0.0001	0.2
25	0.0801	0.0016	2.0
26	0.0656	0.0028	4.3
27	0.0816	0.0014	1.7
28	0.0756	0.0005	0.7
29	0.0850	0.0011	1.3
30	0.0836	0.0040	4.8
31	0.0793	0.0010	1.3
32	0.0823	0.0021	2.5
33	0.0909	0.0041	4.6
34	0.0848	0.0006	0.7
35	0.0789	0.0005	0.7
36	0.0831	0.0017	2.1

※— は不参加

表3 各検査機関のzスコア及び誤差率

臭素酸

検査機関番号	zスコア	誤差率(%)
1	1.33	7.4
2	-0.85	-4.7
3	-1.27	-7.1
4	-1.19	-6.6
5	0.05	0.3
6	-	-
7	-0.91	-5.1
8	-0.57	-3.2
9	0.47	2.6
10	0.05	0.3
11	0.02	0.1
12	-0.02	-0.1
13	-	-
14	0.57	3.2
15	-	-
16	0.41	2.3
17	-0.16	-0.9
18	-2.50	-14.0
19	0.66	3.7
20	0.77	4.3
21	-0.72	-4.0
22	-0.95	-5.3
23	-	-
24	-0.46	-2.6
25	-0.64	-3.6
26	-0.90	-5.0
27	2.06	11.5
28	-0.16	-0.9
29	-0.29	-1.6
30	-2.28	-12.8
31	2.26	12.6
32	1.09	6.1
33	0.69	3.9
34	0.02	0.1
35	0.18	1.0
36	1.77	9.9

※－ は不参加

1,4-ジオキサン

検査機関番号	zスコア	誤差率(%)
1	1.60	6.2
2	0.01	0.0
3	0.12	0.5
4	1.71	6.6
5	-1.44	-5.6
6	-0.01	0.0
7	0.21	0.8
8	-0.03	-0.1
9	0.29	1.1
10	2.39	9.3
11	/	/
12	0.85	3.3
13	-4.04	-15.7
14	-0.39	-1.5
15	0.70	2.7
16	-0.61	-2.4
17	-	-
18	-1.43	-5.6
19	-1.46	-5.7
20	0.01	0.0
21	-0.52	-2.0
22	-0.48	-1.9
23	-0.88	-3.4
24	-0.88	-3.4
25	-0.18	-0.7
26	-4.80	-18.7
27	0.28	1.1
28	-1.62	-6.3
29	1.36	5.3
30	0.93	3.6
31	-0.43	-1.7
32	0.51	2.0
33	3.25	12.7
34	1.30	5.1
35	-0.57	-2.2
36	0.76	3.0

※－ は不参加

※/ はGrubbs棄却検定により棄却された機関

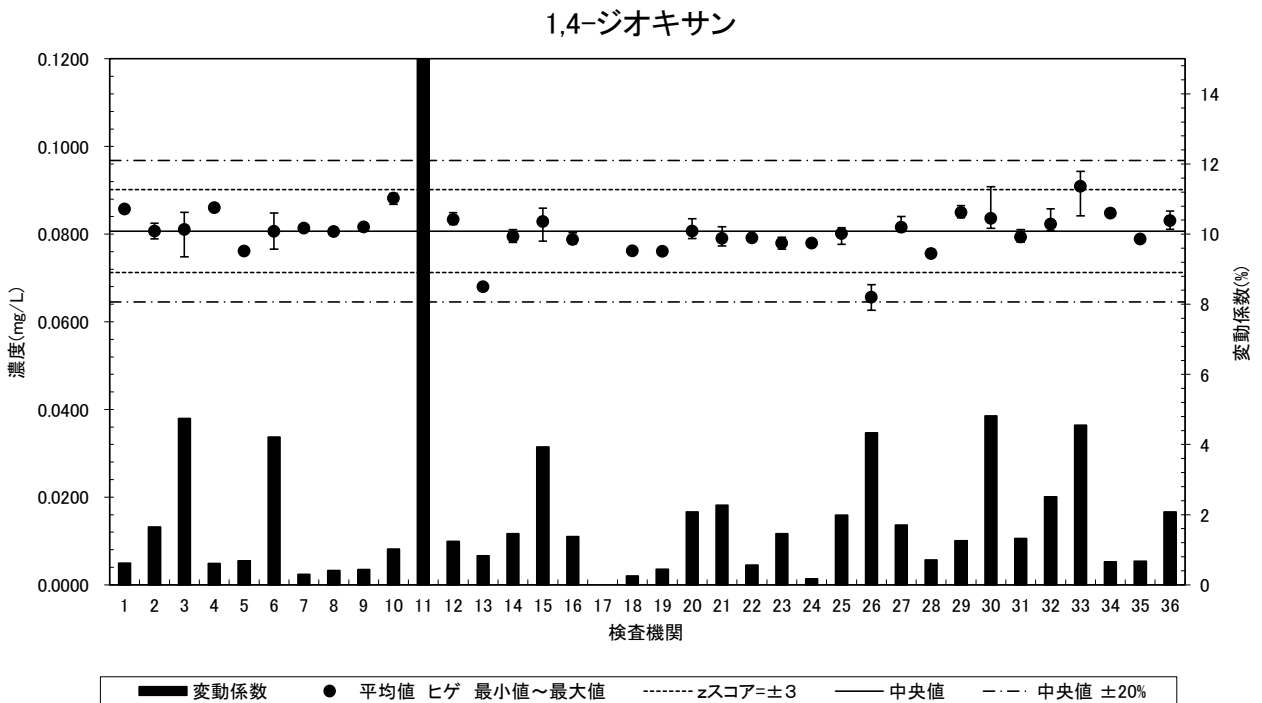
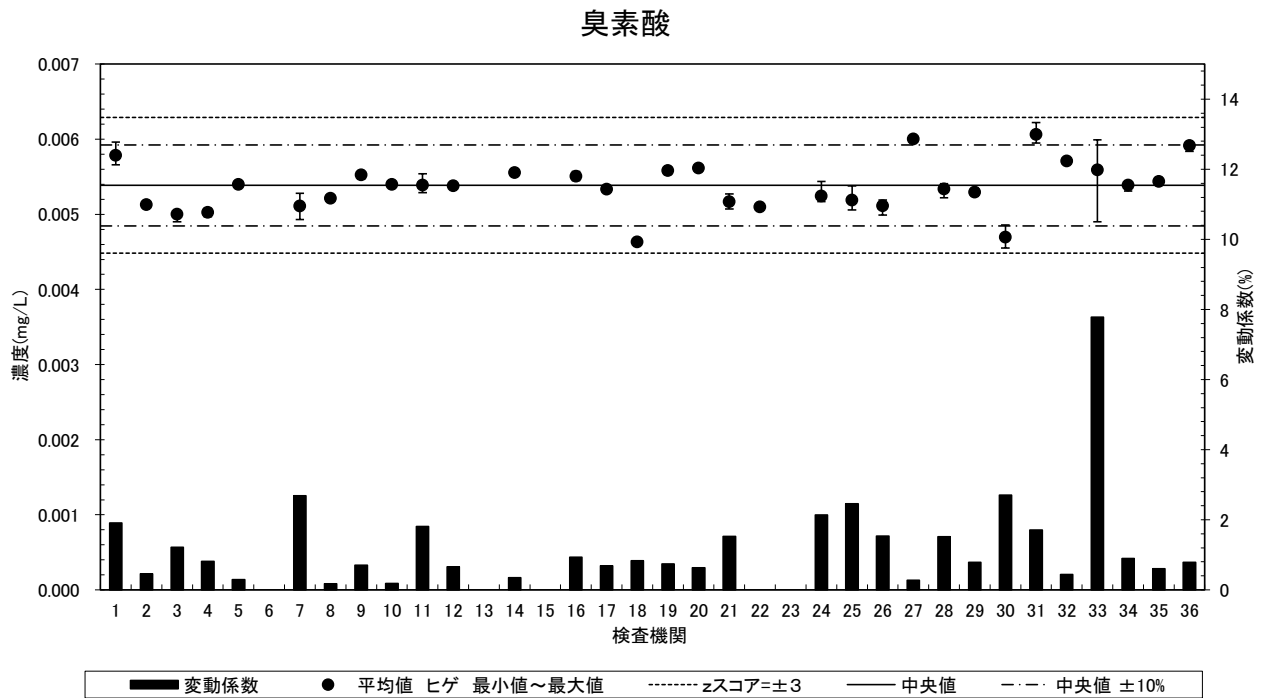


図1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数

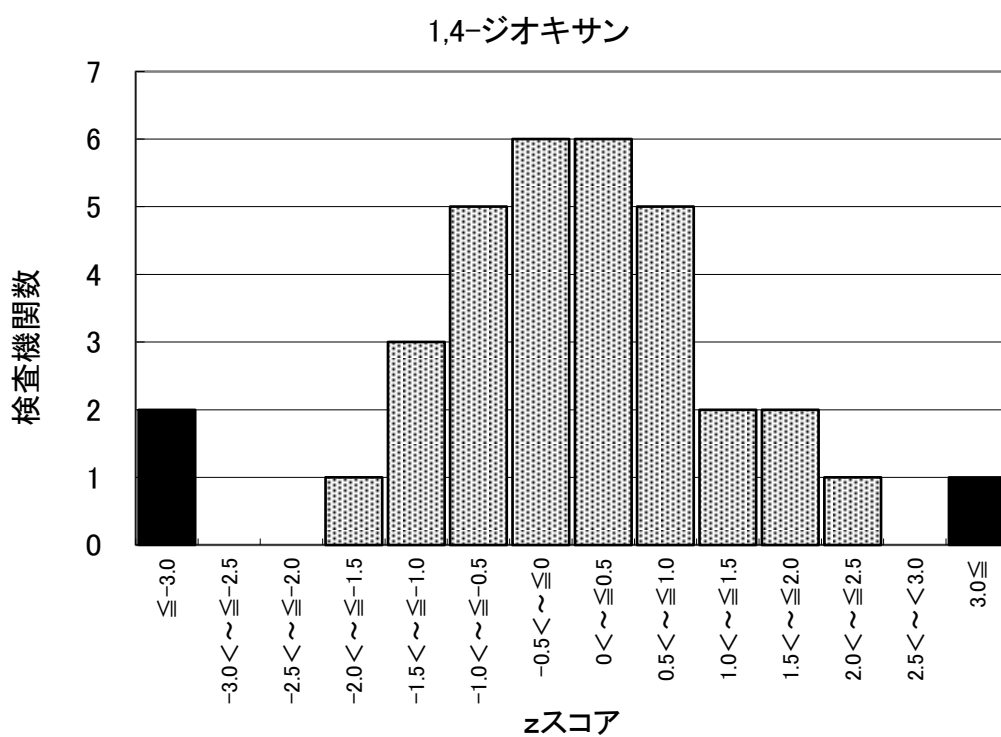
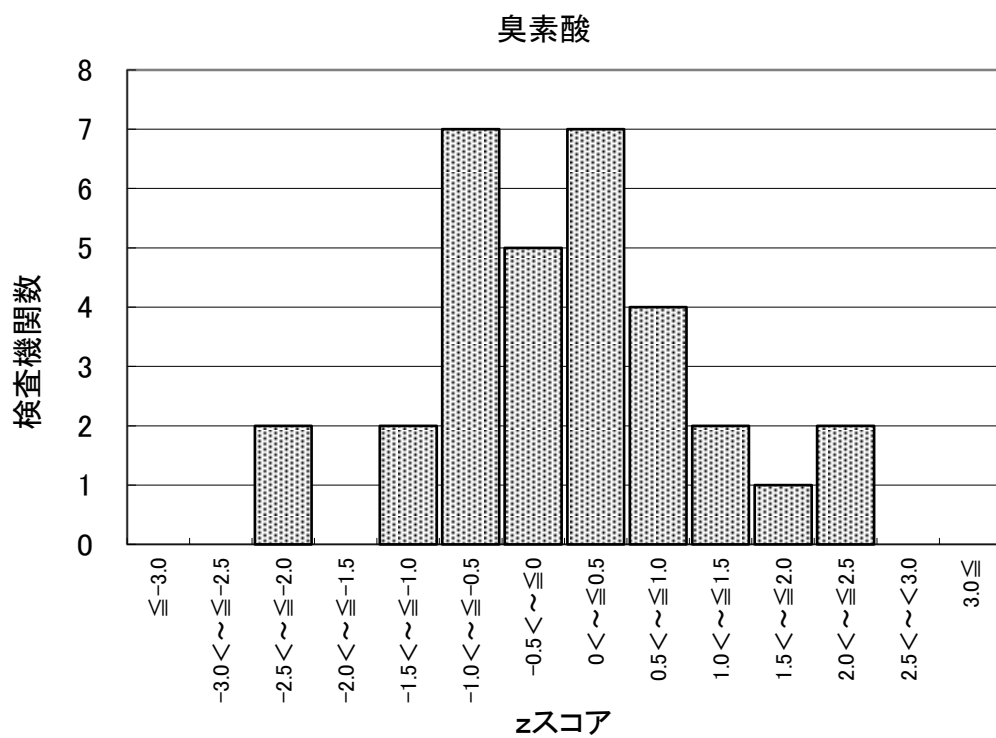
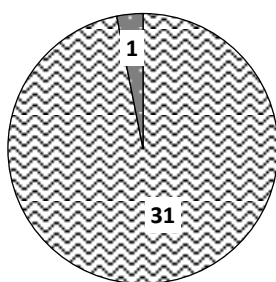


図2 検査機関におけるzスコアの度数分布

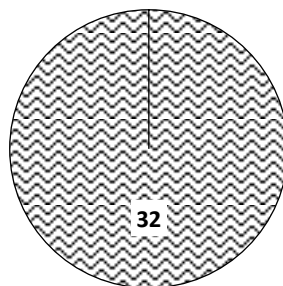
【検査方法】



□ イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法
■ 液体クロマトグラフ-質量分析法

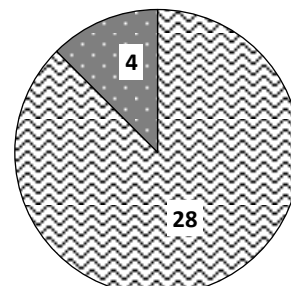
【試験開始までの日数】

速やかに試験できない場合、2週間以内に試験する。



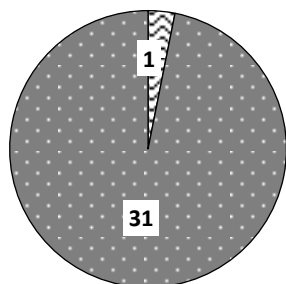
□ 2週間以内 ■ 2週間外

【ろ過処理の有無】



□ 行った ■ 行わなかった

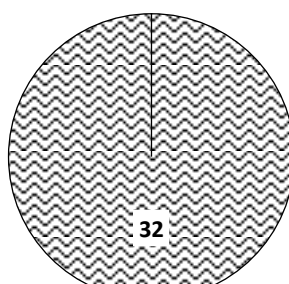
【標準原液の調製】



□ 自己調製液 ■ 市販標準原液

【標準液の調製】

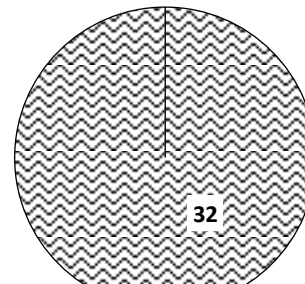
標準液は、使用の都度調製する。



□ 使用時調製

【検量線範囲】

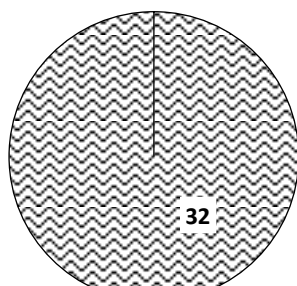
検量線の濃度上限を0.02 mg/Lとする。



□ 告示法通り

【検量線の濃度点数】

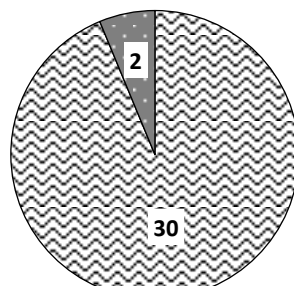
標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り...



□ 4点以上

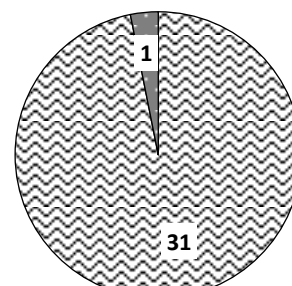
【検量線にブランク値を含むか】

検量線の作成では、ブランク試料を含まない...



□ 含まない ■ 含む

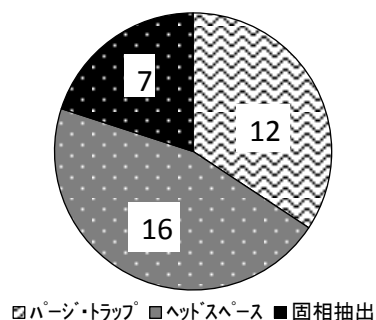
【空試験】



□ 行った ■ 行わなかった

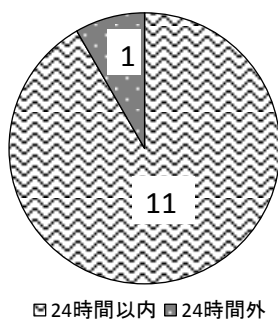
図3 告示法に基づく検査状況(臭素酸)

【検査方法】



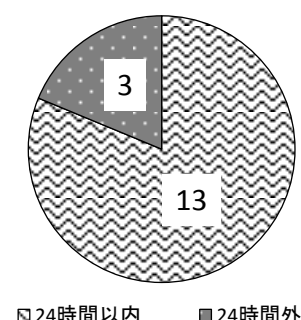
【試験開始までの日数】 (パージ・トラップ-GC/MS法)

速やかに試験できない場合は、24時間以内に試験する。



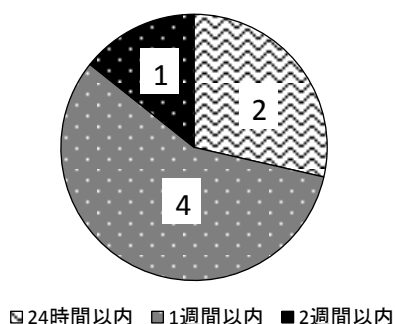
【試験開始までの日数】 (ヘッドスペース-GC/MS法)

速やかに試験できない場合は、24時間以内に試験する。



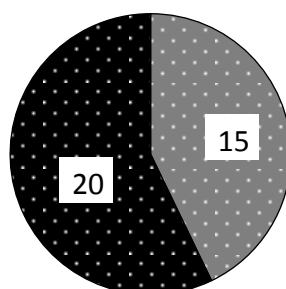
【試験開始までの日数】 (固相抽出-GC/MS法)

速やかに試験できない場合は、2週間以内に試験する。



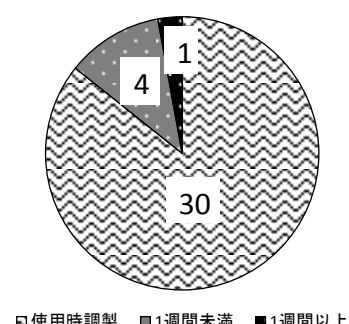
【標準原液の調製】

自己調製液 市販標準原液 市販混合標準原液



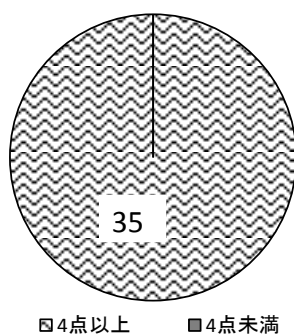
【標準液の調製】

使用の都度調製する。



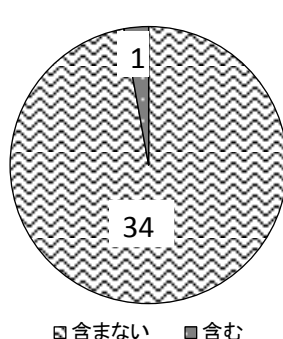
【検量線の濃度点数】

標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り...



【検量線にブランク値を含むか】

検量線の作成では、ブランク試料を含まない...



【空試験】

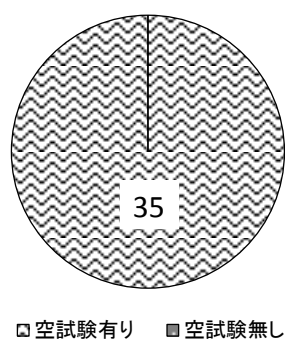


図4 告示法に基づく検査状況(1,4-ジオキサン)

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
 羽村市水道事務所

厚生労働大臣登録検査機関(32機関)

一般社団法人東京都食品衛生協会
 内藤環境管理株式会社
 株式会社江東微生物研究所
 平成理研株式会社
 環境未来株式会社
 一般財団法人東京顕微鏡院
 オーヤラックスクリンサービス株式会社
 株式会社メイキョー
 株式会社静環検査センター
 いであ株式会社
 株式会社東洋検査センター
 一般財団法人日本食品分析センター
 ユーロフィン日本環境株式会社
 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

※厚生労働大臣登録番号順

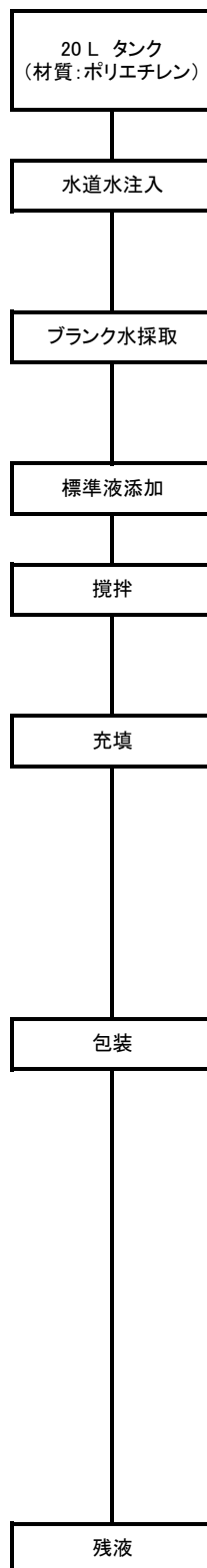
東京テクニカル・サービス株式会社
 芝浦セムテック株式会社
 アクアス株式会社
 株式会社新環境分析センター
 東海プラント株式会社
 株式会社ユーベック
 株式会社保健科学 東日本
 株式会社ケイ・エス分析センター
 株式会社総合環境分析
 株式会社環境計量センター
 株式会社日立産機ドライブ・ソリューションズ
 日本総合住生活株式会社
 株式会社日本分析
 株式会社環境技研
 株式会社イオ
 ヒロエンジニアリング株式会社

製造フローシート

○ 臭素酸

試料製造

項目	濃度
臭素酸	0.004 mg/L



流量2～3 L/minで5分以上放流した水道水を20Lタンクに20 L入れる。

* 臭素酸イオン標準液 (BrO_3^- : 20 mg/L) の調製
臭素酸イオン標準液 (BrO_3^- : 2,000 mg/L) 化学分析用 (JCSS) を 5 mL 採り、精製水にて 500 mL にする。

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褐色ガラス瓶に充填する。(ブランク水採取量: 100 mL × 2本)

臭素酸イオン標準液 (BrO_3^- : 20 mg/L) を 4 mL 添加する。←

ガラス棒で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。

充填容器 : 100 mL褐色ガラス瓶、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

ラベル貼付 : 予備試験・本試験用試料に、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する。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元払いで配送する。

本試験用は、臭素酸測定用試料、1,4-ジオキサン測定用試料を各1本ずつ1組で専用段ボール箱に入れ、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。

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元払いで配送する。

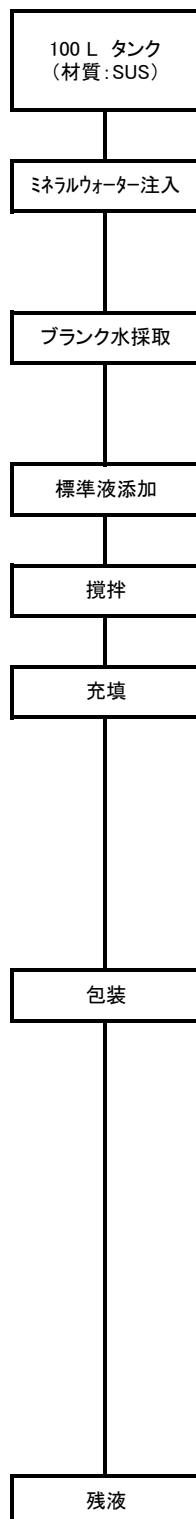
残液 : 約7 L廃棄

製造フローシート

○ 1,4-ジオキサン

試料製造

項目	濃度
1,4-ジオキサン	0.08 mg/L



evian(ミネラルウォーター)約90 Lを添加する。(前日に冷蔵保管庫にて10℃以下に冷却しておく。)

外装容器100 Lタンクに氷を入れ冷却、水温を10℃以下に保つ。

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、1,000 mL褐色ガラス瓶に充填する。(ブランク水採取量:1,000 mL×2本)

1,4-ジオキサン標準液(1,000 mg/L メタノール溶液)を8 mL添加し、冷却したミネラルウォーターを加え100 Lとする。

ガラス棒で100回以上攪拌する。

充填容器 : 1,000 mL褐色ガラス瓶(最大充填量に対して98%を充填)、PP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:タイゴンチューブ、材質:PVC(塩化ビニル樹脂))

充填前初流カット : 5 L

充填本数 : 1,000 mL×90 本

ラベル貼付 : 予備試験・本試験用試料に、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する。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元払いで配送する。

本試験用は、臭素酸測定用試料、1,4-ジオキサン測定用試料を各1本ずつ1組で専用

段ボール箱に入れ、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。

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元払いで配送する。

残液 : 約 5 L廃棄

平成 30 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: 臭素酸
- (2) 有機物: 1,4-ジオキサン

3 配付試料の概要

試料着日: 平成 30 年 10 月 1 日(月曜日)午前(料金着払い)

試料名	量	個数	備考
試料 A 臭素酸	100 mL 褐色ガラス瓶	1	水溶液
試料 B 1,4-ジオキサン	1000 mL 褐色ガラス瓶	1	水溶液 試料の pH は未調整

* 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 臭素酸	平成 15 年 厚生労働省告示第 261 号[最終改正平成 30 年 3 月 28 日厚生労働省告示第 138 号]、別表 第 18 又は第 18 の 2 に定める方法
試料 B 1,4-ジオキサン	平成 15 年 厚生労働省告示第 261 号[最終改正平成 30 年 3 月 28 日厚生労働省告示第 138 号]、別表 第 14、第 15 又は第 16 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、11 問合せ先の分析に関する問い合わせ先までご連絡ください。
- ウ 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)。
- エ 「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、予め送付してある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。なお、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) 報告書及び測定の詳細

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)として保存し、印刷物とファイルを提出してください。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。

(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、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及び分析結果の計算過程を記載したメモ等の写しを 1 部提出してください。

(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、当該項目の経験年数及び今年度(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)として保存したファイルを提出してください。

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) 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 30 年 10 月 26 日(金曜日)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 臭素酸の場合、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。

1,4-ジオキサンの場合、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。

イ 検査機関内変動係数が、臭素酸は 10% 、1,4-ジオキサンは 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：平成 30 年 12 月 14 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、中間報告として 11 月中～下旬に郵送します。また、精度管理講評会において、最終報告とし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 31 年 3 月 5 日(火曜日) 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:6631)

【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:5202)

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 $\alpha\%$ 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