

**平成 26 年度**  
**水道水質検査精度管理講評会**

**平成 27 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	1
6 解析機関	2
7 評価方法	2
III. 精度管理の解析結果	
1 塩素酸	3
2 TOC	3
IV. 告示法に基づく検査の実施状況	
1 塩素酸における試験の実施状況	3
2 TOC における試験の実施状況	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

製造フローシート	11
<b>資料その他</b>	
告示法に基づく検査の実施状況	13
参加機関	15
平成 26 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

## 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

40 機関、別紙(15 ページ)のとおり

### 2 実施項目

(1) 塩素酸

(2) 有機物(全有機炭素(TOC)の量)(以下、TOC という)

### 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。

塩素酸の配付試料は、水道水にエチレンジアミン溶液(500 mg/mL)を 0.01%(v/v)になるように添加し、塩素酸標準液を添加して 100 mL のポリエチレン瓶に分注した。TOC の配付試料は、水道水に全有機炭素標準原液を添加して調製し、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別紙(11~12 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、塩素酸 0.3 mg/L 及び TOC 0.5 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。また、配付試料を「平成 26 年度水道水質検査精度管理実施要領」に基づいて保存し、塩素酸については配付後 2 週間、TOC については配付後 3 日までの濃度の経時変化を調べた結果、塩素酸、TOC と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 26 年 9 月 29 日(月)を試料配付日とし、平成 26 年 10 月 20 日(月)までに分析結果の提出を求めた。

### 5 実施方法

試料は、平成 26 年 9 月 29 日午前まで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、試料を受け取った後、各項目の試験を「平成 26 年度水道水質検査精度管理実施要領」(別紙 16~19 ページ)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、平成 26 年

3月31日改正、以下、告示法という)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、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。

- 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塩素酸は  $\pm 10\%$ 、TOC 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塩素酸は  $10\%$ 、TOC は  $20\%$  を超えること。
- ③ 添加していない化合物を基準値の  $1/10$  以上検出すること。

## Ⅲ. 精度管理の解析結果

実施項目である塩素酸及び TOC の解析結果の概要を表 1 に示す。各検査機関内における塩素酸及び TOC 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、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 =  $\pm 3$  は点線、中央値  $\pm 10\%$  又は中央値  $\pm 20\%$  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 20 ページに添付のとおりである。

### 1 塩素酸

#### (1) 結果の概要

参加機関数は 40 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。

全機関における最大値は  $0.364 \text{ mg/L}$ 、最小値は  $0.260 \text{ mg/L}$  で、平均値は  $0.325 \text{ mg/L}$ 、中央値は  $0.329 \text{ mg/L}$  であった。各機関の z スコアの範囲は  $-5.15 \sim 2.58$ 、中央値に対する誤差率の範囲は  $-21.0 \sim 10.5\%$  であった。また、機関内変動係数は最大で  $2.7\%$ 、機関間変動係数は  $7.1\%$  であった。

#### (2) 判定基準外の原因及び改善策

4 機関(No.9、No.17、No.23、No.26)が、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  $\pm 10\%$  を超えたことにより判定基準外となった。

検査機関 No.9 が判定基準外となった原因は、クロマトグラム上の塩素酸ピークと硝酸ピークの分離が不十分で、正確な積分が出来なかったためであった。改善策として、溶離液の流量を  $1.5 \text{ mL/min}$  から  $1.0 \text{ mL/min}$  に変更したが、塩素酸ピークと硝酸ピークの分離は改善されなかった。溶離液の種類

や濃度に問題がなかったことから、分離カラムの再検討が必要である。使用しているカラムが劣化している場合には、各成分の保持時間が早くなり、分離が不十分になる可能性があるため、新しいカラムに交換することや、分離の良いカラムに変更するなどの助言をした。

検査機関 No.17 が判定基準外となった原因は、クロマトグラムのベースラインの乱れにより、塩素酸のピークとノイズの区別が付かなかったためであった。改善策として、装置のチューブ類を洗浄し、新しいサプレッサーに交換したところ、ベースラインが安定し、正確にピークの積分が可能となった。分析を行う際には、装置状態を確認すること、また、定期的なメンテナンスが必要である。

検査機関 No.23 が判定基準外となった原因は、検査機関 No.9 と同様に塩素酸と硝酸のピークの分離が不十分によるものであった。改善策として、試料を 2 倍希釈したところ、ノイズや硝酸のピークの影響が小さくなり、塩素酸のピークとの分離が向上した。ただし、試料によっては、希釈することにより感度が低くなり、正確な積分が出来なくなる可能性があるため、分離カラムや溶離液の組成、濃度の見直しを勧めた。

検査機関 No.26 が判定基準外となった原因は、溶離液の濃度が最適な条件でなかったためであった。改善策として、溶離液の濃度を炭酸ナトリウム 0.105 g/L、炭酸水素ナトリウム 0.840 g/L から、それぞれ 0.115 g/L、0.850 g/L に変更したところ、試料の塩素酸の面積値が増大した。また、溶離液変更後の空試験において塩素酸のピークは検出していなかった。検査実施標準作業書(SOP)を変更し、最適な分析を行う必要がある。

## 2 TOC

### (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 回測定の平均値)について統計処理を行った。全機関の最大値は 1.24 mg/L、最小値は 0.947 mg/L で、平均値は 1.08 mg/L、中央値は 1.08 mg/L であった。各機関の z スコアの範囲は-2.46~2.77、中央値に対する誤差率の範囲は-12.5~14.1%であった。また、機関内変動係数は最大で 5.4%、機関間変動係数は 5.2%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。

## 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、以下の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 13~14 ページを参照)

### 1 塩素酸における試験の実施状況

#### (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、2 週間以内に試験することとしているが、40 機関中 1 機関が 2 週間を超えて試験をしていた。

#### (2) 前処理

告示法では、試料をメンブランフィルターろ過装置でろ過し、初めのろ液 10 mL は捨て、次のろ液を試験溶液とするとしているが、40 機関中 5 機関がろ過を実施していなかった。

#### (3) 標準液の調製

告示法では、塩素酸標準液の調製は使用の都度調製することとしているが、40 機関中 1 機関が測定開始日の前日に標準液を調製していた。また、標準原液は、40 機関中 2 機関が自己調製しており、他の機関は市販の標準原液を使用していた。

#### (4) 検量線の濃度範囲

告示法では、0.06~1.2 mg/L で 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、40 機関中 1 機関が 2 mg/L を含んだ標準液を用いていた。また、検量線にゼロを含んでいる機関が 7 機関あった。

#### (5) 空試験の実施

告示法では、空試験を実施し、塩素酸濃度が検量線範囲 (0.06~1.2 mg/L) の下限値を下回ることとしている。参加機関の全機関が空試験を実施しており、検量線範囲の下限値を下回っていた。

### 2 TOC における試験の実施状況

#### (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、72 時間以内に試験することとしている。38 機関中 1 機関が記入漏れで確認できなかったが、その他の機関は告示法に従っていた。

#### (2) 前処理

告示法では、検水に懸濁物質が含まれている場合には、ホモジナイザー、ミキサー、超音波発生装置等で懸濁物質を破碎し、均一に分散させ、これを試験溶液とするとしている。38 機関中 3 機関で前処理を行っていた。

#### (3) 標準液の調製

標準原液は、38 機関中 23 機関が自己調製し、他の機関は市販の標準原液を使用していた。告示法では、自己調製した標準原液は、冷暗所に保存すると 2 か月は安定としているが、23 機関中 2 機関で 2 か月以上経過した標準原液を使用していた。また、標準液は使用の都度調製することとしているが、38 機関中 2 機関で測定開始日前に調製していた。

#### (4) 検量線の作成

告示法では、検量線を 4 段階以上作成することとしているが、38 機関中 2 機関で 4 段階以上作成していなかった。

## V. まとめ

今年度は、塩素酸、TOC 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、 $z$  スコア及び検査機関平均値と検査機関間中央値の誤差率、検査機関内変動係数で行い、結果は次のとおりであった。

(1) 塩素酸は、40 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 4 機関で、いずれの機関も  $z$  スコアが  $|z| \geq 3$  かつ検査機関平均値と検査機関間中央値の誤差率が 10% を超えたことによるものであった。その原因は、塩素酸と硝酸のピークの分離が不十分で、適切な積分が出来なかったこと、チューブ類やサプレッサーの汚れにより、ベースラインが乱れていたこと、溶離液の濃度が適切でなかったことであった。塩素酸と硝酸のピークの分離が不十分であったことについては、分離カラムの見直しや溶離液の組成・濃度の見直しが必要であり、チューブ類やサプレッサーの汚れについては、

分析する際に装置の状態の確認や、定期的なメンテナンスが必要である。溶離液の濃度が適切でなかったことについては、標準作業書(SOP)を見直し、適切な濃度への変更が必要である。また、告示法に基づいて試験をし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、試験開始までの日数で1機関、前処理のろ過の実施で5機関、検量線の濃度範囲で1機関が告示法と異なっていた。また、検量線の濃度範囲でゼロを含んでいる機関が7機関あった。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)TOC 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、告示法に基づいて試験しているかどうか調査した結果、検量線の作成において2機関が告示法と異なっていた。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。

表1 解析結果の概要

項目	塩素酸	TOC
検査機関数	40 機関	38 機関
棄却検定後の機関数	40 機関	38 機関
最大値	0.364 mg/L	1.24 mg/L
最小値	0.260 mg/L	0.947 mg/L
機関内変動係数 最大値	2.7 %	5.4 %
平均値	0.325 mg/L	1.08 mg/L
標準偏差	0.023 mg/L	0.06 mg/L
機関間変動係数	7.1 %	5.2 %
中央値	0.329 mg/L	1.08 mg/L
zスコアの±3の範囲	0.289 ~ 0.370	0.917 ~ 1.25
中央値の±10%又は±20%の範囲	0.296 ~ 0.362	0.866 ~ 1.30
zスコアの範囲	-5.15 ~ 2.58	-2.46 ~ 2.77
誤差率の範囲(%)	-21.0 ~ 10.5	-12.5 ~ 14.1
判定基準外の機関数①	4 機関	0 機関
判定基準外の機関数②	0 機関	0 機関
水質基準値	0.6 mg/L	3 mg/L

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

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となった検査機関数

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となった検査機関数

表2 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数

塩素酸			
検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.329	0.003	1.1
2	0.330	0.000	0.1
3	0.350	0.005	1.3
4	0.328	0.002	0.6
5	0.321	0.001	0.4
6	0.338	0.003	0.9
7	0.300	0.001	0.3
8	0.337	0.002	0.5
9	0.273	0.006	2.2
10	0.333	0.002	0.7
11	0.340	0.001	0.2
12	0.352	0.002	0.6
13	0.296	0.002	0.7
14	0.324	0.003	0.8
15	0.339	0.001	0.2
16	0.345	0.002	0.6
17	0.286	0.003	1.2
18	0.320	0.002	0.5
19	0.337	0.002	0.6
20	0.302	0.002	0.8
21	0.328	0.001	0.3
22	0.337	0.003	0.8
23	0.281	0.002	0.6
24	0.364	0.002	0.7
25	0.361	0.001	0.2
26	0.260	0.007	2.7
27	0.320	0.000	0.1
28	0.335	0.001	0.4
29	0.340	0.002	0.6
30	0.331	0.003	0.8
31	0.315	0.001	0.2
32	0.292	0.002	0.7
33	0.321	0.001	0.3
34	0.329	0.002	0.5
35	0.336	0.001	0.4
36	0.328	0.003	1.0
37	0.353	0.005	1.4
38	0.320	0.003	1.0
39	0.338	0.001	0.4
40	0.334	0.002	0.5

TOC			
検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	1.02	0.02	2.2
2	1.11	0.01	0.8
3	1.11	0.01	1.3
4	1.04	0.01	1.4
5	1.07	0.01	0.8
6	0.947	0.025	2.7
7	1.15	0.02	1.3
8	1.11	0.01	1.1
9	1.09	0.01	1.0
10	1.09	0.00	0.4
11	1.19	0.02	1.3
12	1.09	0.00	0.4
13	1.13	0.01	0.7
14	1.09	0.00	0.4
15	1.08	0.00	0.0
16	1.04	0.01	0.7
17	1.03	0.03	2.9
18	1.13	0.03	2.3
19	1.07	0.01	1.4
20	1.05	0.01	1.4
21	1.24	0.02	1.7
22	1.02	0.00	0.4
23	1.12	0.02	1.3
24	1.12	0.02	1.8
25	1.10	0.00	0.4
26	1.14	0.05	3.9
27	1.14	0.02	1.6
28	-	-	-
29	1.02	0.02	2.1
30	0.989	0.017	1.7
31	1.05	0.00	0.4
32	1.16	0.06	5.4
33	1.07	0.01	0.7
34	1.05	0.00	0.0
35	1.05	0.01	0.8
36	1.07	0.01	1.0
37	1.03	0.00	0.4
38	1.12	0.03	2.3
39	-	-	-
40	1.08	0.01	0.8

※- は不参加

表3 各検査機関のzスコア及び誤差率

塩素酸			TOC		
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	-0.04	-0.2	1	-1.07	-5.4
2	0.04	0.2	2	0.45	2.3
3	1.54	6.3	3	0.45	2.3
4	-0.07	-0.3	4	-0.81	-4.2
5	-0.59	-2.4	5	-0.31	-1.6
6	0.63	2.6	6	-2.46	-12.5
7	-2.16	-8.8	7	1.14	5.8
8	0.60	2.5	8	0.49	2.5
9	-4.18	-17.1	9	0.05	0.3
10	0.25	1.0	10	0.09	0.5
11	0.80	3.2	11	1.87	9.5
12	1.67	6.8	12	0.09	0.5
13	-2.49	-10.2	13	0.81	4.2
14	-0.39	-1.6	14	0.16	0.8
15	0.69	2.8	15	-0.05	-0.3
16	1.18	4.8	16	-0.78	-4.0
17	-3.19	-13.0	17	-0.89	-4.6
18	-0.66	-2.7	18	0.85	4.3
19	0.56	2.3	19	-0.20	-1.0
20	-2.01	-8.2	20	-0.63	-3.2
21	-0.08	-0.3	21	2.77	14.1
22	0.59	2.4	22	-1.10	-5.6
23	-3.60	-14.7	23	0.74	3.8
24	2.58	10.5	24	0.67	3.4
25	2.37	9.7	25	0.26	1.3
26	-5.15	-21.0	26	1.10	5.6
27	-0.71	-2.9	27	1.07	5.4
28	0.41	1.7	28	-	-
29	0.78	3.2	29	-1.20	-6.1
30	0.10	0.4	30	-1.71	-8.7
31	-1.06	-4.3	31	-0.56	-2.9
32	-2.74	-11.2	32	1.47	7.5
33	-0.65	-2.6	33	-0.24	-1.2
34	-0.04	-0.2	34	-0.60	-3.0
35	0.48	2.0	35	-0.56	-2.9
36	-0.10	-0.4	36	-0.20	-1.0
37	1.79	7.3	37	-0.92	-4.7
38	-0.71	-2.9	38	0.74	3.8
39	0.68	2.8	39	-	-
40	0.32	1.3	40	-0.09	-0.5

※- は不参加

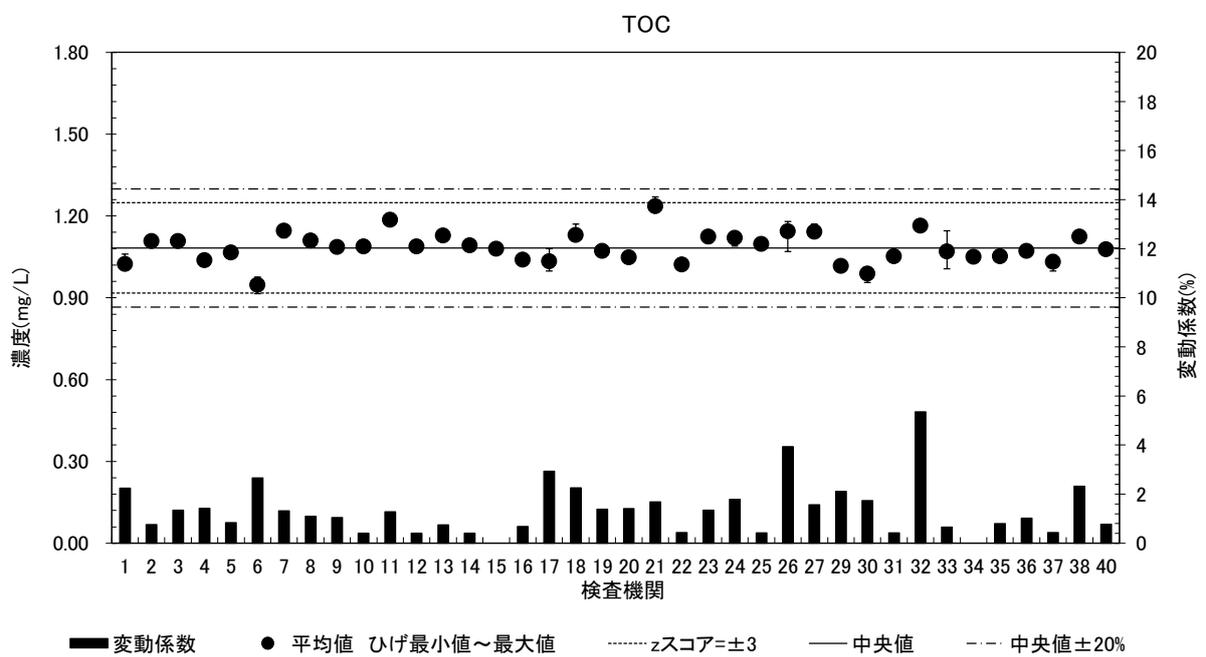
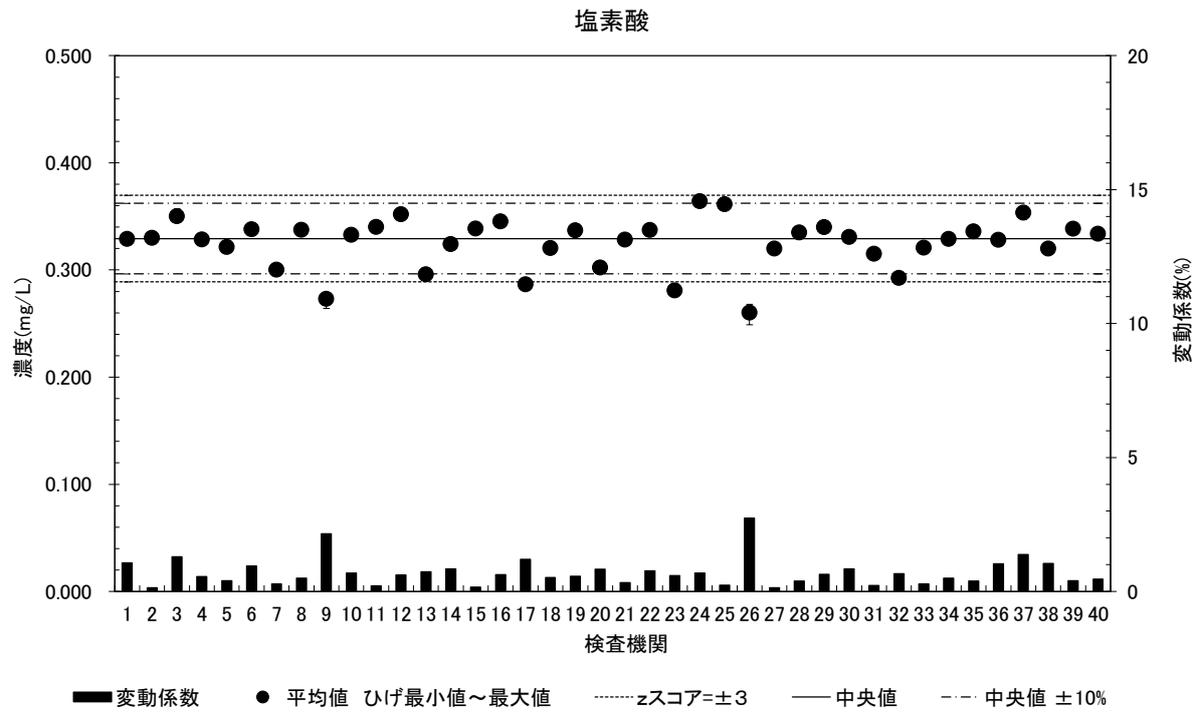


図1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数

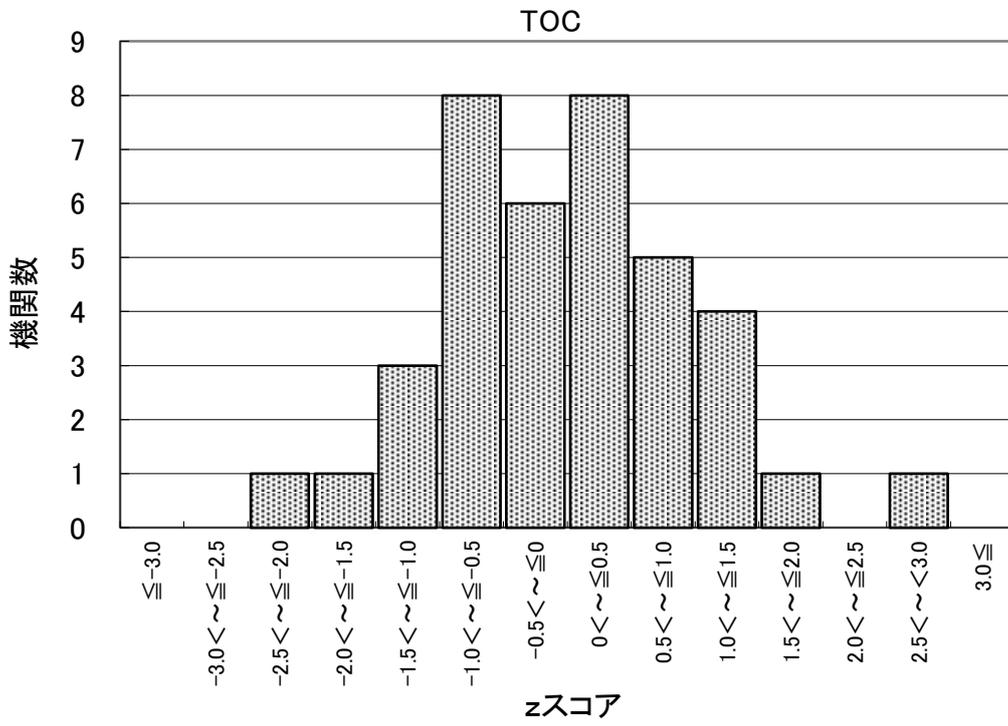
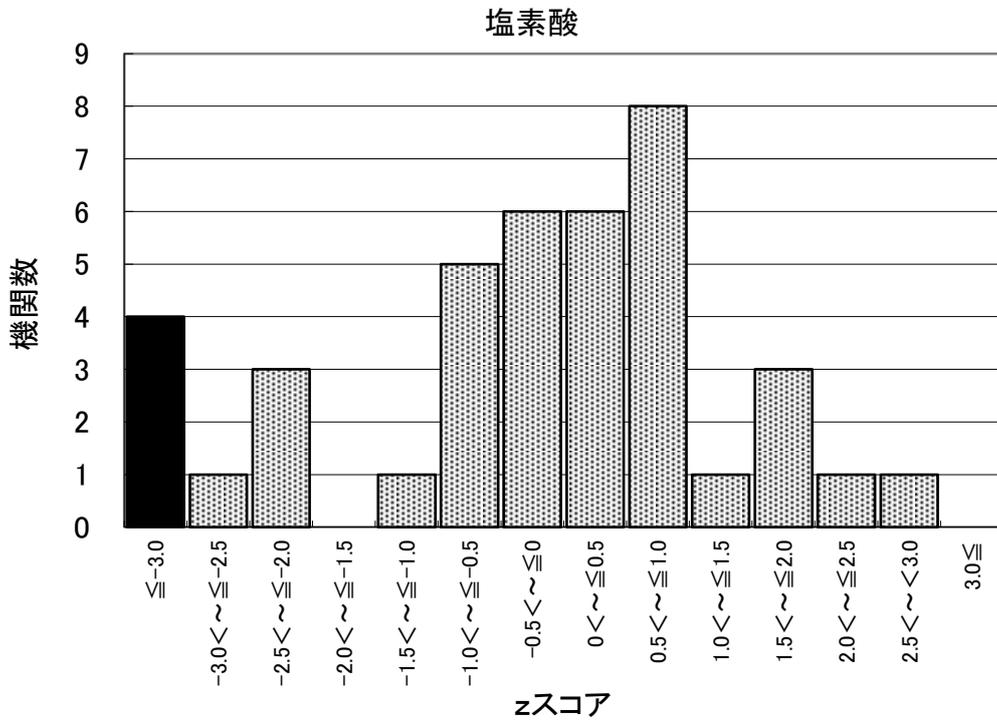
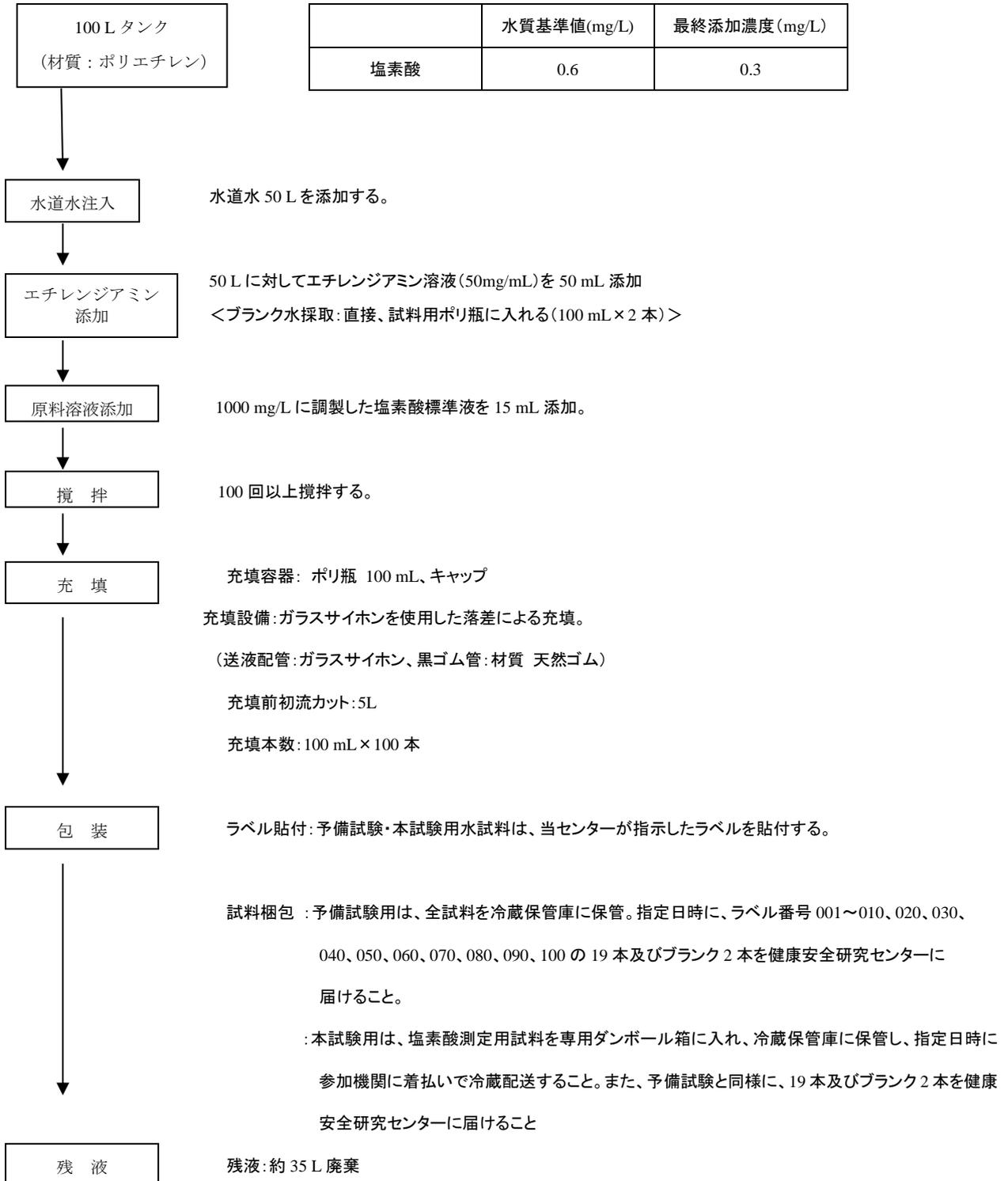


図2 検査機関におけるzスコアの度数分布

# 製造フローシート

## ○ 塩素酸

### 試料調液

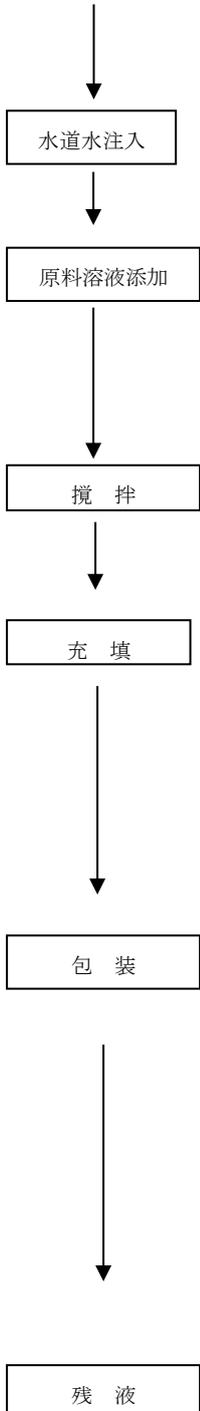


## ○有機物(全有機炭素(TOC)の量)

### 試料調液

100 L タンク  
(材質: ステンレス)

	水質基準値 (mg/L)	最終添加濃度 (mg/L)
TOC	3	0.5



水道水 100L を添加する。

<ブランク水採取: 直接、試料用ガラス瓶に入れる(500mL×2本)>

全有機炭素標準原液を 50 mL 添加

(全有機炭素標準原液: フタル酸水素カリウム 2.125g を精製水に溶かして 1L にしたもの(1000mg/L))

100 回以上攪拌する。

充填容器: ガラス瓶 500 mL、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: 500 mL×100 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。

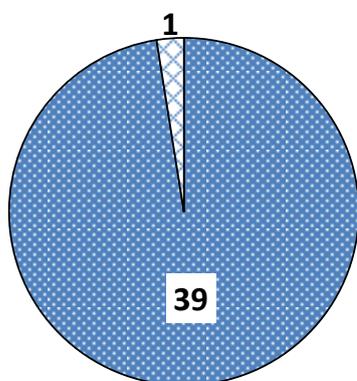
試料梱包: 予備試験用は、全試料を冷蔵保管庫に保管。指定日時に、ラベル番号 001~010、020、030、040、050、060、070、080、090、100 の 19 本及びブランク 2 本を健康安全研究センターに届けること。

: 本試験用は、TOC 測定用試料を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冷蔵配送すること。また、予備試験と同様に、19 本及びブランク 2 本を健康安全研究センターに届けること

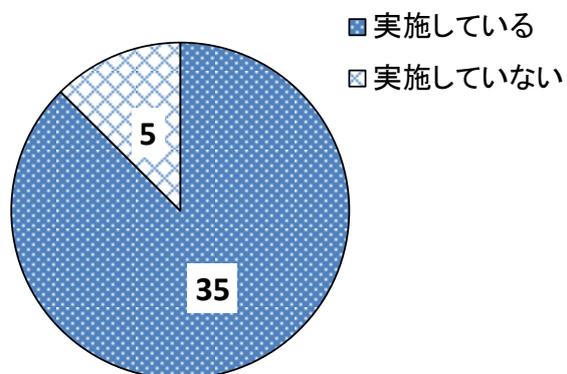
残液: 約 50 L 廃棄

## 告示法に基づく検査の実施状況

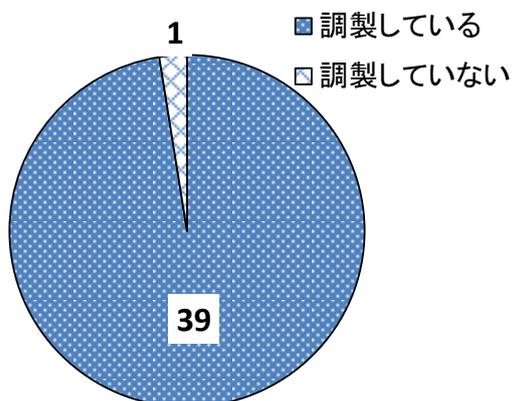
### 1) 塩素酸



試験開始までの日数

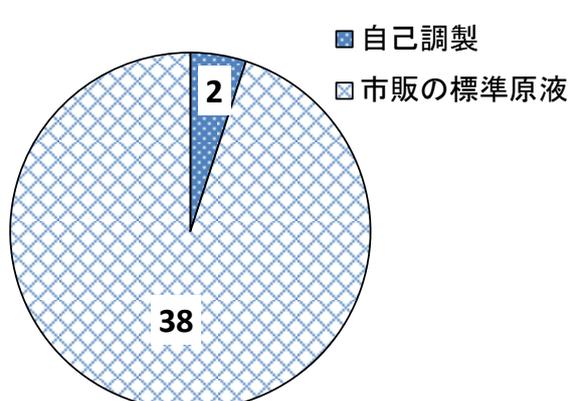


前処理(ろ過)の実施

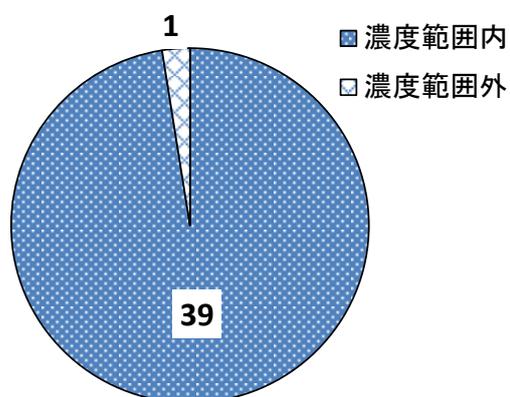


標準液の調製

(使用の都度、調製しているか)

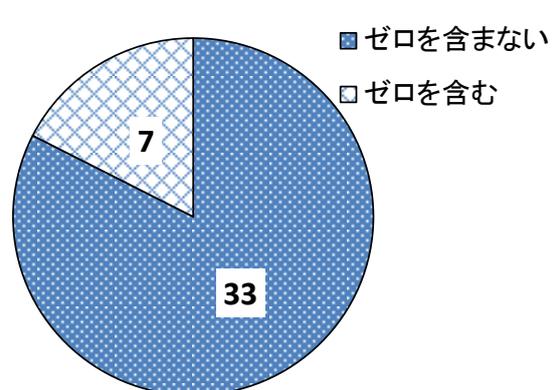


標準原液の調製



検量線の濃度範囲\_1

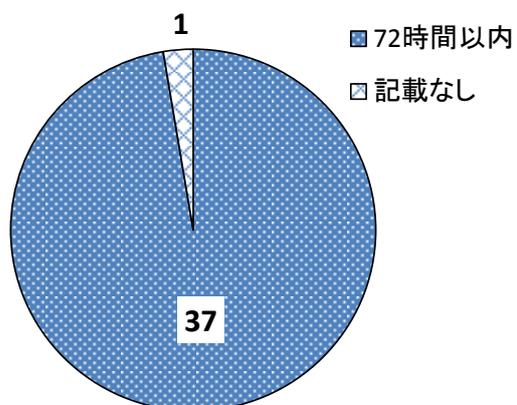
(告示法の範囲内で検量線を作成しているか)



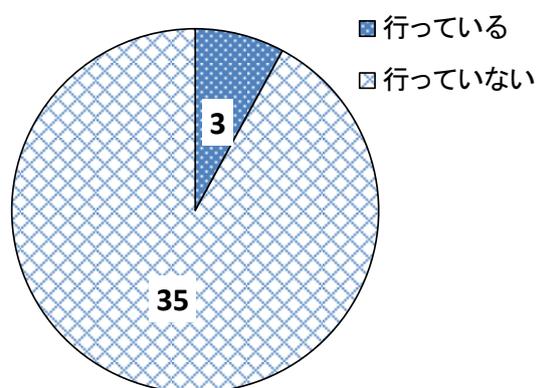
検量線の濃度範囲\_2

(検量線にゼロを含んでいるか)

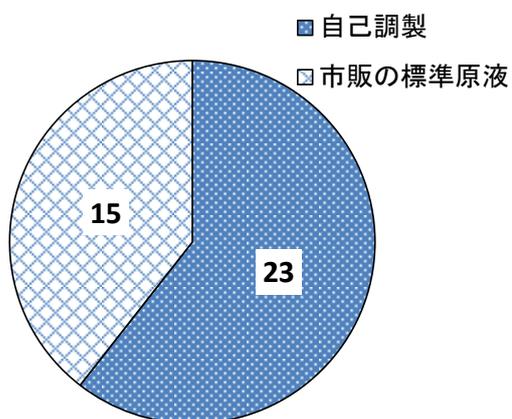
2) TOC



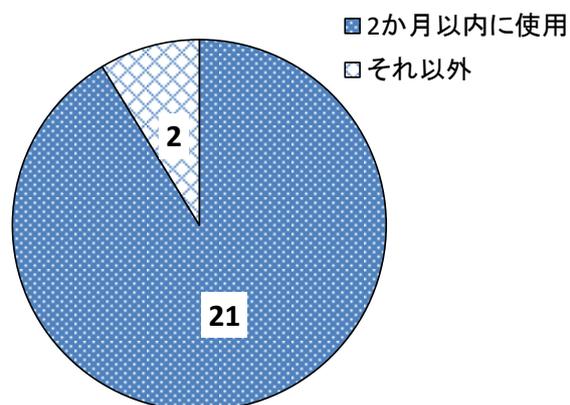
試験開始までの日数



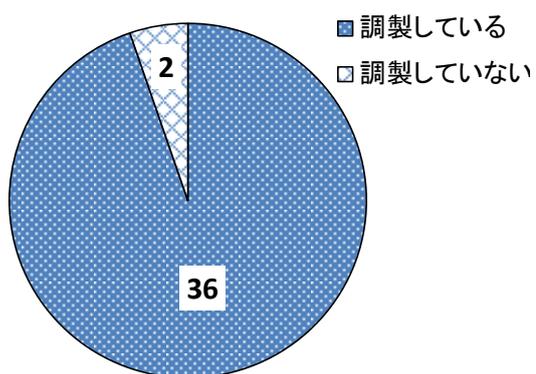
前処理(攪拌・破碎)を実施



標準原液の調製

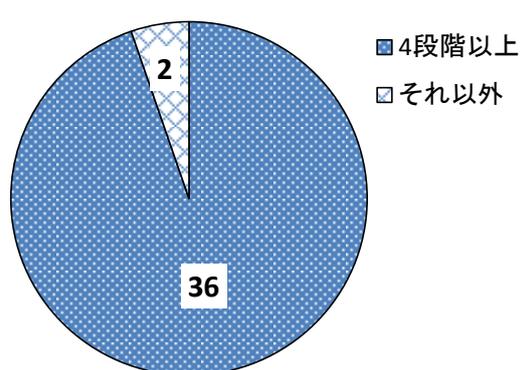


標準原液の使用状況



標準液の調製

(使用の都度、調製しているか)



検量線の作成

## 参加機関

### 水道事業体(3機関)

羽村市水道事務所  
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

※水道事業台帳番号順

### 厚生労働大臣登録検査機関(37機関)

一般社団法人群馬県薬剤師会  
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  
株式会社科学技術開発センター  
一般財団法人東京顕微鏡院  
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  
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  
株式会社総合水研究所  
株式会社ウェルシィ

※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  
株式会社ビー・エム・エル  
アクアス株式会社  
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  
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  
株式会社環境技研  
株式会社イオ

## 平成26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：塩素酸
- 2) 有機物：有機物（全有機炭素（TOC）の量）（以下、TOC という）

### 3 配付試料の概要

試料着日：平成26年9月29日（月）午前（料金着払い）

試料名	量	個数	備考
試料 A 塩素酸	100 mL ポリエチレン瓶	1	水溶液 告示法に従って、エチレンジアミン溶液添加済み
試料 B TOC	500 mL 褐色ガラス瓶	1	水溶液 残留塩素を含む

\*片方だけの参加の場合も、両試料を配付しますので、ご了承ください。

### 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下さい。

試料名	検査方法
試料 A 塩素酸	平成15年厚労省告示第261号[最終改正平成26年3月31日厚生労働省告示第147号]、別表第16の2に定める方法
試料 B TOC	平成15年厚労省告示第261号[最終改正平成26年3月31日厚生労働省告示第147号]、別表第30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、配付した分析用試料から5検体分を取り、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）。
- ③ 試料は5回測定のために必要な量より多く配付しているので、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」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)～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。

なお、検査機関番号をお知らせする参加票(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](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下さい。

### 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、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1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(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)として保存して下さい。

## 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桁目を四捨五入する)で入力し

て下さい（特に単位には注意すること）。

- 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) 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 精度管理報告書等の提出期限

平成 26 年 10 月 20 日（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塩素酸は  $\pm 10\%$ 、TOC 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塩素酸は  $10\%$ 、TOC は  $20\%$  を超えること。
- ③ 添加していない化合物が基準値の  $1/10$  以上の濃度で検出されること。

判定基準外の検査機関には 11 月中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 26 年 12 月 12 日（金）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 27 年 3 月 11 日（水） 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 事業推進係  
水質精度管理担当  
TEL 03-3363-3231（内線：6633）

**【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 $\chi_n$ 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、 $\chi_n$ 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

$$|z| \leq 2 \quad \text{満足}$$

$$2 < |z| < 3 \quad \text{疑わしい}$$

$$3 \leq |z| \quad \text{不満足}$$