

**平成 28 年度**  
**水道水質検査精度管理講評会**

**平成 29 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 フッ素                                 | 2  |
| 2 トリクロロエチレン                           | 3  |
| IV. 告示法に基づく検査の実施状況                    |    |
| 1 フッ素における試験の実施状況                      | 4  |
| 2 トリクロロエチレ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                           | 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               | 9  |
| 図 1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数           | 10 |
| 図 2 検査機関における $z$ スコアの度数分布             | 11 |
| 図 3 検査機関における告示法に基づく検査の実施状況(フッ素)       | 12 |
| 図 4 検査機関における告示法に基づく検査の実施状況(トリクロロエチレン) | 13 |
| 資料その他                                 |    |
| 資料 1 参加検査機関                           | 14 |
| 資料 2 製造フローシート                         | 15 |
| 資料 3 平成 28 年度水道水質検査精度管理実施要領           | 17 |
| 資料 4 棄却検定及び $z$ スコアの計算方法              | 21 |

## 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(13 ページ)のとおり)

### 2 実施項目

(1)フッ素及びその化合物(以下、フッ素という)

(2)トリクロロエチレン

### 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。

フッ素の配付試料は、水道水にフッ素標準液(1 mg/mL)を添加して 100 mL のポリエチレン瓶に分注した。トリクロロエチレンの配付試料は、超純水に(1+10)塩酸で pH を約 2 にした後、トリクロロエチレン標準液(1 mg/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(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、フッ素 0.4 mg/L 及びトリクロロエチレン 0.0075 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28年度水道水質検査精度管理実施要領」(資料3(16~19 ページ))に基づいて保存し、配付後3日までの濃度の経時変化を調べた結果、フッ素及びトリクロロエチレン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28年10月3日(月)を試料配付日とし、平成28年10月31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28年10月3日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、各項目の試験を「平成28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、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、最終改正平成 28 年 3 月 30 日)(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った。評価基準は以下の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 フッ素の場合、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。

トリクロロエチレンの場合、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、フッ素は 10%、トリクロロエチレンは 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

実施項目であるフッ素及びトリクロロエチレ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フッ素及びトリクロロエチレンの濃度の平均値、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、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 ページに示すとおりである。

### 1 フッ素

#### (1) 結果の概要

参加検査機関数は 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。全検査機関における最大値は 0.551 mg/L、最小値は 0.432 mg/L で、平均値は 0.482 mg/L、中央値は 0.481 mg/L であった。各検査機関の  $z$  スコアの範囲は-2.41 ~ 3.53、誤差率の範囲は-10.0 ~ 14.7%であった。また、検査機関内変動係数は最大で 3.1%、検査機関間変動係数は 5.2%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、2 機関(No.6、No.13)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、サプレッサーの劣化によるテーリングの発生及びピークの積分範囲の設定ミスであった。改善策は、サプレッサーを新しいものに交換すること、クロマトグラムのスケールを適宜調整し、積分範囲の設定を手動で行うことであった。配付試料と同じ添加濃度の試料を再測定したところ、テーリングが改善され、濃度も 0.43 mg/L となり、誤差率は評価基準内に収まった。

検査機関 No.13 が評価基準を満たさなかった原因は、ピークの拡大率が適切でなかったため、高濃度側の標準液のピークの積分が不十分なことであった。改善策は、ピークの拡大率を手動で調整し、ピークの積分範囲を再設定することであった。その結果、試料濃度の平均値は 0.424 mg/L となり、z スコア及び誤差率が評価基準を満たした。

## 2 トリクロロエチレン

### (1) 結果の概要

参加検査機関は 38 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 の棄却検定で 1 機関が棄却されたため、37 機関において再び統計処理を行ったところ、最大値は 0.00887 mg/L、最小値は 0.00505 mg/L で、平均値は 0.00672 mg/L、中央値は 0.00665 mg/L であった。各機関の z スコアの範囲は -3.39 ~ 4.67、誤差率の範囲は -24.1 ~ 33.3% であった。また、検査機関内変動係数は最大で 13.4%、検査機関間変動係数は 11.0%(棄却された検査機関を除く)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 1 機関(No.25)が棄却され、3 機関(No.5、No.31、No.35)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評価基準を満たさなかった。

検査機関 No.25 が Grubbs 棄却検定で棄却された原因は特定されなかったが、精度管理調査以前にあった機器の不具合、担当者の思い込みによるミス、試料混和不十分によるおそれの可能性があった。改善策は、メーカーによる機器メンテナンス(ヘッドスペース装置ーガスクロマトグラフ間のトランスファーライン交換含む)及び教育訓練の実施(担当者の操作確認)をすることであった。機器のメンテナンス後に実施した内部精度管理の結果、測定感度が向上し、内部標準物質の面積値のばらつきが減少した。また、担当者の操作は適切であったことも確認された。ヘッドスペース装置ーガスクロマトグラフ間のトランスファーラインは、測定を重ねると汚染され、その内側を通過する測定物質を吸着するおそれがあるため、定期的な交換または洗浄が必要である。

検査機関 No.5 が評価基準を満たさなかった原因は、予備測定後に機器が不調になり、配付試料を空間が多い状態で数時間放置したことによりトリクロロエチレンが揮散したためであった。検査機関の検証では、自らが調製した試料を空間が多い状態で 4 時間放置すると濃度の低下がみられたが、空間が多くない状態では調製 9 日後でも濃度の低下がみられなかった。改善策は、精度管理における揮発性有機化合物の測定の場合には、試料到着時に必要量を分取し、残りの試料についてはガラス瓶に満水密栓し保存するとしており、この改善策は妥当と考えられる。また、当該機関への聞き取り調査により、通常の検査においては検体搬入時に再検査分と合わせて 2 本のバイアルに分注し密閉しており、正しく検査が行われていることを確認した。

検査機関 No.31 が評価基準を満たさなかった原因は特定されなかった。当該機関は自家調製の標準原液を使用していたため、標準原液の調製ミス及び検量線不良が原因と推定された。自家調製標準液及び市販標準原液との比較、他機関間、操作者間の標準液の比較を行ったところ、違いは認められなかった。このことから、自家調製標準原液の濃度及び標準液調製法に問題がないことが確認された。また、検査精度を確認するための内部精度管理の結果は、水道水質検査の妥当性評価ガイドラインの目標を満たした。ただし、検査標準作業書（以下、SOP という）に記載されている試験方法に誤りがあったので訂正を要した。

検査機関 No.35 が評価基準を満たさなかった原因は、標準液の面積値が通常の検査と比較してやや低かったためであった。改善策は、検量線用標準系列を過去に行った検量線の傾きとの比較により管理していくこと、メーカー点検を実施することであり、これらは妥当であった。また、改善策を講じた後に実施した検査精度を確認するための内部精度管理の結果は、水道水質検査の妥当性評価ガイドラインの目標を満たした。

#### 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、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。

##### 1 フッ素における試験の実施状況(図 3(11 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、40 機関中 2 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、40 機関中 6 機関がろ過処理を実施していなかった。

###### (3)標準液の調製

告示法では、フッ素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約 1 か月前に標準液を調製していた。また、無回答が 1 機関あった。

標準原液については、自己調製している検査機関が 40 機関中 1 機関あり、市販標準混合原液を使用している検査機関が 40 機関中 5 機関あった。

###### (4)検量線の作成

告示法では、検量線の濃度範囲の上限は 5 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。

###### (5)空試験の実施

告示法では、空試験を実施することとされている。全参加機関が空試験を実施していた。

##### 2 トリクロロエチレンにおける試験の実施状況(図 4(12 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。38 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

告示法では、標準液の調製は使用の都度調製することとされているが、38 機関中 3 機関が測定開始日の前日までに標準液を調製していた。

標準原液については、自己調製している検査機関が 38 機関中 1 機関あり、市販標準混合原液を使用している検査機関が 38 機関中 6 機関あった。

#### (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、38 機関中 1 機関が上限値を超過した標準液を用いていた。

#### (4) 空試験の実施

告示法では、空試験を実施することとされている。全参加機関が空試験を実施していた。

### V. まとめ

今年度は、フッ素及びトリクロロエチレンについて外部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) フッ素について

40 機関の精度管理結果の統計処理を行ったところ、2 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。いずれもピークの拡大率が不十分であったこと、テーリングの発生による積分範囲の設定が不適切であったことが原因であった。これらを改善するためには、新しいサプレッサーへの交換やフッ素イオンピークの近接にある高濃度なピークにオートスケールされるクロマトグラムの拡大率をフッ素イオンピークの大きさに合うように手動で変更し、ピークの積分範囲を適切に設定する必要がある。

#### (2) トリクロロエチレンについて

38 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、3 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評価基準を満たさなかった。これらの原因としては、配付試料の瓶を空間が多い状態で数時間放置したことによりトリクロロエチレンが揮散したこと、機器の不具合等、標準液の面積値が通常の検査と比較してやや低かったことであった。これらを改善するためには、試料到着時に必要量を分取し、残りの試料についてはガラス瓶に満水密栓し保存すること、機器メンテナンス及び教育訓練の実施、検量線用標準系列を過去の検量線の傾きとの比較により管理していくこと、メーカー点検の実施であった。また、SOP に記載されている試験方法が誤っていた機関があった。この機関は、SOP の改定を行ったうえで、SOP を遵守した適正な検査を実施する必要がある。

表1 解析結果の概要

| 項目                    | フッ素及びその化合物    | トリクロロエチレン                     |
|-----------------------|---------------|-------------------------------|
| 検査機関数                 | 40            | 38                            |
| 棄却検定後の検査機関数           | 40            | 37                            |
| 最大値                   | 0.551 mg/L    | 0.00887 mg/L<br>(0.0113 mg/L) |
| 最小値                   | 0.432 mg/L    | 0.00505 mg/L                  |
| 検査機関内変動係数 最大値         | 3.1 %         | 13.4 %                        |
| 平均値                   | 0.482 mg/L    | 0.00672 mg/L                  |
| 標準偏差                  | 0.025 mg/L    | 0.00074 mg/L                  |
| 検査機関間変動係数             | 5.2 %         | 11.0 %                        |
| 検査機関間中央値              | 0.481 mg/L    | 0.00665 mg/L                  |
| zスコアの±3の範囲            | 0.421 ~ 0.541 | 0.00523 ~ 0.00808             |
| 中央値の±10%<br>又は±20%の範囲 | 0.433 ~ 0.529 | 0.00532 ~ 0.00798             |
| zスコアの範囲               | -2.41 ~ 3.53  | -3.39 ~ 4.67                  |
| 誤差率の範囲(%)             | -10.0 ~ 14.7  | -24.1 ~ 33.3                  |
| 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     | 2             | 3                             |
| 水質基準値                 | 0.8 mg/L      | 0.01 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

フッ素及びその化合物

| 検査機関<br>番号 | 平均値<br>(mg/L) | 標準偏差<br>(mg/L) | 変動係数<br>(%) |
|------------|---------------|----------------|-------------|
| 1          | 0.503         | 0.004          | 0.8         |
| 2          | 0.495         | 0.004          | 0.7         |
| 3          | 0.472         | 0.002          | 0.3         |
| 4          | 0.482         | 0.003          | 0.5         |
| 5          | 0.465         | 0.003          | 0.7         |
| 6          | 0.551         | 0.009          | 1.6         |
| 7          | 0.460         | 0.000          | 0.0         |
| 8          | 0.497         | 0.001          | 0.2         |
| 9          | 0.443         | 0.003          | 0.6         |
| 10         | 0.483         | 0.002          | 0.3         |
| 11         | 0.471         | 0.002          | 0.5         |
| 12         | 0.490         | 0.001          | 0.2         |
| 13         | 0.548         | 0.002          | 0.4         |
| 14         | 0.498         | 0.002          | 0.4         |
| 15         | 0.467         | 0.003          | 0.7         |
| 16         | 0.454         | 0.002          | 0.5         |
| 17         | 0.471         | 0.002          | 0.4         |
| 18         | 0.455         | 0.003          | 0.7         |
| 19         | 0.476         | 0.002          | 0.5         |
| 20         | －             | －              | －           |
| 21         | 0.456         | 0.001          | 0.2         |
| 22         | 0.459         | 0.001          | 0.3         |
| 23         | 0.493         | 0.001          | 0.1         |
| 24         | －             | －              | －           |
| 25         | 0.461         | 0.001          | 0.2         |
| 26         | 0.485         | 0.015          | 3.1         |
| 27         | 0.467         | 0.001          | 0.2         |
| 28         | 0.498         | 0.002          | 0.4         |
| 29         | 0.540         | 0.001          | 0.3         |
| 30         | 0.502         | 0.006          | 1.2         |
| 31         | 0.474         | 0.004          | 0.8         |
| 32         | 0.502         | 0.001          | 0.3         |
| 33         | 0.483         | 0.005          | 1.1         |
| 34         | 0.480         | 0.000          | 0.1         |
| 35         | 0.470         | 0.002          | 0.4         |
| 36         | 0.478         | 0.005          | 1.1         |
| 37         | 0.432         | 0.001          | 0.2         |
| 38         | 0.481         | 0.001          | 0.1         |
| 39         | 0.490         | 0.003          | 0.6         |
| 40         | 0.489         | 0.003          | 0.6         |
| 41         | 0.488         | 0.001          | 0.2         |
| 42         | 0.462         | 0.001          | 0.2         |

※－ は不参加

トリクロロエチレン

| 検査機関<br>番号 | 平均値<br>(mg/L) | 標準偏差<br>(mg/L) | 変動係数<br>(%) |
|------------|---------------|----------------|-------------|
| 1          | 0.00617       | 0.00010        | 1.6         |
| 2          | 0.00590       | 0.00029        | 5.0         |
| 3          | 0.00665       | 0.00022        | 3.3         |
| 4          | 0.00682       | 0.00014        | 2.0         |
| 5          | 0.00505       | 0.00013        | 2.6         |
| 6          | 0.00625       | 0.00010        | 1.5         |
| 7          | 0.00641       | 0.00008        | 1.3         |
| 8          | 0.00719       | 0.00005        | 0.7         |
| 9          | 0.00683       | 0.00003        | 0.5         |
| 10         | 0.00562       | 0.00014        | 2.5         |
| 11         | 0.00654       | 0.00008        | 1.2         |
| 12         | 0.00635       | 0.00011        | 1.7         |
| 13         | 0.00783       | 0.00001        | 0.1         |
| 14         | 0.00643       | 0.00006        | 0.9         |
| 15         | 0.00671       | 0.00006        | 0.9         |
| 16         | －             | －              | －           |
| 17         | 0.00803       | 0.00014        | 1.8         |
| 18         | 0.00663       | 0.00004        | 0.6         |
| 19         | 0.00649       | 0.00026        | 4.0         |
| 20         | 0.00667       | 0.00008        | 1.3         |
| 21         | 0.00736       | 0.00017        | 2.3         |
| 22         | 0.00651       | 0.00006        | 0.9         |
| 23         | 0.00705       | 0.00024        | 3.3         |
| 24         | 0.00657       | 0.00007        | 1.1         |
| 25         | 0.0113        | 0.00151        | 13.4        |
| 26         | 0.00688       | 0.00005        | 0.7         |
| 27         | 0.00652       | 0.00006        | 0.9         |
| 28         | 0.00681       | 0.00010        | 1.4         |
| 29         | －             | －              | －           |
| 30         | 0.00629       | 0.00011        | 1.8         |
| 31         | 0.00887       | 0.00024        | 2.7         |
| 32         | 0.00660       | 0.00048        | 7.3         |
| 33         | －             | －              | －           |
| 34         | 0.00713       | 0.00006        | 0.9         |
| 35         | 0.00817       | 0.00006        | 0.8         |
| 36         | －             | －              | －           |
| 37         | 0.00531       | 0.00014        | 2.6         |
| 38         | 0.00592       | 0.00010        | 1.7         |
| 39         | 0.00670       | 0.00007        | 1.0         |
| 40         | 0.00738       | 0.00007        | 0.9         |
| 41         | 0.00720       | 0.00007        | 1.0         |
| 42         | 0.00690       | 0.00035        | 5.1         |

※－ は不参加

表3 各検査機関のzスコア及び誤差率

フッ素及びその化合物

| 検査機関番号 | zスコア  | 誤差率(%) |
|--------|-------|--------|
| 1      | 1.13  | 4.7    |
| 2      | 0.70  | 2.9    |
| 3      | -0.43 | -1.8   |
| 4      | 0.08  | 0.3    |
| 5      | -0.79 | -3.3   |
| 6      | 3.53  | 14.7   |
| 7      | -1.03 | -4.3   |
| 8      | 0.82  | 3.4    |
| 9      | -1.87 | -7.8   |
| 10     | 0.13  | 0.5    |
| 11     | -0.49 | -2.0   |
| 12     | 0.48  | 2.0    |
| 13     | 3.39  | 14.1   |
| 14     | 0.86  | 3.6    |
| 15     | -0.69 | -2.9   |
| 16     | -1.31 | -5.5   |
| 17     | -0.48 | -2.0   |
| 18     | -1.29 | -5.4   |
| 19     | -0.25 | -1.0   |
| 20     | -     | -      |
| 21     | -1.25 | -5.2   |
| 22     | -1.08 | -4.5   |
| 23     | 0.60  | 2.5    |
| 24     | -     | -      |
| 25     | -0.96 | -4.0   |
| 26     | 0.23  | 1.0    |
| 27     | -0.70 | -2.9   |
| 28     | 0.86  | 3.6    |
| 29     | 2.96  | 12.3   |
| 30     | 1.08  | 4.5    |
| 31     | -0.35 | -1.5   |
| 32     | 1.08  | 4.5    |
| 33     | 0.13  | 0.5    |
| 34     | -0.04 | -0.2   |
| 35     | -0.53 | -2.2   |
| 36     | -0.12 | -0.5   |
| 37     | -2.41 | -10.0  |
| 38     | 0.04  | 0.2    |
| 39     | 0.47  | 2.0    |
| 40     | 0.40  | 1.7    |
| 41     | 0.38  | 1.6    |
| 42     | -0.92 | -3.8   |

※- は不参加

トリクロロエチレン

| 検査機関番号 | zスコア  | 誤差率(%) |
|--------|-------|--------|
| 1      | -1.01 | -7.2   |
| 2      | -1.59 | -11.3  |
| 3      | 0.00  | 0.0    |
| 4      | 0.35  | 2.5    |
| 5      | -3.39 | -24.1  |
| 6      | -0.84 | -6.0   |
| 7      | -0.50 | -3.6   |
| 8      | 1.14  | 8.1    |
| 9      | 0.37  | 2.6    |
| 10     | -2.18 | -15.5  |
| 11     | -0.23 | -1.6   |
| 12     | -0.63 | -4.5   |
| 13     | 2.47  | 17.6   |
| 14     | -0.46 | -3.3   |
| 15     | 0.12  | 0.9    |
| 16     | -     | -      |
| 17     | 2.90  | 20.7   |
| 18     | -0.04 | -0.3   |
| 19     | -0.34 | -2.4   |
| 20     | 0.04  | 0.3    |
| 21     | 1.49  | 10.6   |
| 22     | -0.30 | -2.2   |
| 23     | 0.85  | 6.0    |
| 24     | -0.18 | -1.3   |
| 25     | /     | /      |
| 26     | 0.48  | 3.4    |
| 27     | -0.28 | -2.0   |
| 28     | 0.32  | 2.3    |
| 29     | -     | -      |
| 30     | -0.75 | -5.4   |
| 31     | 4.67  | 33.3   |
| 32     | -0.10 | -0.7   |
| 33     | -     | -      |
| 34     | 1.00  | 7.1    |
| 35     | 3.20  | 22.9   |
| 36     | -     | -      |
| 37     | -2.82 | -20.1  |
| 38     | -1.54 | -11.0  |
| 39     | 0.09  | 0.7    |
| 40     | 1.54  | 11.0   |
| 41     | 1.16  | 8.3    |
| 42     | 0.53  | 3.8    |

※- は不参加

※/ はGrubbs棄却検定により棄却された機関

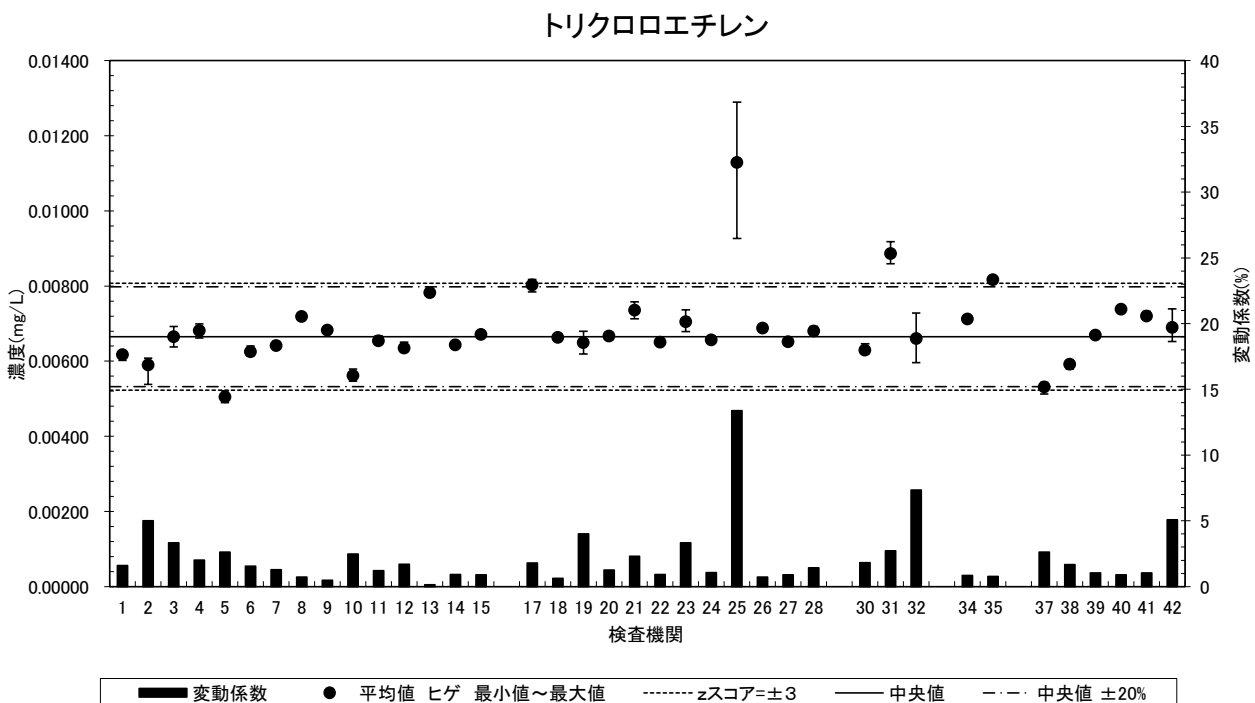
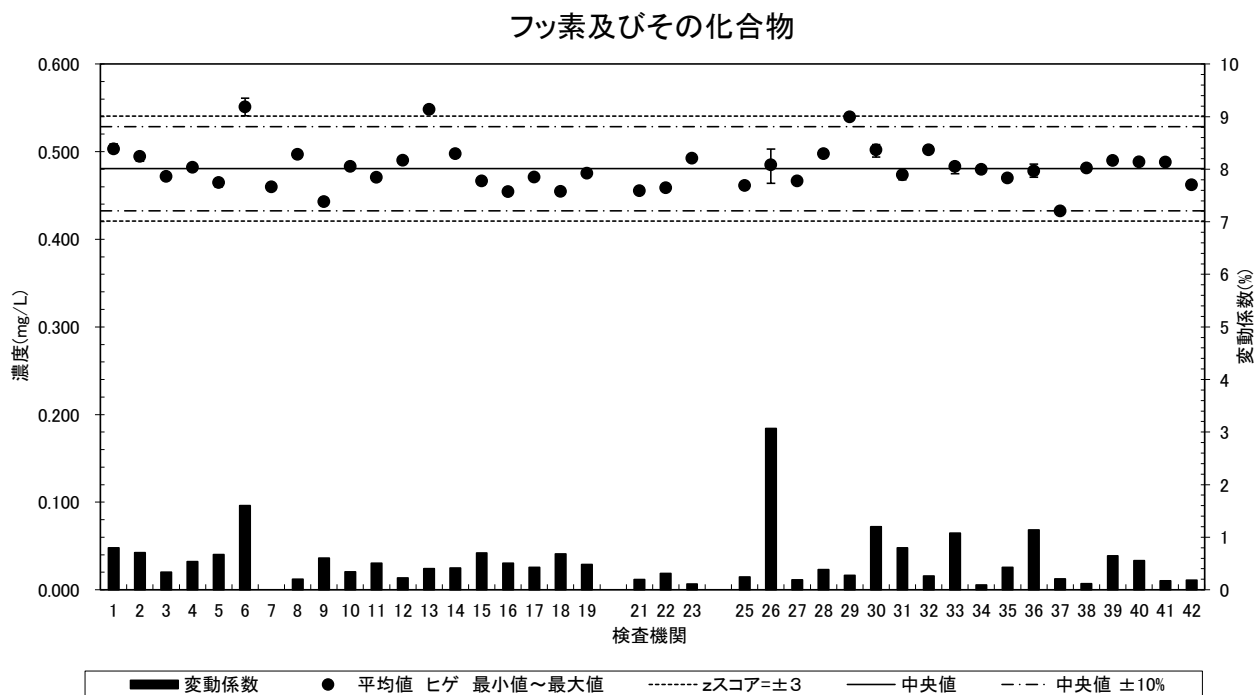


図1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数

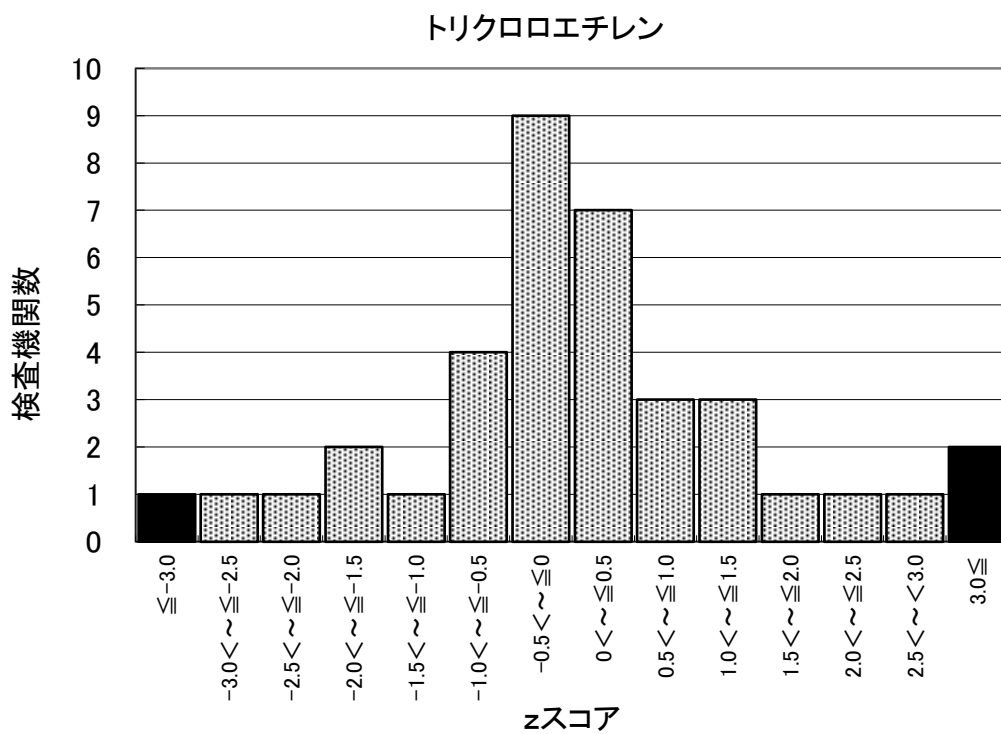
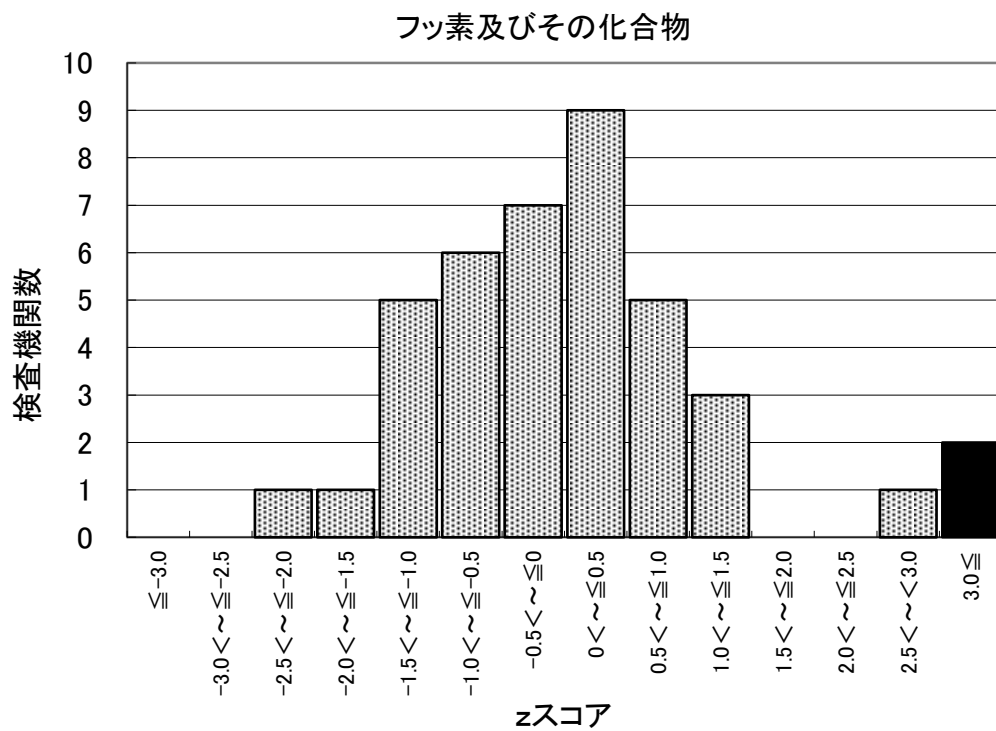


図2 検査機関におけるzスコアの度数分布

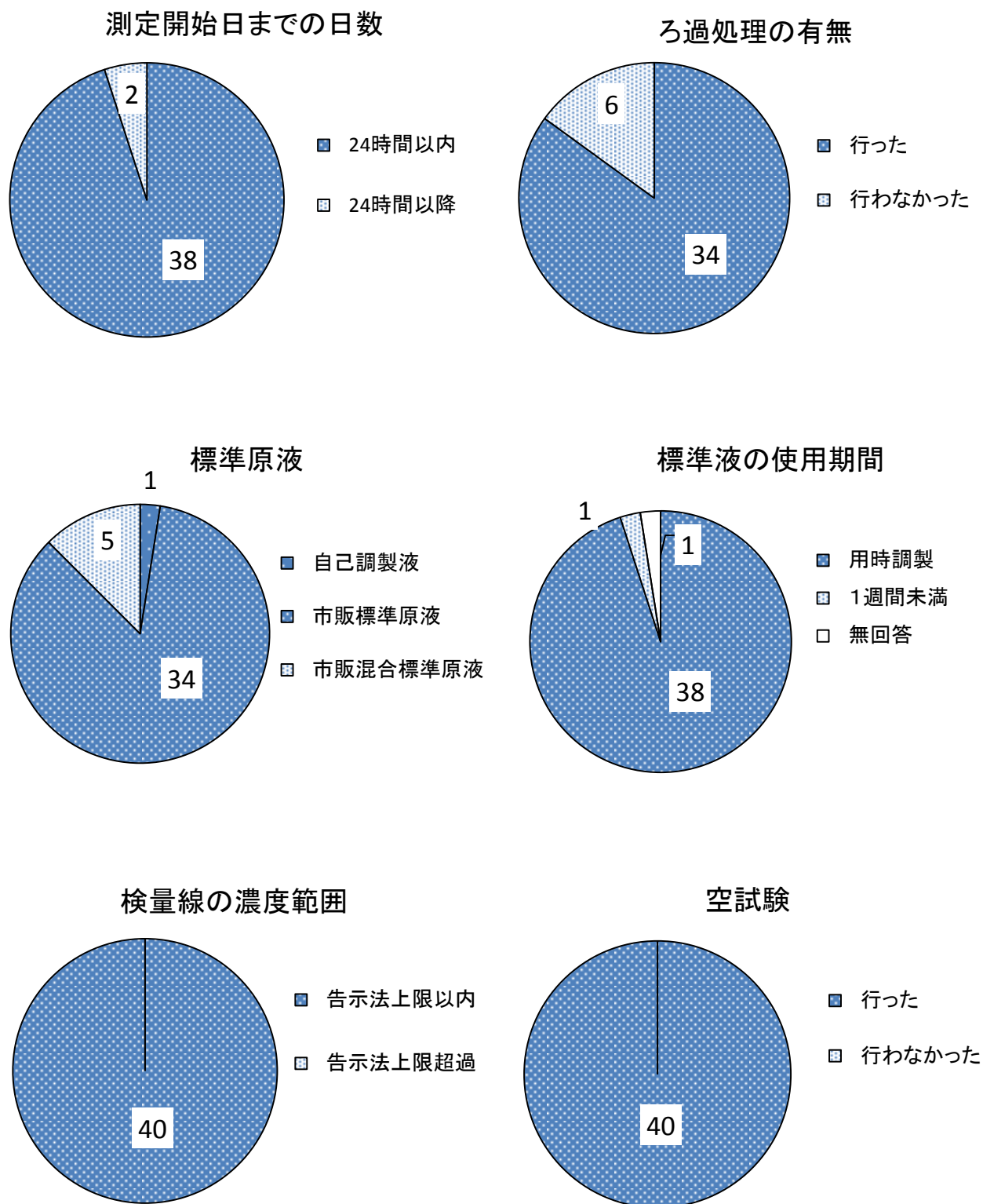


図3 検査機関における告示法に基づく検査の実施状況(フッ素)

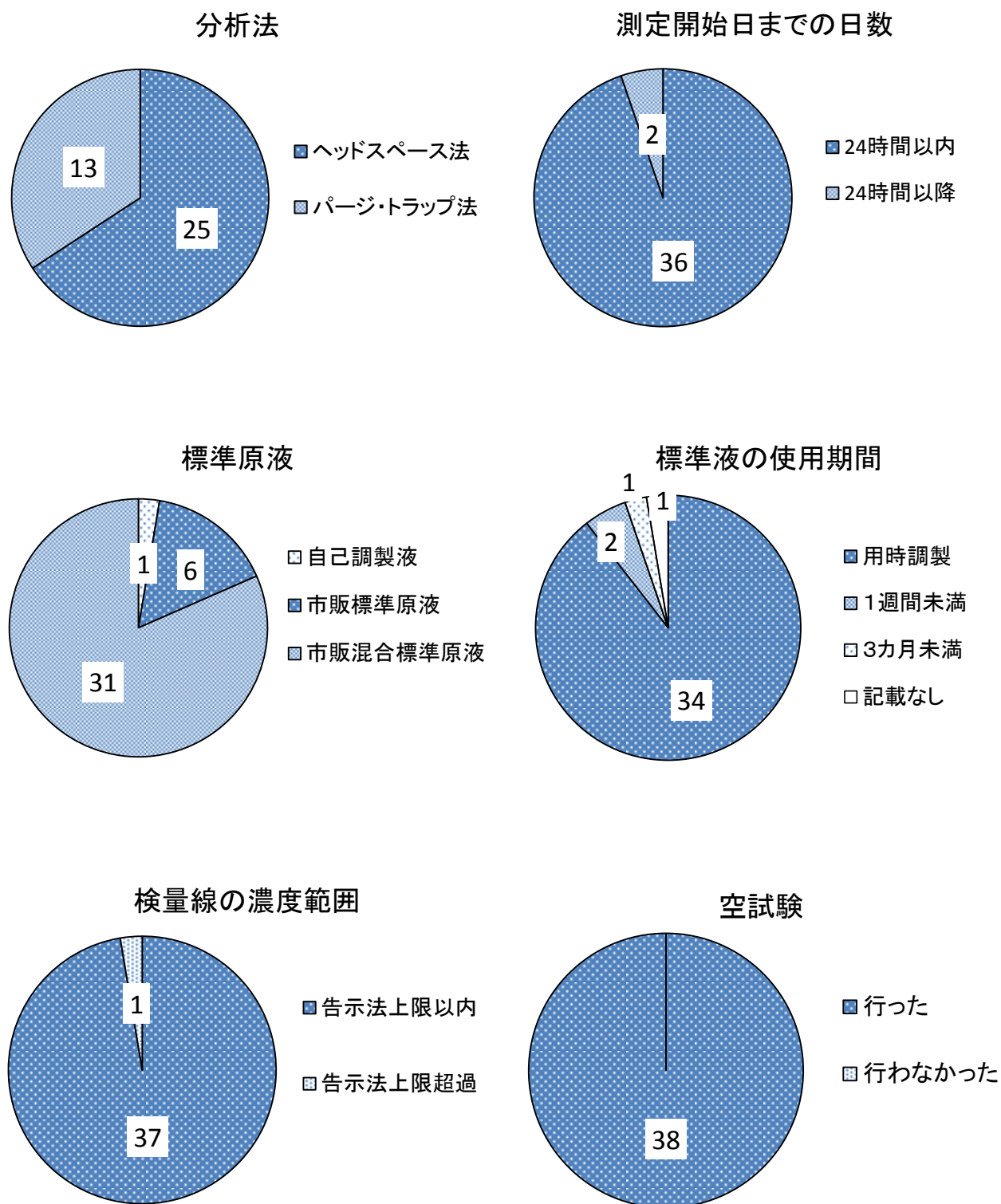


図4 検査機関における告示法に基づく検査の実施状況(トリクロロエチレン)

## 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  
 羽村市水道事業

厚生労働大臣登録検査機関(38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  
 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  
 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  
 前澤工業株式会社  
 株式会社総合水研究所

## ※厚生労働大臣登録番号順

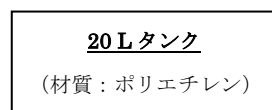
株式会社ウエルシィ  
 東京テクニカル・サービス株式会社  
 芝浦セムテック株式会社  
 株式会社ダイワ  
 株式会社ビー・エム・エル  
 株式会社新環境分析センター  
 東海プラント株式会社  
 株式会社ユーベック  
 株式会社保健科学 東日本  
 株式会社ケイ・エス分析センター  
 株式会社総合環境分析  
 株式会社環境計量センター 山梨検査所  
 株式会社日立産機ドライブ・ソリューションズ  
 日本総合住生活株式会社  
 芙蓉化学工業株式会社  
 株式会社日本分析  
 ヴェオリア・ジェネッツ株式会社  
 株式会社環境技研  
 株式会社イオ

## 製造フローシート

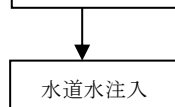
## ○ フッ素

試料製造

&lt;最終目標濃度&gt;



| 項目  | 濃度         |
|-----|------------|
| フッ素 | 約 0.4 mg/L |



水道水 20 L を添加する。

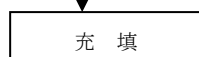
<ブランク水採取：ブランン水の充填前に 2 L を初流カットする。水道水を直接、試料用ポリ瓶に入れる  
(100 mL×2 本) >



1,000 mg/L に調製したフッ素標準液を 7.0 mL 添加



100 回以上攪拌する。



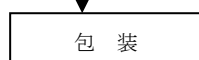
充填容器：ポリ瓶 100 mL、キャップ

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：2 L

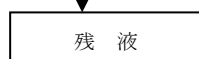
充填本数：100 mL×90 本



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、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。

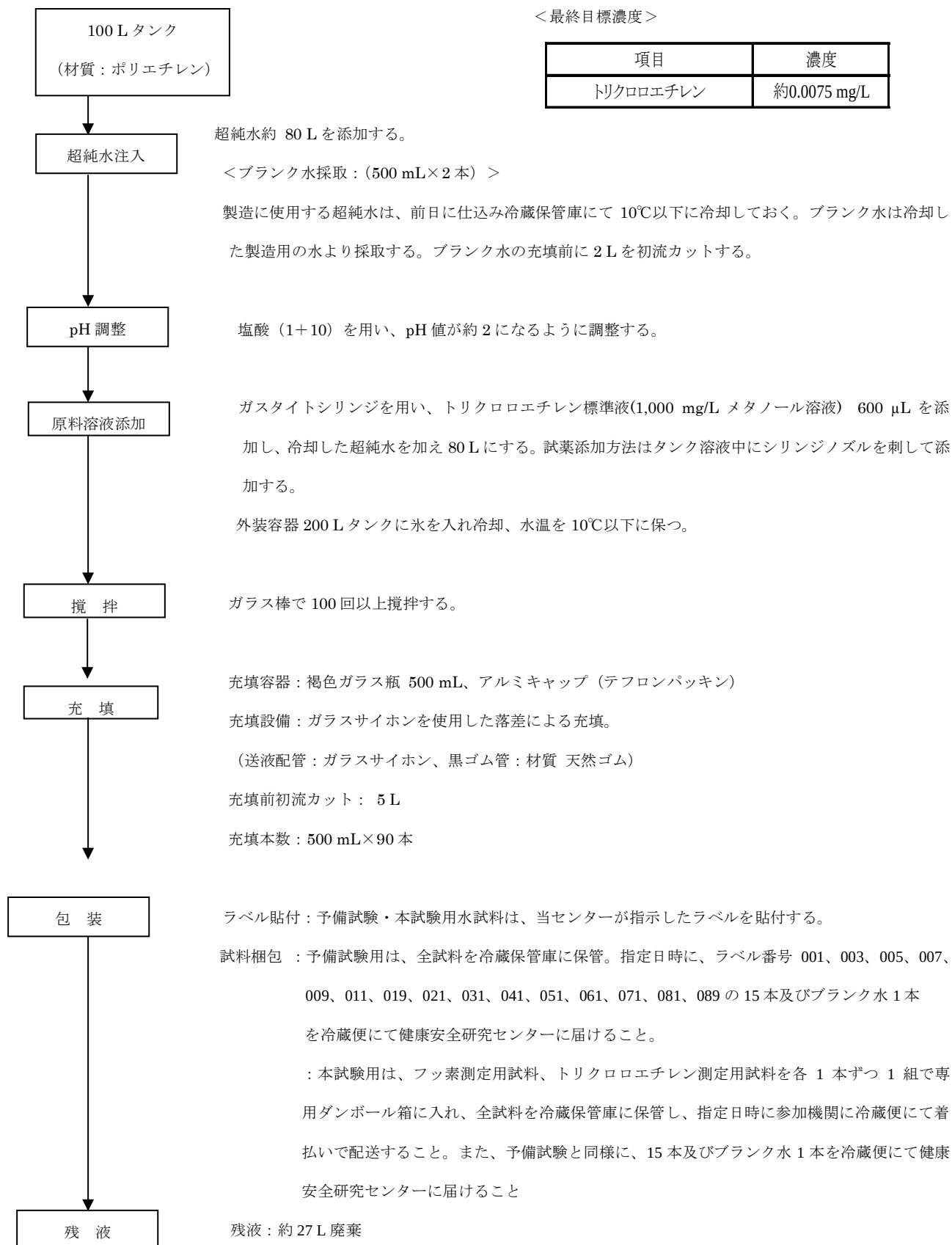
：本試験用は、フッ素測定用試料、トリクロロエチレン測定用試料を各 1 本ずつ 1 組で専用ダンボール箱に入れ、全試料を冷蔵保管庫に保管し、指定日時に参加機関に冷蔵便にて着払いで配送すること。また、予備試験と同様に、15 本及びブランク水 1 本を冷蔵便にて健康安全研究センターに届けること



残液：約 7 L 廃棄

## ○トリクロロエチレン

### 試料製造



<最終目標濃度>

| 項目        | 濃度           |
|-----------|--------------|
| トリクロロエチレン | 約0.0075 mg/L |

## 平成 28 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：フッ素及びその化合物（以下、「フッ素」という。）
- (2) 有機物：トリクロロエチレン

## 3 配付試料の概要

試料着日：平成 28 年 10 月 3 日（月曜日）午前（料金着払い）

| 試料名               | 量                | 個数 | 備考                  |
|-------------------|------------------|----|---------------------|
| 試料 A<br>フッ素       | 100 mL<br>ポリ瓶    | 1  | 水溶液                 |
| 試料 B<br>トリクロロエチレン | 500 mL<br>褐色ガラス瓶 | 1  | 水溶液<br>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<br>フッ素       | 平成 15 年 厚生労働省告示第 261 号[最終改正平成 28 年 3 月 30 日厚生労働省告示第 115 号]、別表 第 13 に定める方法        |
| 試料 B<br>トリクロロエチレン | 平成 15 年 厚生労働省告示第 261 号[最終改正平成 28 年 3 月 30 日厚生労働省告示第 115 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 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 回測定することになります）。

エ 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。

オ 「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分析を行えない場合は、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)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](http://www.tokyo-eiken.go.jp/lb_kankyo/room/suisitu)) から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) 検査実施作業書、操作手順のフローシート等

- ・貴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 28 年 10 月 31 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 フッ素の場合、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。トリクロロエチレンの場合、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、フッ素は 10%、トリクロロエチレンは 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 28 年 12 月 16 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 29 年 3 月 7 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：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：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  $\chi_n$  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

$|z| \leq 2$  満足

$2 < |z| < 3$  疑わしい

$3 \leq |z|$  不満足