

**令和 2 年度**

**水道水質検査精度管理講評会**

**令和 3 年 3 月**

**東京都福祉保健局**

# 目 次

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| <b>I. 精度管理実施の目的</b>         | 1  |
| <b>II. 実施の概要</b>            |    |
| 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  |
| <b>III. 精度管理の解析結果</b>       |    |
| 1 亜硝酸態窒素                    | 2  |
| 2 塩化物イオン                    | 3  |
| 3 クロロホルム                    | 3  |
| <b>IV. 告示法に基づく検査の実施状況</b>   |    |
| 1 亜硝酸態窒素及び塩化物イオン            | 4  |
| 2 クロロホルム                    | 5  |
| <b>V. まとめ</b>               | 5  |
| <b>図表</b>                   |    |
| 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     | 12 |
| 図 3 告示法に基づく検査の実施状況          | 14 |
| <b>資料その他</b>                |    |
| 資料 1 参加検査機関                 | 16 |
| 資料 2 製造フローシート               | 17 |
| 資料 3 令和 2 年度水道水質検査精度管理実施要領  | 19 |
| 資料 4 棄却検定及び z スコアの計算方法      | 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、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（16 ページ）のとおり）

### 2 実施項目

(1) 亜硝酸態窒素及び塩化物イオン

(2) クロロホルム

### 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。

亜硝酸態窒素及び塩化物イオンの配付試料は、水道水にエチレンジアミン溶液（50 mg/mL）を添加して残留塩素を除去した後、亜硝酸性窒素標準原液（1 mg/mL）及び塩化物イオン標準原液（1 mg/mL）を添加して調製し、100 mL のポリエチレン瓶に分注した。クロロホルムの配付試料は、ミネラルウォーターにクロロホルム標準原液（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（17~18 ページ）のとおりである。実施項目の水道水等への添加濃度は、亜硝酸態窒素 0.01 mg/L 及び塩化物イオン 20 mg/L、クロロホルム 0.01 mg/L とした。

当センターにおいて、試料配付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「令和 2 年度水道水質検査精度管理実施要領」（資料 3（19~22 ページ））に基づいて保存し、亜硝酸態窒素及び塩化物イオンは配付後 14 日目まで、クロロホルムは 3 日目まで濃度の経時変化を調べた。その結果、亜硝酸態窒素及び塩化物イオン、クロロホルム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

令和 2 年 9 月 28 日（月）を試料配付日とし、令和 2 年 10 月 23 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、令和 2 年 9 月 28 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「令和2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、最終改正令和2年3月25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間中央値に対する各検査機関内平均値の割合（以下、誤差率という）を計算した。評価基準は以下の①及び②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 亜硝酸態窒素及び塩化物イオンの場合、検査機関の z スコアが  $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が  $\pm 10\%$  以内であること。クロロホルムの場合、検査機関の z スコアが  $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が  $\pm 20\%$  以内であること。
- ② 検査機関内変動係数が、亜硝酸態窒素及び塩化物イオンは  $10\%$  以下、クロロホルムは  $20\%$  以下であること。

## III. 精度管理の解析結果

亜硝酸態窒素及び塩化物イオン、クロロホルム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及び塩化物イオン、クロロホルムの濃度の平均値、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 スコア及び誤差率の値を表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 =  $\pm 3$  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資料4（23 ページ）に示すとおりである。

### 1 亜硝酸態窒素

#### （1）解析結果の概要（表1（7 ページ））

参加検査機関数は36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。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 0.0149 mg/L、最小値は 0.00979 mg/L で、平均値は 0.0119 mg/L、中央値は 0.0119 mg/L であった。各検査機関の z スコアの範囲は-2.82~4.14、誤差率の範囲は-17.5~25.6%であった。また、検査機関内変動係数は最大で 5.0%、検査機関間変動係数は 8.8%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究明及び改善策

Grubbs 棄却検定により 1 機関 (No.25) が棄却され、2 機関 (No.18、No.30) は、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。これらの検査機関から報告された原因究明及び改善策を次に示す。

検査機関 No.25 が Grubbs 棄却検定で棄却された原因は、桁数を誤って転記し、10 倍の値で報告したためであった。改善策は、エクセルのコピー貼り付け機能を使用して誤入力をなくし、最終的な報告値についてもクロスチェックを行うことであった。

検査機関 No.18 が評価基準を満たさなかった原因は、検出ピークのベースラインの引き方について、標準系列と試料で相違が見られたためであった。改善策は、データ解析を行う際には、標準系列と試料の波形処理が同一条件であることを確認するとともに、検出ピークの波形処理が正しく行われていることを確認することであった。

検査機関 No.30 が評価基準を満たさなかった原因は、分析カラムの長時間使用による劣化のため、低濃度標準液 (0.004 mg/L) のピーク感度が低下していたためであった。改善策は、各濃度におけるピーク形状および面積値の確認をさらに徹底し、データに少しでも疑義がある場合は、標準溶液の確認や機器点検等を行い、再点検を実施することであった。

## (3) 解析機関による原因究明及び改善策の精査

検査機関 No.25、No.18 及び No.30 の原因究明及び改善策について精査したところ、妥当であると考えられた。検査機関 No.25 においては、明らかな人為的ミスであるため、チェック体制を見直し、信頼性を確保した検査を実施するよう助言した。検査機関 No.18 及び No.30 については、検量線用標準液のピーク積分を過少に行っていたため、ピークの始点及び終点で正確に積分が行われるよう助言した。

# 2 塩化物イオン

## (1) 解析結果の概要 (表 1 (7 ページ))

参加検査機関は 36 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ところ、最大値は 42.4 mg/L、最小値は 37.6 mg/L で、平均値は 39.6 mg/L、中央値は 39.5 mg/L であった。各機関の z スコアの範囲は-4.45~6.62、誤差率の範囲は-4.9~7.3%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 2.2%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。

# 3 クロロホルム

## (1) 解析結果の概要 (表 1 (7 ページ))

参加検査機関は 34 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ところ、最大値は 0.0101 mg/L、最小値は 0.00661 mg/L で、平均値は 0.00795 mg/L、中央値は 0.00795 mg/L であった。各機関の  $z$  スコアの範囲は -1.97 ~ 3.18、誤差率の範囲は -16.9 ~ 27.3% であった。また、検査機関内変動係数は最大で 8.2%、検査機関間変動係数は 10.8% 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究明及び改善策

1 機関 (No.27) 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。報告された原因究明及び改善策を次に示す。

評価基準を満たさなかった原因は、検量線を作成するための試料と配付試料で内部標準物質の添加方法が異なっていたためであった。改善策は、検量線を作成するための試料も測定試料と同様に自動添加装置を用いて内部標準物質を添加することであった。

(3) 当センターによる原因究明及び改善策の精査

検査機関 No.27 の原因究明及び改善策について精査したところ、不十分であると考えられた。精度管理実施時における検量線を作成するための試料及び配付試料の内部標準物質の面積値の誤差率は 4.2% と低く、添加の違いによる差は小さいと思われた。クロロホルムは非常に揮発しやすいため、標準液調製の際に冷却が不十分であると、クロロホルムが揮発して検量線の傾きが小さくなり、実試料の濃度が高くなることがあるため、注意するよう助言した。

#### 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、水質検査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 亜硝酸態窒素及び塩化物イオン (図 3 (14 ページ))

(1) 検査方法

告示法では、亜硝酸態窒素の検査方法はイオンクロマトグラフ (陰イオン) による一斉分析法のみであるが、塩化物イオンの検査方法はイオンクロマトグラフ (陰イオン) による一斉分析法及び滴定法が規定されている。亜硝酸態窒素及び塩化物イオンについて、全機関がイオンクロマトグラフを用いて検査を行っていたが、3 機関が別装置で個別に検査を行っていた。

(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、36 機関中 1 機関で 2 週間を超過して試験をしていた。

(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、亜硝酸態窒素及び塩化物イオンを個別に検査していた 1 機関において、亜硝酸態窒素を検査する際にろ過を実施していなかった。

(4) 標準液の調製

標準原液は、亜硝酸態窒素について 36 機関中 1 機関が自己調製標準原液を、30 機関が単一成分の市販標準原液を、5 機関が市販混合標準原液を使用していた。塩化物イオンについては、36

機関中 31 機関が単一成分の市販標準原液を、5 機関が市販混合標準原液を使用していた。

#### (5) 検量線の作成

告示法では、検量線の濃度範囲の上限は、亜硝酸態窒素で 0.4 mg/L、塩化物イオンで 200 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。36 機関中 1 機関で、亜硝酸態窒素の検量線の上限が 0.4 mg/L を超過していた。また、亜硝酸態窒素及び塩化物イオンの検量線にブランク値を用いている機関が 36 機関中 1 機関あった。

#### (6) 空試験

告示法では、空試験を行うこととしているが、全参加機関で実施していた。

### 2 クロロホルム (図 3 (15 ページ))

#### (1) 検査方法

告示法では、クロロホルム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ー質量分析計による一斉分析法（以下、PT-GC/MS 法という）及びヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法（以下、HS-GC/MS 法という）が規定されている。34 機関中 15 機関が PT-GC/MS 法で、19 機関が HS-GC/MS 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、24 時間以内に試験することとしている。34 機関中 5 機関が 24 時間を超えて試験を開始していた。

#### (3) 標準液の調製

標準原液は、全参加機関が市販混合標準原液を使用していた。

また、標準液の調製について、告示法では使用の都度調製することとしているが、34 機関中 2 機関が試験操作開始日より前に、1 機関が試験操作開始日より後に調製していた。

#### (4) 検量線の作成

告示法では、検量線の濃度範囲の上限は 0.1 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。全参加検査機関が告示法通りであった。ただし、報告書の測定詳細において、4 機関で単位の記入間違いがあった。また、検量線にブランク値を用いている機関が 34 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、全参加検査機関が空試験を実施していた。

## V. まとめ

今年度は、亜硝酸態窒素及び塩化物イオン、クロロホルムについて外部精度管理を実施した。

また、各項目の報告値の評価は、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) 亜硝酸態窒素及び塩化物イオンについて

36 機関の精度管理結果の統計処理を行ったところ、亜硝酸態窒素について、1 機関が Grubbs の棄却検定で棄却され、2 機関は 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。

この原因として、桁数の誤記入、標準系列と試料における検出ピークのベースラインの引き方の相違及び分析カラムの長時間使用による劣化が挙げられた。これらの改善策は、エクセルのコピー貼り付け機能を使用して誤入力をなくし、最終的な報告値についてもクロスチェックを行うこと、データ解析を行う際には、標準系列と試料の波形処理が同一条件であることを確認するとともに、検出ピークの波形処理が正しく行われていることを確認すること及び低濃度（0.004 mg/L）におけるピーク形状および面積値の確認をさらに徹底し、データに少しでも疑義がある場合は、標準溶液の確認や機器点検等を行い、再点検を実施することであった。

塩化物イオンについては、全参加機関で評価基準を満たしていた。

## （２）クロロホルムについて

34 機関の精度管理結果の統計処理を行ったところ、1 機関で  $z$  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。

この原因として、検量線を作成するための試料と配付試料で内部標準物質の添加方法の相違が挙げられた。改善策は、検量線を作成するための試料も測定試料と同様に自動添加装置を用いて内部標準物質を添加することであった。ただし、原因究明及び改善策として不十分であると考えられたため、標準液調製の際の注意点等を助言した。



表 1 解析結果の概要

| 項目                    | 亜硝酸態窒素           | 塩化物イオン       | クロロホルム            |
|-----------------------|------------------|--------------|-------------------|
| 検査機関数                 | 36               | 36           | 34                |
| 棄却検定後の検査機関数           | 35               | 36           | 34                |
| 最大値                   | (0.126 mg/L)     | 42.4 mg/L    | 0.0101 mg/L       |
|                       | 0.0149 mg/L      |              |                   |
| 最小値                   | 0.00979 mg/L     | 37.6 mg/L    | 0.00661 mg/L      |
| 検査機関内変動係数 最大値         | 5.0 %            | 4.8 %        | 8.2 %             |
| 検査機関間平均値              | 0.0119 mg/L      | 39.6 mg/L    | 0.00795 mg/L      |
| 検査機関間標準偏差             | 0.0010 mg/L      | 0.9 mg/L     | 0.00086 mg/L      |
| 検査機関間変動係数             | 8.8 %            | 2.2 %        | 10.8 %            |
| 検査機関間中央値              | 0.0119 mg/L      | 39.5 mg/L    | 0.00795 mg/L      |
| z スコアの±3 の範囲          | 0.00966 ～ 0.0141 | 38.2 ～ 40.8  | 0.00590 ～ 0.0100  |
| 中央値の±10%又は±20%の範囲     | 0.0107 ～ 0.0130  | 35.6 ～ 43.5  | 0.00636 ～ 0.00954 |
| z スコアの範囲              | -2.82 ～ 4.14     | -4.45 ～ 6.62 | -1.97 ～ 3.18      |
| 誤差率の範囲 (%)            | -17.5 ～ 25.6     | -4.9 ～ 7.3   | -16.9 ～ 27.3      |
| Grubbs棄却検定で棄却された検査機関数 | 1                | 0            | 0                 |
| 評価基準を満たさなかった検査機関数     | 2                | 0            | 1                 |
| 水質基準値                 | 0.04 mg/L        | 200 mg/L     | 0.06 mg/L         |

( ) : Grubbsの棄却検定前の値

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

| 亜硝酸態窒素   |               |                    |                 | 塩化物イオン   |               |                    |                 | クロロホルム   |               |                    |                 |
|----------|---------------|--------------------|-----------------|----------|---------------|--------------------|-----------------|----------|---------------|--------------------|-----------------|
| 機関<br>番号 | 平均値<br>(mg/L) | 標準<br>偏差<br>(mg/L) | 変動<br>係数<br>(%) | 機関<br>番号 | 平均値<br>(mg/L) | 標準<br>偏差<br>(mg/L) | 変動<br>係数<br>(%) | 機関<br>番号 | 平均値<br>(mg/L) | 標準<br>偏差<br>(mg/L) | 変動<br>係数<br>(%) |
| 1        | 0.0110        | 0.0002             | 1.8             | 1        | 39.8          | 0.055              | 0.1             | 1        | 0.00799       | 0.0002             | 2.0             |
| 2        | 0.0124        | 0.0002             | 1.7             | 2        | 37.6          | 0.228              | 0.6             | 2        | 0.00793       | 0.0003             | 3.9             |
| 3        | 0.00979       | 0.0002             | 1.9             | 3        | 39.2          | 0.746              | 1.9             | 3        | 0.00800       | 0.0001             | 0.7             |
| 4        | 0.0125        | 0.0002             | 1.7             | 4        | 38.7          | 0.055              | 0.1             | 4        | 0.00946       | 0.0002             | 1.8             |
| 5        | 0.0115        | 0.0001             | 1.1             | 5        | 39.8          | 0.045              | 0.1             | 5        | 0.00798       | 0.0000             | 0.4             |
| 6        | 0.0119        | 0.0002             | 1.3             | 6        | 39.8          | 0.071              | 0.2             | 6        | 0.00767       | 0.0001             | 1.8             |
| 7        | 0.0125        | 0.0001             | 0.9             | 7        | 39.1          | 0.000              | 0.0             | 7        | 0.00695       | 0.0001             | 0.8             |
| 8        | 0.0116        | 0.0001             | 1.2             | 8        | 40.5          | 0.207              | 0.5             | 8        | 0.00827       | 0.0000             | 0.5             |
| 9        | 0.0122        | 0.0003             | 2.2             | 9        | 40.4          | 0.209              | 0.5             | 9        | 0.00805       | 0.0000             | 0.3             |
| 10       | 0.0130        | 0.0002             | 1.4             | 10       | 39.6          | 0.122              | 0.3             | 10       | 0.00807       | 0.0001             | 1.3             |
| 11       | 0.0119        | 0.0001             | 0.8             | 11       | 41.6          | 0.055              | 0.1             | 11       | 0.00899       | 0.0000             | 0.5             |
| 12       | 0.0107        | 0.0000             | 0.4             | 12       | 39.4          | 0.100              | 0.3             | 12       | 0.00687       | 0.0000             | 0.4             |
| 13       | 0.0119        | 0.0001             | 1.1             | 13       | 39.4          | 0.055              | 0.1             | 13       | 0.00919       | 0.0002             | 2.0             |
| 14       | 0.0123        | 0.0002             | 1.9             | 14       | 42.4          | 0.130              | 0.3             | 14       | 0.00716       | 0.0002             | 3.4             |
| 15       | 0.0121        | 0.0001             | 0.6             | 15       | 40.2          | 0.055              | 0.1             | 15       | -             | -                  | -               |
| 16       | 0.0123        | 0.0002             | 1.6             | 16       | 39.5          | 0.045              | 0.1             | 16       | 0.00728       | 0.0001             | 0.9             |
| 17       | 0.0116        | 0.0002             | 1.6             | 17       | 39.6          | 0.000              | 0.0             | 17       | 0.00748       | 0.0001             | 0.7             |
| 18       | 0.0143        | 0.0002             | 1.4             | 18       | 39.0          | 0.179              | 0.5             | 18       | 0.00789       | 0.0002             | 2.4             |
| 19       | 0.0105        | 0.0003             | 3.1             | 19       | 40.4          | 0.084              | 0.2             | 19       | 0.00846       | 0.0002             | 2.3             |
| 20       | 0.0107        | 0.0003             | 2.4             | 20       | 39.5          | 0.167              | 0.4             | 20       | 0.00678       | 0.0001             | 1.0             |
| 21       | 0.0129        | 0.0002             | 1.3             | 21       | 38.7          | 1.862              | 4.8             | 21       | 0.00804       | 0.0000             | 0.5             |
| 22       | 0.0119        | 0.0002             | 1.4             | 22       | 40.0          | 0.089              | 0.2             | 22       | 0.00742       | 0.0001             | 0.8             |
| 23       | 0.0136        | 0.0003             | 1.9             | 23       | 39.4          | 0.104              | 0.3             | 23       | 0.00804       | 0.0001             | 1.3             |
| 24       | 0.0126        | 0.0001             | 0.9             | 24       | 38.1          | 0.456              | 1.2             | 24       | 0.00777       | 0.0001             | 1.6             |
| 25       | 0.126         | 0.0009             | 0.7             | 25       | 39.5          | 0.100              | 0.3             | 25       | 0.00756       | 0.0001             | 1.0             |
| 26       | 0.0116        | 0.0001             | 1.0             | 26       | 39.2          | 0.152              | 0.4             | 26       | 0.00670       | 0.0001             | 1.1             |
| 27       | 0.0108        | 0.0001             | 0.5             | 27       | 39.7          | 0.084              | 0.2             | 27       | 0.0101        | 0.0001             | 1.4             |
| 28       | 0.0117        | 0.0001             | 1.1             | 28       | 39.2          | 0.084              | 0.2             | 28       | 0.00776       | 0.0004             | 4.7             |
| 29       | 0.0121        | 0.0001             | 0.6             | 29       | 39.3          | 0.055              | 0.1             | 29       | 0.00844       | 0.0002             | 2.8             |
| 30       | 0.0149        | 0.0007             | 5.0             | 30       | 38.4          | 0.148              | 0.4             | 30       | 0.00837       | 0.0001             | 1.5             |
| 31       | 0.0113        | 0.0000             | 0.4             | 31       | 39.9          | 0.000              | 0.0             | 31       | 0.00730       | 0.0001             | 1.4             |
| 32       | 0.0116        | 0.0002             | 1.9             | 32       | 39.6          | 0.130              | 0.3             | 32       | 0.00661       | 0.0004             | 6.7             |
| 33       | 0.0118        | 0.0000             | 0.4             | 33       | 39.3          | 0.055              | 0.1             | 33       | -             | -                  | -               |
| 34       | 0.0118        | 0.0002             | 1.6             | 34       | 39.7          | 0.100              | 0.3             | 34       | 0.00830       | 0.0001             | 0.9             |
| 35       | 0.0105        | 0.0001             | 1.0             | 35       | 39.5          | 0.164              | 0.4             | 35       | 0.00999       | 0.0008             | 8.2             |
| 36       | 0.0110        | 0.0001             | 1.1             | 36       | 39.1          | 0.084              | 0.2             | 36       | 0.00735       | 0.0001             | 1.5             |

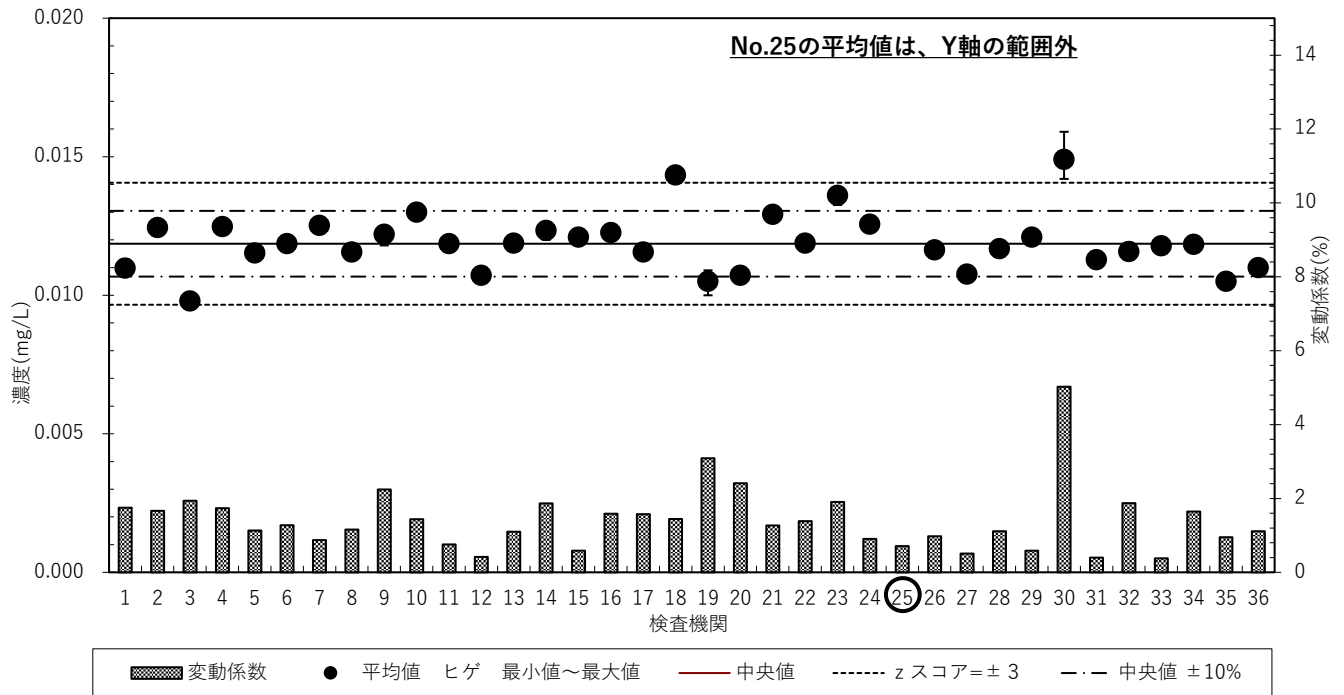
※－ は不参加

表3 各検査機関のzスコア及び誤差率

| 亜硝酸態窒素   |       |            | 塩化物イオン   |       |            | クロロホルム   |       |            |
|----------|-------|------------|----------|-------|------------|----------|-------|------------|
| 機関<br>番号 | zスコア  | 誤差率<br>(%) | 機関<br>番号 | zスコア  | 誤差率<br>(%) | 機関<br>番号 | zスコア  | 誤差率<br>(%) |
| 1        | -1.20 | -7.4       | 1        | 0.58  | 0.6        | 1        | 0.06  | 0.5        |
| 2        | 0.79  | 4.9        | 2        | -4.45 | -4.9       | 2        | -0.04 | -0.3       |
| 3        | -2.82 | -17.5      | 3        | -0.67 | -0.7       | 3        | 0.07  | 0.6        |
| 4        | 0.84  | 5.2        | 4        | -1.78 | -1.9       | 4        | 2.21  | 19.0       |
| 5        | -0.46 | -2.9       | 5        | 0.71  | 0.8        | 5        | 0.04  | 0.3        |
| 6        | 0.00  | 0.0        | 6        | 0.67  | 0.7        | 6        | -0.41 | -3.6       |
| 7        | 0.90  | 5.6        | 7        | -0.95 | -1.0       | 7        | -1.46 | -12.6      |
| 8        | -0.41 | -2.5       | 8        | 2.38  | 2.6        | 8        | 0.46  | 4.0        |
| 9        | 0.46  | 2.9        | 9        | 2.11  | 2.3        | 9        | 0.14  | 1.2        |
| 10       | 1.55  | 9.6        | 10       | 0.21  | 0.2        | 10       | 0.18  | 1.5        |
| 11       | 0.00  | 0.0        | 11       | 4.73  | 5.2        | 11       | 1.51  | 13.0       |
| 12       | -1.55 | -9.6       | 12       | -0.25 | -0.3       | 12       | -1.59 | -13.6      |
| 13       | 0.03  | 0.2        | 13       | -0.35 | -0.4       | 13       | 1.82  | 15.6       |
| 14       | 0.65  | 4.0        | 14       | 6.62  | 7.3        | 14       | -1.16 | -10.0      |
| 15       | 0.33  | 2.0        | 15       | 1.68  | 1.8        | 15       | -     | -          |
| 16       | 0.55  | 3.4        | 16       | -0.07 | -0.1       | 16       | -0.98 | -8.4       |
| 17       | -0.41 | -2.5       | 17       | 0.21  | 0.2        | 17       | -0.70 | -6.0       |
| 18       | 3.38  | 20.9       | 18       | -1.13 | -1.2       | 18       | -0.10 | -0.8       |
| 19       | -1.85 | -11.5      | 19       | 2.10  | 2.3        | 19       | 0.74  | 6.4        |
| 20       | -1.55 | -9.6       | 20       | 0.07  | 0.1        | 20       | -1.72 | -14.8      |
| 21       | 1.44  | 8.9        | 21       | -1.91 | -2.1       | 21       | 0.13  | 1.1        |
| 22       | 0.03  | 0.2        | 22       | 1.22  | 1.3        | 22       | -0.79 | -6.8       |
| 23       | 2.38  | 14.7       | 23       | -0.20 | -0.2       | 23       | 0.13  | 1.1        |
| 24       | 0.95  | 5.9        | 24       | -3.16 | -3.5       | 24       | -0.27 | -2.3       |
| 25       | 156   | 966        | 25       | -0.02 | 0.0        | 25       | -0.58 | -5.0       |
| 26       | -0.30 | -1.9       | 26       | -0.62 | -0.7       | 26       | -1.83 | -15.8      |
| 27       | -1.50 | -9.3       | 27       | 0.39  | 0.4        | 27       | 3.18  | 27.3       |
| 28       | -0.25 | -1.5       | 28       | -0.67 | -0.7       | 28       | -0.29 | -2.5       |
| 29       | 0.33  | 2.0        | 29       | -0.39 | -0.4       | 29       | 0.71  | 6.1        |
| 30       | 4.14  | 25.6       | 30       | -2.51 | -2.8       | 30       | 0.61  | 5.3        |
| 31       | -0.79 | -4.9       | 31       | 0.90  | 1.0        | 31       | -0.95 | -8.2       |
| 32       | -0.38 | -2.4       | 32       | 0.25  | 0.3        | 32       | -1.97 | -16.9      |
| 33       | -0.11 | -0.7       | 33       | -0.58 | -0.6       | 33       | -     | -          |
| 34       | -0.03 | -0.2       | 34       | 0.44  | 0.5        | 34       | 0.50  | 4.3        |
| 35       | -1.85 | -11.5      | 35       | 0.02  | 0.0        | 35       | 2.98  | 25.6       |
| 36       | -1.17 | -7.3       | 36       | -0.90 | -1.0       | 36       | -0.88 | -7.6       |

※－ は不参加

### 亜硝酸態窒素



### 塩化物イオン

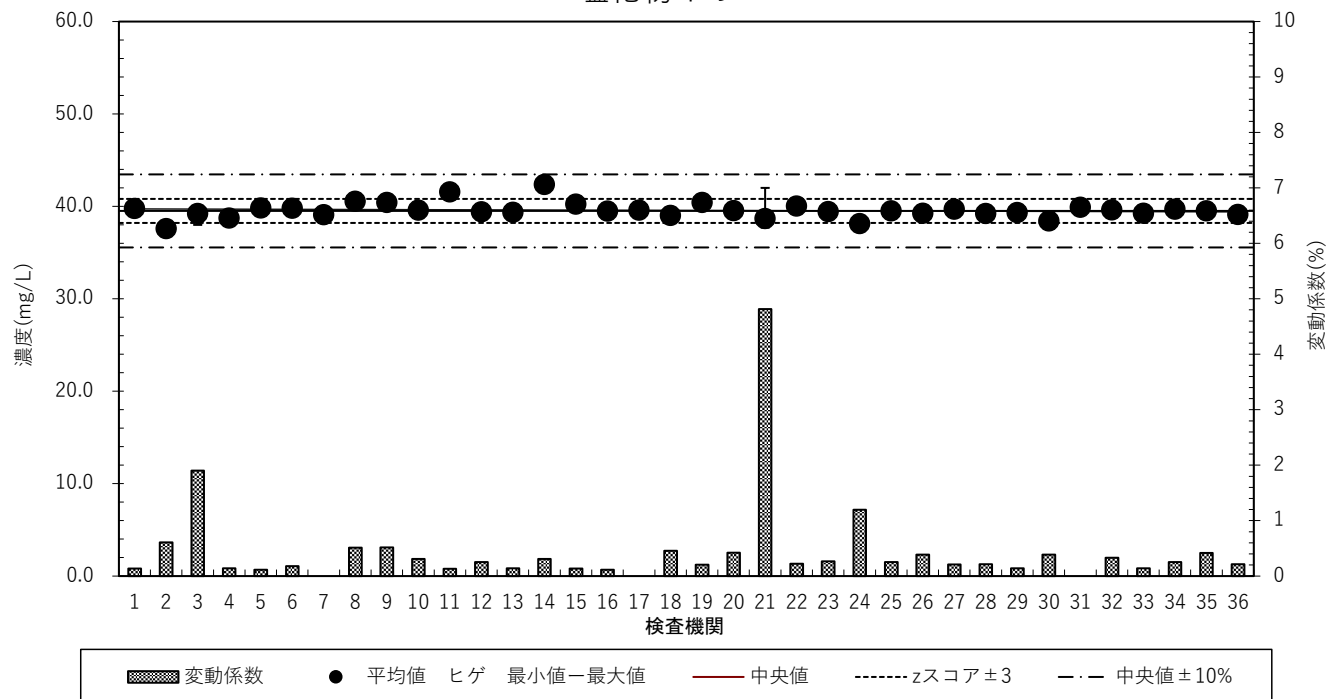


図1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数  
(亜硝酸態窒素及び塩化物イオン)

# クロロホルム

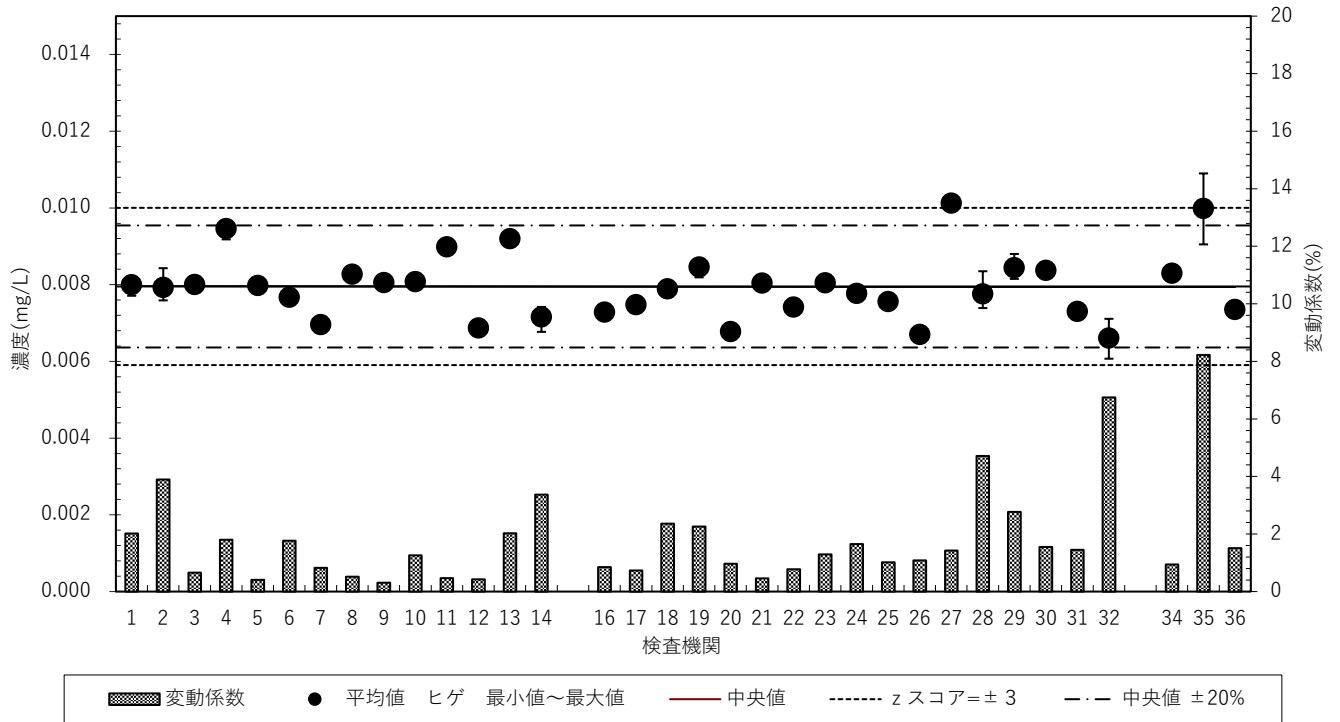


図1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数  
(クロロホルム)

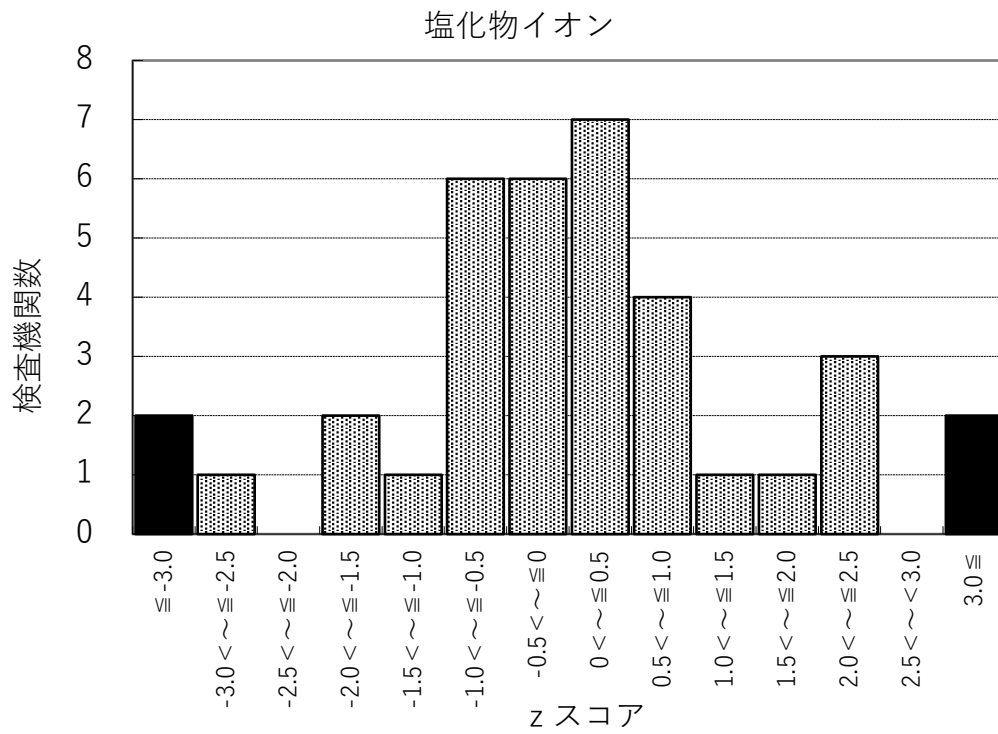
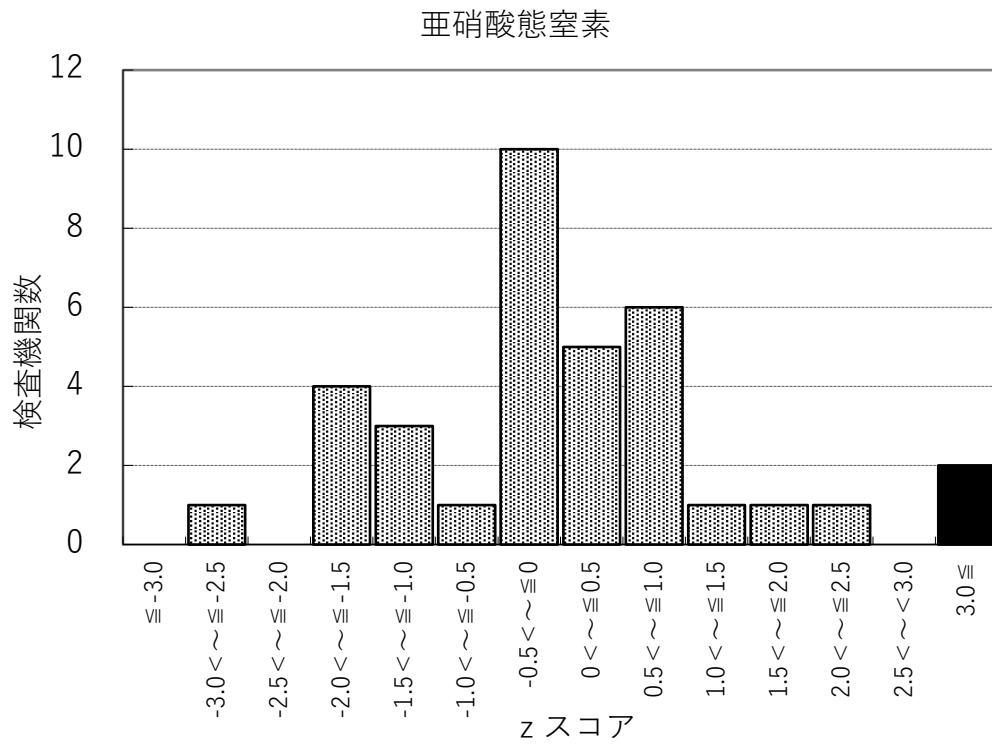


図2 検査機関における z スコアの度数分布  
(亜硝酸態窒素及び塩化物イオン)

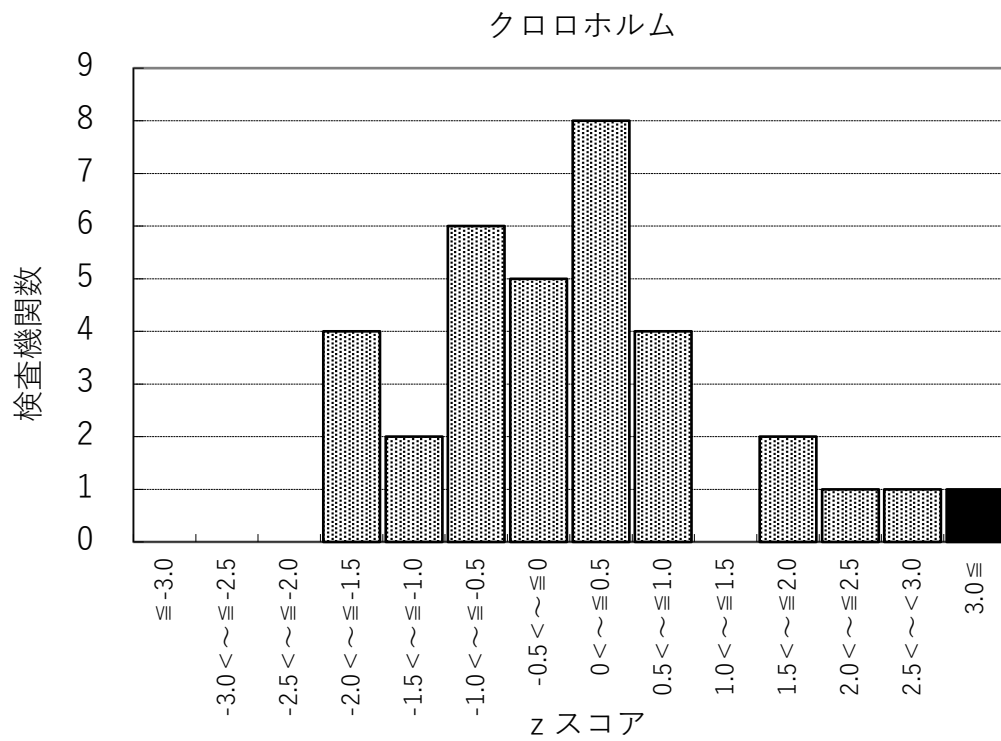


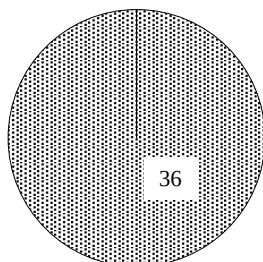
図2 検査機関における z スコアの度数分布  
(クロロホルム)

### 【検査方法】

亜硝酸態窒素：イオンクロマトグラフによる一斉分析法

塩化物イオン：イオンクロマトグラフによる一斉分析法  
：滴定法

塩化物イオン

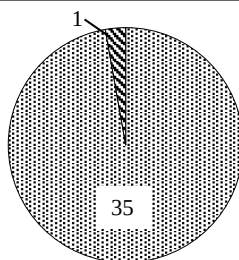


■ イオンクロマトグラフ (陰イオン) による一斉分析法 ■ 滴定法

### 【試験開始までの日数】

<亜硝酸態窒素及び塩化物イオン>  
速やかに試験できない場合、  
2週間以内に試験する。

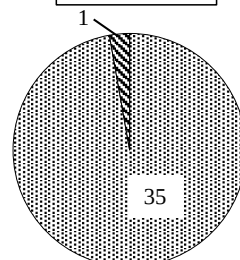
亜硝酸態窒素及び塩化物イオン



■ 2週間以内 ■ 2週間超過

### 【ろ過処理】

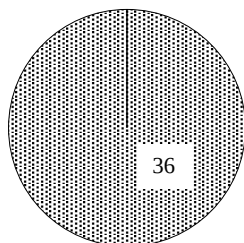
亜硝酸態窒素



■ 有り ■ 無し

### 【ろ過処理】

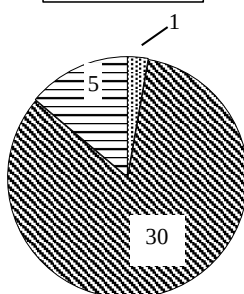
塩化物イオン



■ 有り ■ 無し

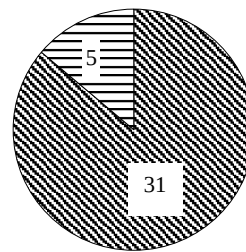
### 【標準原液】

亜硝酸態窒素



■ 自己調製標準原液 ■ 市販標準原液  
■ 市販混合標準原液

塩化物イオン

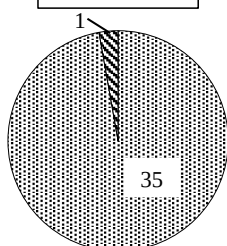


■ 自己調製標準原液 ■ 市販標準原液  
■ 市販混合標準原液

### 【検量線の作成】

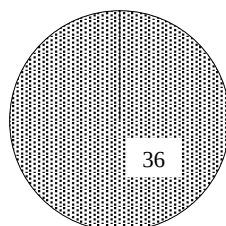
標準液を段階的に2575に4個以上採り、濃度範囲は告示法で示した上限を超過してはならない。

亜硝酸態窒素



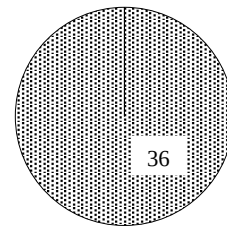
■ 告示法通り ■ 検量線範囲の上限超過

塩化物イオン



■ 告示法通り

亜硝酸態窒素及び塩化物イオン



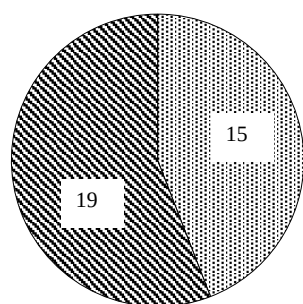
■ 実施 ■ 未実施

36機関中1機関で、亜硝酸態窒素及び塩化物イオンの検量線にブランクを含む。

図3 告示法に基づく検査の実施状況（亜硝酸態窒素及び塩化物イオン）



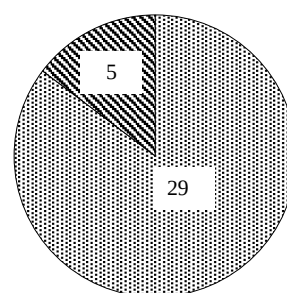
### 【検査方法】



ページ・トラップ-GC/MS法  
 ヘッドスペース-GC/MS法

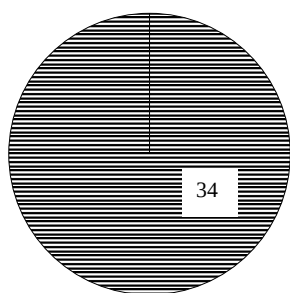
### 【試験開始までの日数】

速やかに試験できない場合、24時間以内に試験する。



24時間以内    24時間超過

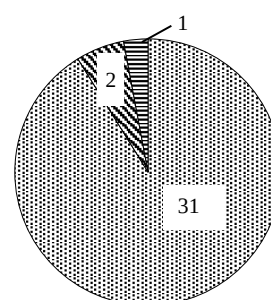
### 【標準原液】



自己調製標準原液    市販標準原液  
 市販混合標準原液

### 【標準液調製】

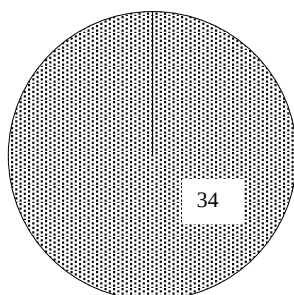
使用の都度、調製すること。



使用の都度調製    試験開始前に調製  
 試験開始後に調製

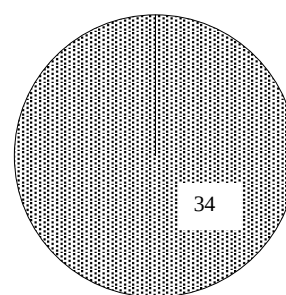
### 【検量線の作成】

標準液を段階的にメスフラスコに4個以上採り、濃度範囲は告示法で示した上限を超過してはならない。



告示法通り

### 【空試験】



実施    未実施

34機関中2機関で、検量線にブランクを含む。

図3 告示法に基づく検査の実施状況（クロロホルム）

## 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）

※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

株式会社那須環境技術センター

内藤環境管理株式会社

株式会社総合水研究所

株式会社江東微生物研究所

東京テクニカル・サービス株式会社

中外テクノス株式会社

アクアス株式会社

環境未来株式会社

株式会社新環境分析センター

株式会社科学技術開発センター

東海プラント株式会社

一般財団法人東京顕微鏡院

株式会社ユーベック

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

日本総合住生活株式会社

株式会社東洋検査センター

株式会社日本分析

一般財団法人日本食品分析センター

株式会社環境技研

ユーロフィン日本環境株式会社

株式会社イオ

藤吉工業株式会社

株式会社ショウエイ

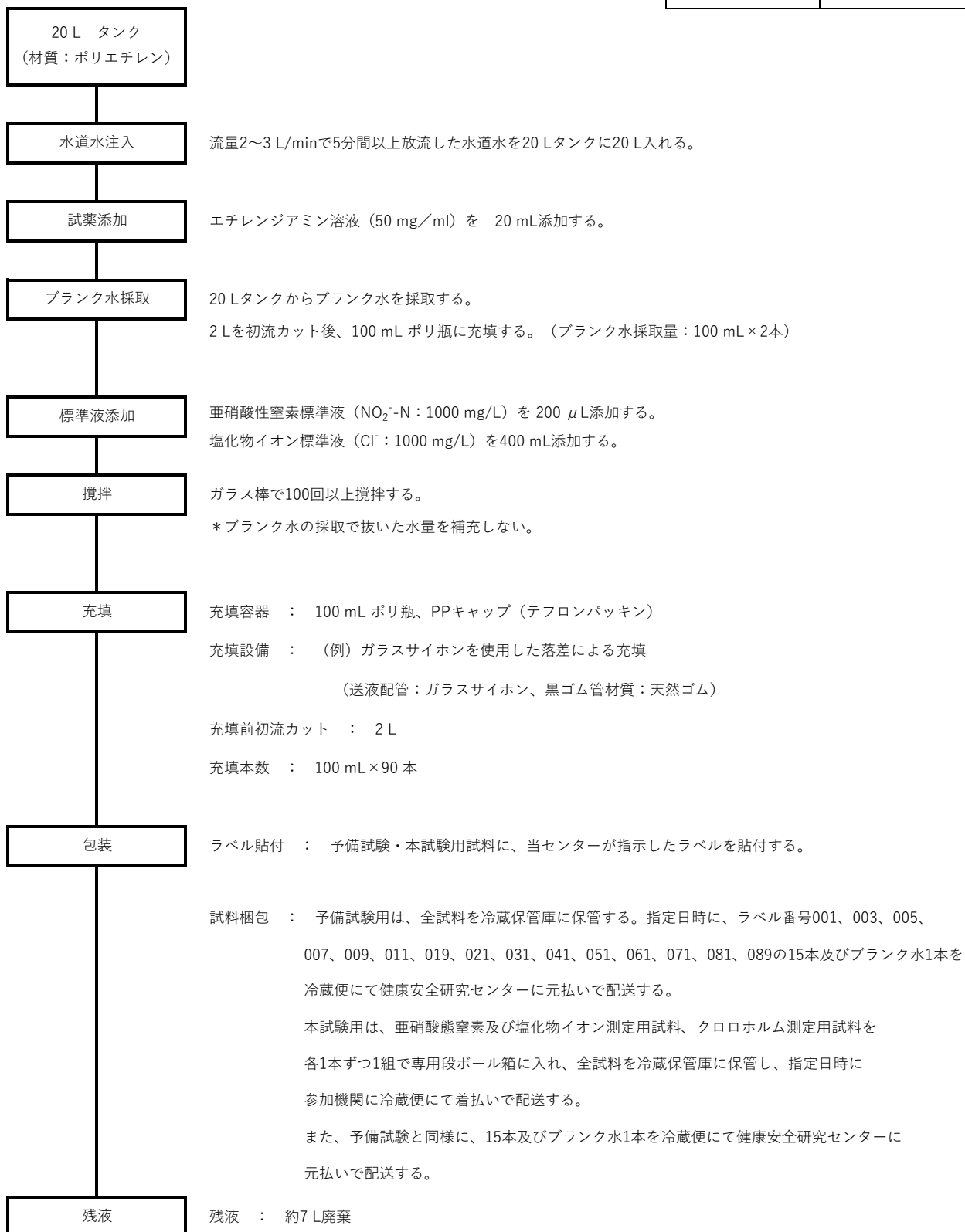
株式会社山梨県環境科学検査センター

ヒロエンジニアリング株式会社

## 製造フローシート

## ○ 亜硝酸態窒素及び塩化物イオン

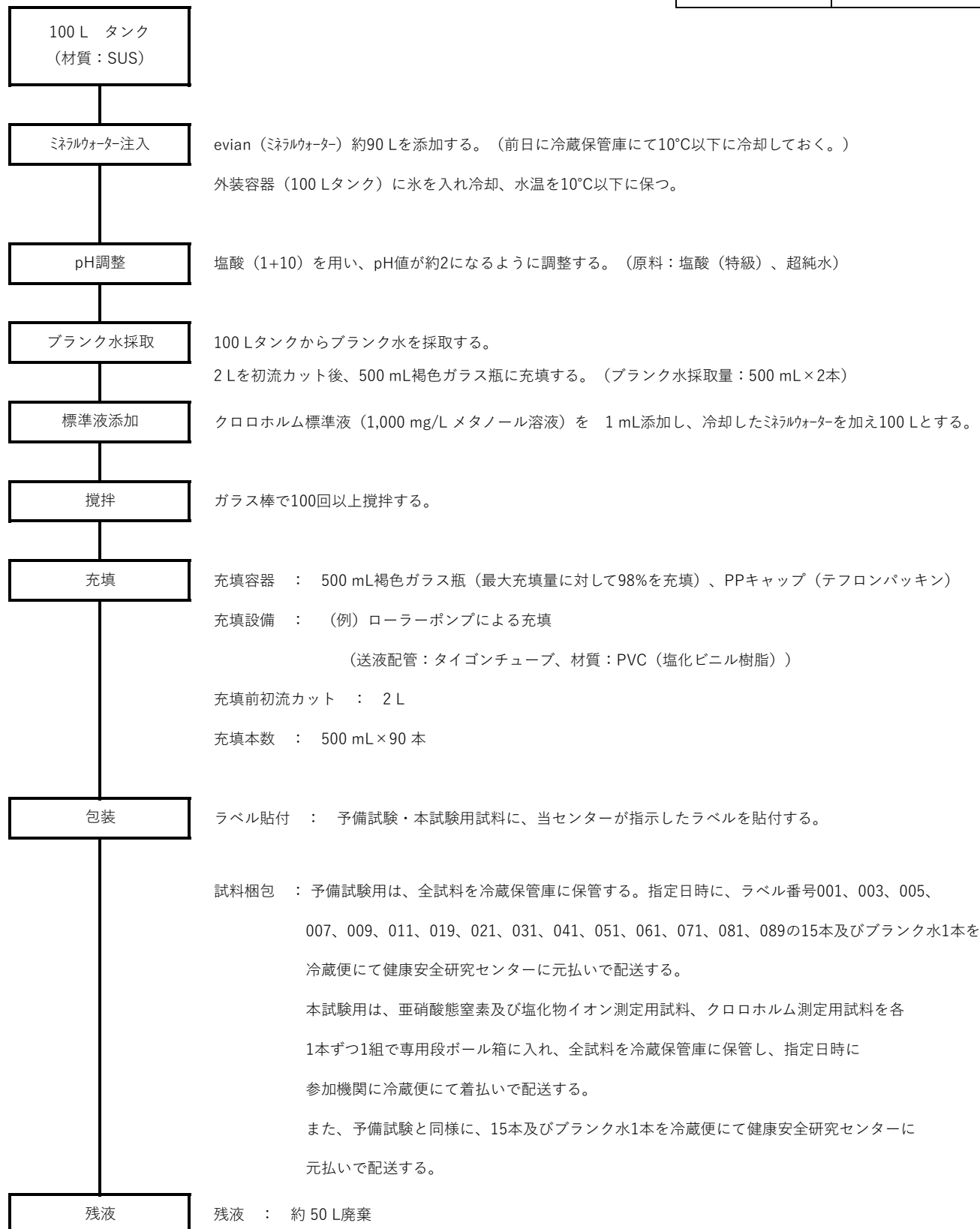
| 項目     | 添加濃度      |
|--------|-----------|
| 亜硝酸態窒素 | 0.01 mg/L |
| 塩化物イオン | 20 mg/L   |



## 製造フローシート

## ○ クロロホルム

| 項目     | 添加濃度      |
|--------|-----------|
| クロロホルム | 0.01 mg/L |



## 令和 2 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、得られた検査結果より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：亜硝酸態窒素及び塩化物イオン
- (2) 有機物：クロロホルム

### 3 配付試料の概要

試料着日：令和 2 年 9 月 28 日（月曜日）午前（料金着払い）

| 試料名                    | 容量               | 個数 | 備考                                                     |
|------------------------|------------------|----|--------------------------------------------------------|
| 試料 A<br>亜硝酸態窒素及び塩化物イオン | 100 mL<br>ガラス瓶   | 1  | 水溶液<br>エチレンジアミン溶液添加済み                                  |
| 試料 B<br>クロロホルム         | 500 mL<br>褐色ガラス瓶 | 1  | 水溶液<br>塩酸添加済み<br>アスコルビン酸ナトリウムを<br>添加する <u>必要はありません</u> |

**\*片方のみ参加の場合も、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（以下、「告示法」という。）で実施してください。

| 試料名                        | 検査方法                                                                                           |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 試料 A<br>亜硝酸態窒素<br>及び塩化物イオン | 平成 15 年 厚生労働省告示第 261 号[最終改正令和 2 年 3 月 25 日厚生労働省告示第 95 号]：別表第 13 に定める方法、又は別表第 21 に定める方法（塩化物イオン） |
| 試料 B<br>クロロホルム             | 平成 15 年 厚生労働省告示第 261 号[最終改正令和 2 年 3 月 25 日厚生労働省告示第 95 号]：別表第 14 に定める方法、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、11 問合せ先の【分析に関する問合せ先】までご連絡ください。

ウ 分析は配付した試料から 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 告示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の備考欄に記入してください。

また、添加試薬に関する情報は、3 配付試料の概要の備考欄に記載してあります。

## 5 精度管理報告書等の提出

検査機関は、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。提出方法は、（1）及び（5）は E-mail、（1）～（4）は郵送（返信用封筒は、試料配付時に同封します）にて、9 各報告書の提出先宛に送付してください。

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](http://www.tokyo-eiken.go.jp/lb_kankyo/room/suisitu)) から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-水質検査精度管理報告書（例：1-水質検査精度管理報告書）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

令和2年10月23日（金曜日）必着

## 8 評価方法

### (1) 算出データ

- zスコア
- 誤差率：  $\left( \frac{\text{検査機関内平均値}}{\text{検査機関間中央値}} - 1 \right) \times 100$
- 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、以下のア及びイの基準により評価します。

ア 亜硝酸態窒素及び塩化物イオンの場合、検査機関のzスコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が $\pm 10\%$ 以内であること。クロロホルムの場合、検査機関のzスコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が $\pm 20\%$ 以内であること。

イ 検査機関内変動係数が、亜硝酸態窒素及び塩化物イオンは10%以下、クロロホルムは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：令和2年12月11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、中間報告書を11月中～下旬に郵送し、最終報告書を精度管理講評会の際にお渡しします。なお、精度管理講評会に不参加の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  
水質検査精度管理担当

〒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

令和3年3月4日（木曜日） 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  
水質検査精度管理担当

TEL 03-3363-3231（内線：6674）

### 【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  
水質検査精度管理担当

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の棄却検定で行った。

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  $\alpha$  % で棄却することができる。

### (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 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, 2000

#### 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