

# 令和 6 年度 東京都水道水質検査精度管理 実施結果に関する講評

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

# 内容

- ◆ 実施概要
- ◆ 解析方法
- ◆ 配付試料の均質性及び経時変化
- ◆ 臭素酸

解析結果の概要

評価基準を満たさなかった機関の原因究明及び改善策

告示法に基づく検査の実施状況

まとめ

- ◆ トリクロロエチレン

解析結果の概要

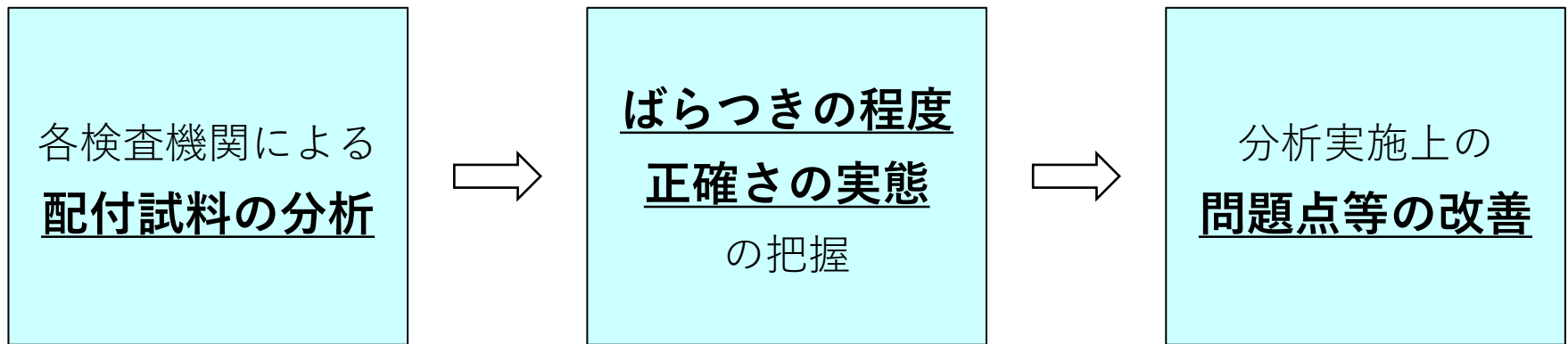
告示法に基づく検査の実施状況

まとめ

# 实施概要

# 精度管理の目的

## 検査機関における水質検査の信頼性向上



## ◆ 参加検査機関数：31 機関

水道事業体：4 機関

厚生労働大臣登録検査機関：27機関

## ◆ 実施項目

無機物：臭素酸

有機物：トリクロロエチレン

## ◆ 実施時期

試料測定開始日：令和6年10月1日(火)

報告書提出期限：令和6年10月25日(金)

## ◆ 配付試料

### ○ 臭素酸

水道水に臭素酸イオン標準液 ( $\text{BrO}_3^-$  : 2000 mg/L) を添加して調製し、100 mLのポリエチレン容器に分注

### ○ トリクロロエチレン

pH値が約2となるように塩酸 (1+10) を添加した超純水にトリクロロエチレン標準原液 (1000 mg/L) を添加して調製し、500 mLの褐色ガラス容器に分注

| 項目        | 添加濃度(mg/L) | 基準値(mg/L) |
|-----------|------------|-----------|
| 臭素酸       | 約0.003     | 0.01      |
| トリクロロエチレン | 約0.006     | 0.01      |

## ◆ 実施方法

### <試料の保存及び分析>

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)に従って、精度管理用試料から5回の測定を行う

### 【検査方法】

#### ○ 臭素酸

別表第18：イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法

別表第18の2：液体クロマトグラフィー質量分析法

#### ○ トリクロロエチレン

別表第14：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

別表第15：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

## ◆ 精度管理報告書等の提出内容

報告書及び測定の詳細

分析結果を得るための情報（チャート、検量線等）

検査標準作業書又は操作手順のフローシート等

検査機関情報

# 解析方法

# 統計解析について

## ◆ 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

## ◆ 統計解析方法

各検査機関における 5 回分の報告値の平均値を使用

○ 外れ値の検出・当該データを棄却

…Grubbsの棄却検定

○ 検査精度の評価

… zスコア及び誤差率

… 各検査機関内の変動係数

# Grubbsの棄却検定

データの中に他の値とかけ離れている値があり、  
その異常値を棄却してもよいか統計学的に吟味する方法

疑わしい値が $x$ であるとき、

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

平均値 : 全検査機関報告値の平均値

標準偏差 : 全検査機関報告値の標準偏差

$T_n$ の値が棄却限界値以上のとき、 $x$ は危険率(有意水準)  $\alpha$  %で  
棄却することができる

- 棄却限界値は、個体数と危険率に依存
- 危険率は、1%水準に設定

〔 藤森利美著  
分析技術者のための統計的方法 第2版 〕

# zスコア

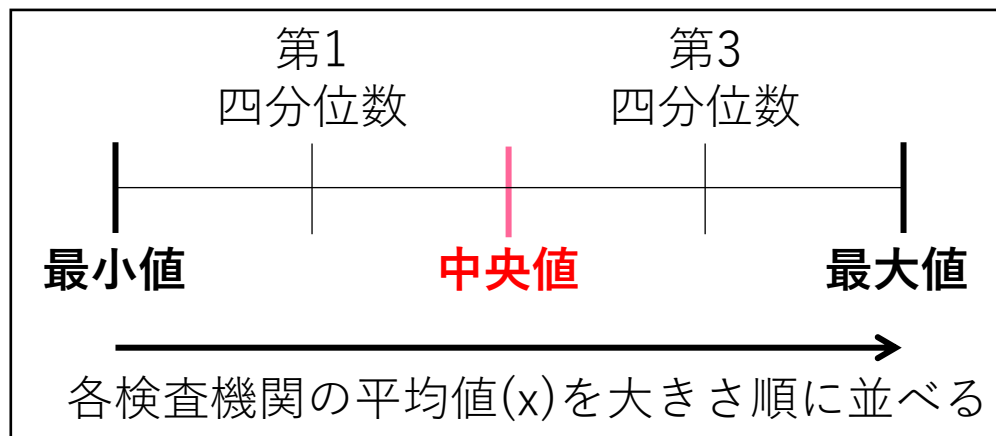
分析技能を評価する手法の一つであり、各測定値が全体の分布の中でどのような位置にあるかを相対的に示したものの

$$z = (x - X) / s$$

x：各検査機関の報告値の平均値（検査期間内平均値）

X：Grubbsの棄却検定による棄却後のデータの中央値（検査機関間中央値）

s：（データの第3四分位数-データの第1四分位数）× 0.7413



藤井賢三著

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

# 変動係数

標準偏差を平均値で割った値  
平均値に対するデータと  
ばらつきの関係を相対的に  
評価する際に用いる数値

$$\text{C.V.}(\%) = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$$

C.V.：変動係数

$\sigma$ ：各検査機関の報告値の標準偏差

$\bar{x}$ ：各検査機関の報告値の平均値

# 誤差率

検査機関内平均値と  
検査機関間中央値との比率

$$\text{誤差率}(\%) = \left( \frac{\bar{X}}{\bar{x}} - 1 \right) \times 100$$

$\bar{x}$ ：各検査機関の報告値の平均値

$\bar{X}$ ：Grubbsの棄却検定による  
棄却後のデータの中央値

# 評価基準

実施項目において、以下のいずれかの評価基準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る

## ○ 臭素酸の場合

1. 検査機関の $z$ スコアが $|z| < 3$ 、  
もしくは中央値との誤差率が $\pm 10\%$ 以内であること
2. 検査機関内変動係数が $10\%$ 以下であること

## ○ トリクロロエチレンの場合

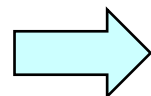
1. 検査機関の $z$ スコアが $|z| < 3$ 、  
もしくは中央値との誤差率が $\pm 20\%$ 以内であること
2. 検査機関内変動係数が $20\%$ 以下であること

# 配付試料の 均質性及び経時変化

# 配付試料の均質性

90本調製した配付試料から、10本抜き取り、 $n=2$ で測定

| 試料      | 臭素酸<br>(mg/L) | トリクロロエチレン<br>(mg/L) |
|---------|---------------|---------------------|
| 1       | 0.00332       | 0.00463             |
| 2       | 0.00327       | 0.00469             |
| 3       | 0.00330       | 0.00479             |
| 4       | 0.00330       | 0.00471             |
| 5       | 0.00322       | 0.00473             |
| 6       | 0.00336       | 0.00473             |
| 7       | 0.00331       | 0.00465             |
| 8       | 0.00331       | 0.00464             |
| 9       | 0.00331       | 0.00467             |
| 10      | 0.00338       | 0.00468             |
| 平均値     | 0.00331       | 0.00469             |
| 標準偏差    | 0.00004       | 0.00005             |
| 変動係数(%) | 1.21          | 1.07                |



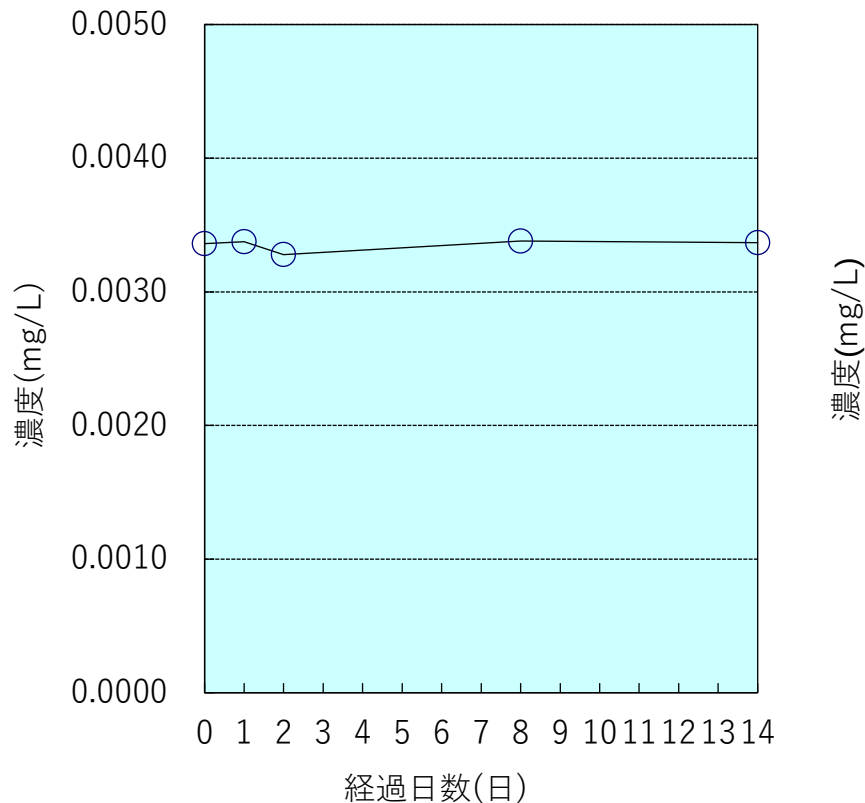
均質であることを確認

# 配付試料の経時変化

## 臭素酸

【告示法の期限】 **2週間以内**

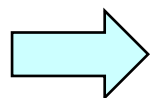
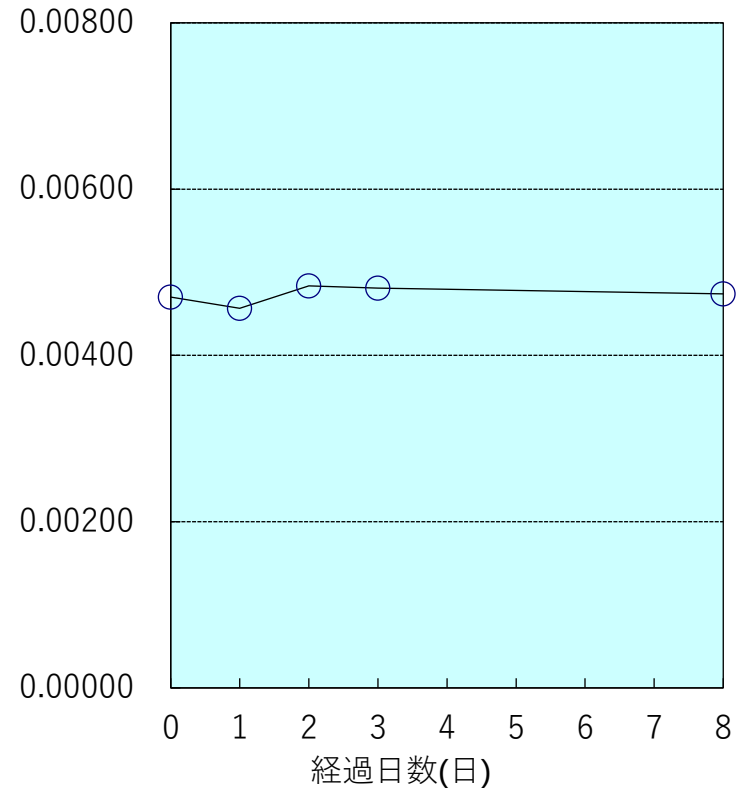
0、1、2、8、14日目にn=5で測定



## トリクロロエチレン

【告示法の期限】 **24時間以内**

0、1、2、3、8日目にn=5で測定



時間経過による濃度変化はないことを確認

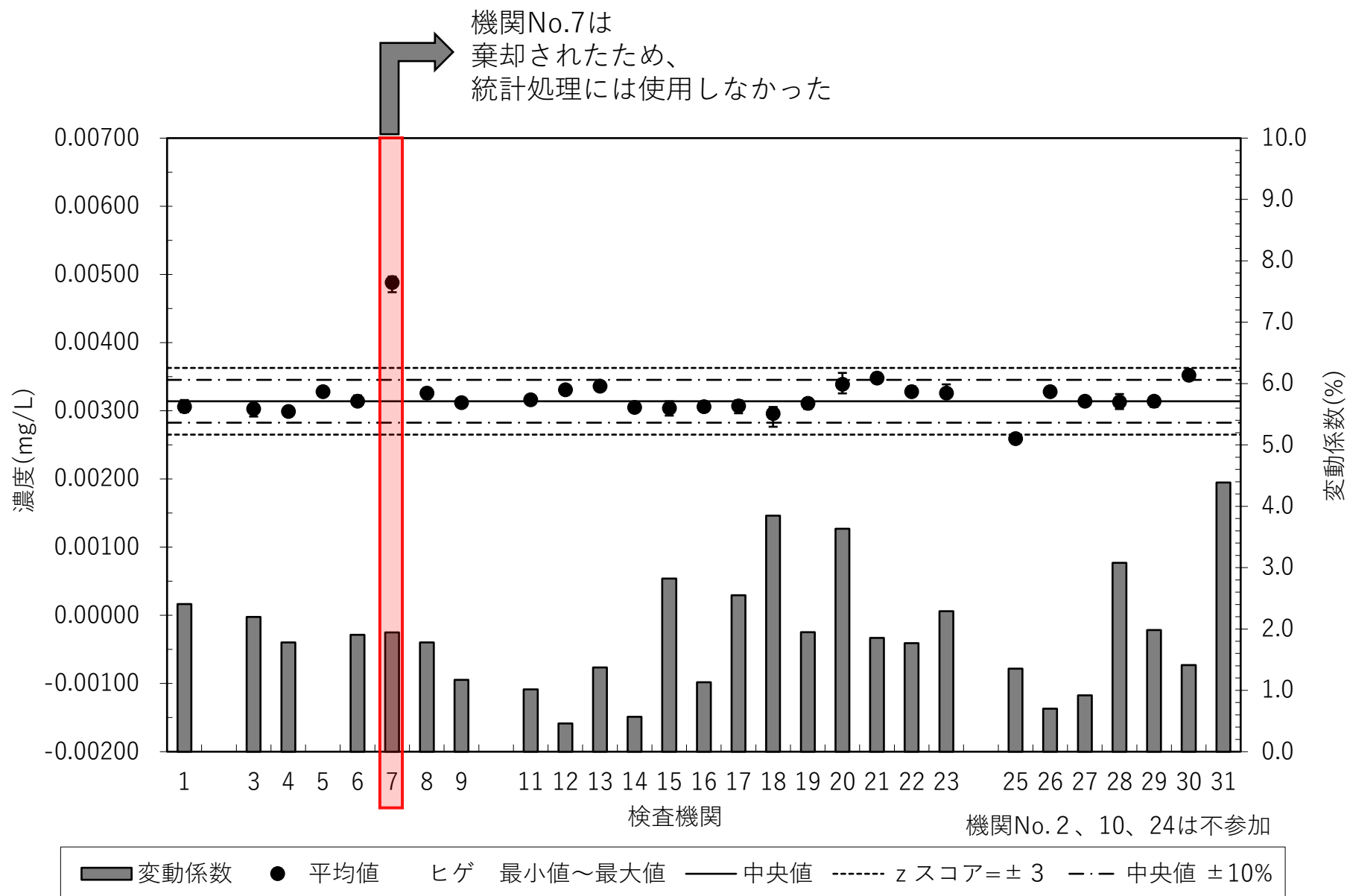
# 解析結果の概要

## 臭素酸

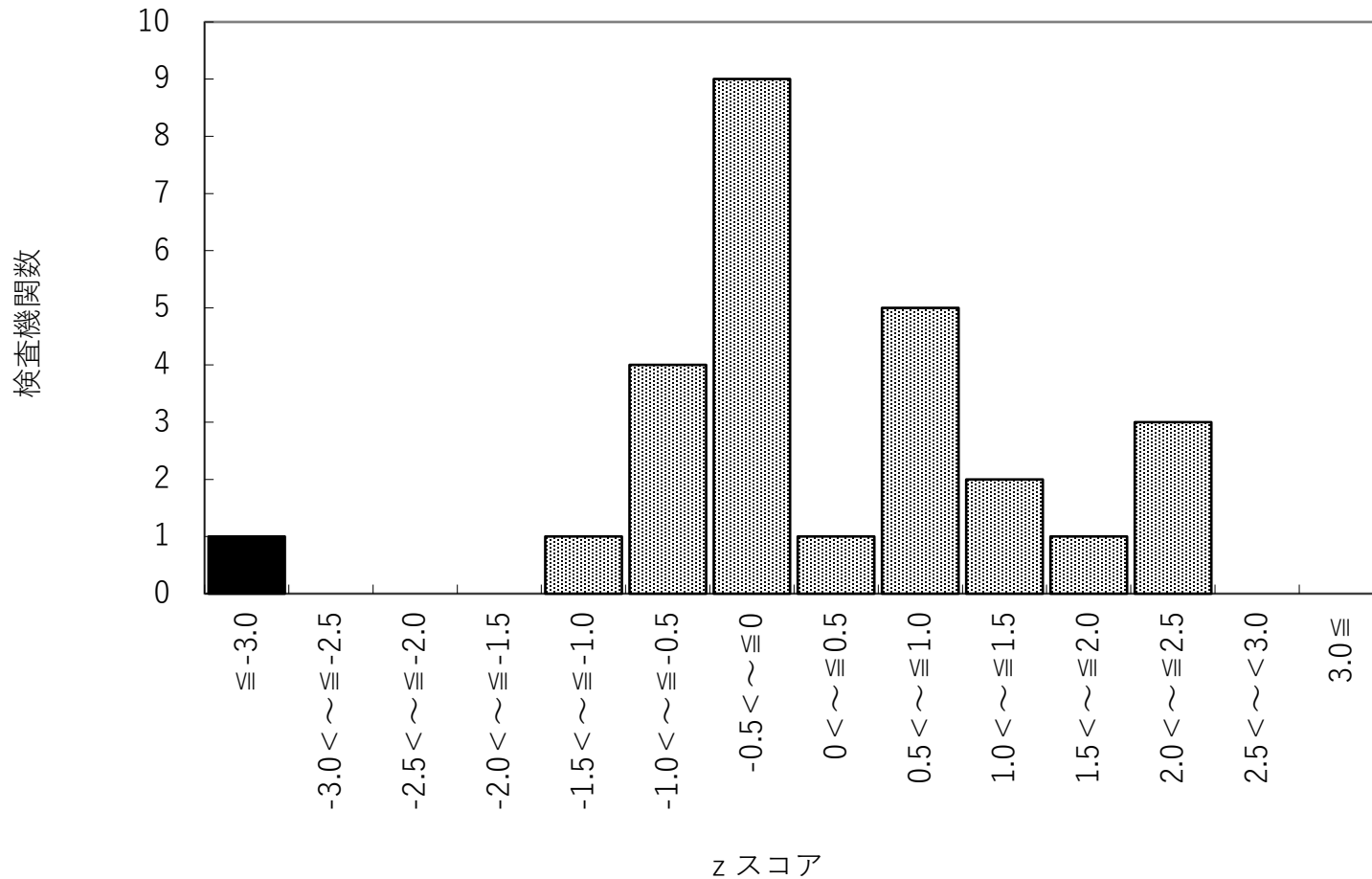
# 臭素酸

|                             |                      |                           |                   |
|-----------------------------|----------------------|---------------------------|-------------------|
| 参加検査機関数                     | 28                   | 検査機関間中央値<br>(mg/L)        | 0.00314           |
| 棄却検定後の検査機関数                 | 27                   | z スコアの±3の範囲<br>(mg/L)     | 0.00265 ~ 0.00363 |
| 最大値 (mg/L)<br>(Grubbs棄却検定前) | 0.00352<br>(0.00488) | 中央値の±10%の範囲<br>(mg/L)     | 0.00283 ~ 0.00345 |
| 最小値 (mg/L)                  | 0.00259              | z スコアの範囲                  | -3.37 ~ 2.33      |
| 検査機関内変動係数<br>最大値 (%)        | 4.4                  | 誤差率の範囲 (%)                | -17.5 ~ 12.1      |
| 平均値 (mg/L)                  | 0.00318              | Grubbs棄却検定で<br>棄却された検査機関数 | 1                 |
| 標準偏差 (mg/L)                 | 0.00020              | 評価基準を<br>満たさなかった<br>検査機関数 | 1                 |
| 検査機関間変動係数 (%)               | 6.2                  | 水質基準値 (mg/L)              | 0.01              |

# 各検査機関の平均値及び変動係数（臭素酸）



# 各検査機関におけるzスコアの度数分布 (臭素酸)



機関No.7は棄却されたため、統計処理には使用しなかった

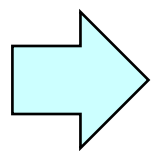
# 評価基準を満たさなかった機関の 原因究明及び改善策

## 臭素酸

- 評価基準を満たさなかった機関：2機関  
(No.7及びNo. 25)

# 機関No. 7の詳細

| 検査機関内<br>平均値<br>(mg/L) | 検査機関内<br>変動係数<br>(%) | Zスコア         | 誤差率<br>(%)  | 検査機関間<br>中央値<br>(mg/L) |
|------------------------|----------------------|--------------|-------------|------------------------|
| 0.00488                | 1.9                  | <u>10.67</u> | <u>55.4</u> | 0.00314                |

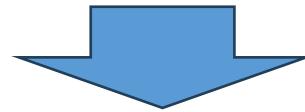


- ◆ Grubbsの棄却検定で棄却されたため、統計処理には使用しなかった
- ◆ zスコアが $|z| < 3$ 、もしくは、誤差率が $\pm 10\%$ 以内の評価基準を満たさなかった

# 機関No. 7による原因究明及び改善策

## ＜評価基準を満たさなかった原因の検証＞

- ◆ 作業内容確認後、精度管理試料の余分を再測定  
→ 測定値は、結果報告時と変化なし



## ＜原因＞

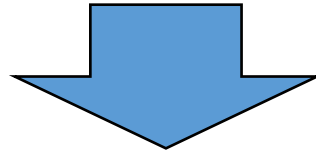
試料の汚染が考えられたが、汚染経路は不明

## ＜改善策＞

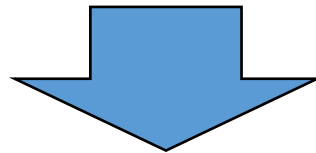
検査室の整理、検査器具の洗浄・保管、  
検査準備他及び基本について再教育を行う

# 当センターによる原因究明等の精査

- 精度管理試料余分の再測定で、測定値に変化なし
- 試料の汚染の具体的な原因が不明



原因究明は不十分



検査精度の確認が必要なため、クロスチェック測定を実施

# 当センターとNo.7によるクロスチェック測定

## ＜クロスチェック測定用試料＞

- ① 当センターが調製した臭素酸試料 1 種  
(水道水に臭素酸標準液を添加したもの)
- ② 当センターが調製した検量線用標準液  
(0.001 mg/L～0.02 mg/Lで 6 点)



## ＜結果＞

- ① 両機関の測定値 (n=5) の平均誤差：8.8%
- ② No.7で調製・作成した検量線による  
測定誤差：-3.0～3.5%



**No.7の検査精度を確認**

# 当センターによる助言

## 【機器の状態を確認】

- ◆ 差し込み試験を引き続き実施し、機器の状態や測定値を確認  
⇒ 機器の不具合が疑われた場合、  
再測定や 機器の洗浄等、適切な処置を実施すること

## 【データの変動を確認】

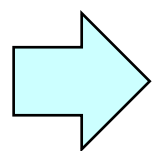
- ◆ 通常検査時、毎回検量線用標準液の面積値等を記録  
⇒ 過去のデータと比較し、大きく変動した場合、  
機器の状態を確認する等、適切な処置を実施すること

## 【機器点検の実施】

- ◆ 使用時点検及び機器メーカーによる保守点検を  
引き続き実施すること

# 機関No. 25の詳細

| 検査機関内<br>平均値<br>(mg/L) | 検査機関内<br>変動係数<br>(%) | Zスコア         | 誤差率<br>(%)   | 検査機関間<br>中央値<br>(mg/L) |
|------------------------|----------------------|--------------|--------------|------------------------|
| 0.00259                | 1.4                  | <u>-3.37</u> | <u>-17.5</u> | 0.00314                |



zスコアが $|z| < 3$ 、もしくは、  
誤差率が $\pm 10\%$ 以内の  
評価基準を満たさなかった

# 機関No. 25による原因究明及び改善策

## ＜評価基準を満たさなかった原因＞

- ◆ 作業内容等の確認では、特に原因が見つからなかった
- ◆ 機器にデガッサーが付属しているが、移動相脱気後に再測定したところ測定値が中央値付近に、差し込み試験の誤差率も10%以内となったため、原因は移動相の脱気不足と判断

## ＜改善策＞

- ◆ 移動相は脱気を行ってから使用
- ◆ 他分析も含め、デガッサーの交換も視野に入れてメーカーに問い合わせる

# 当センターの見解及び助言事項

## ＜見解＞

- ◆ 原因究明及び改善策は妥当と判断
- ◆ 改善策を徹底してもらう

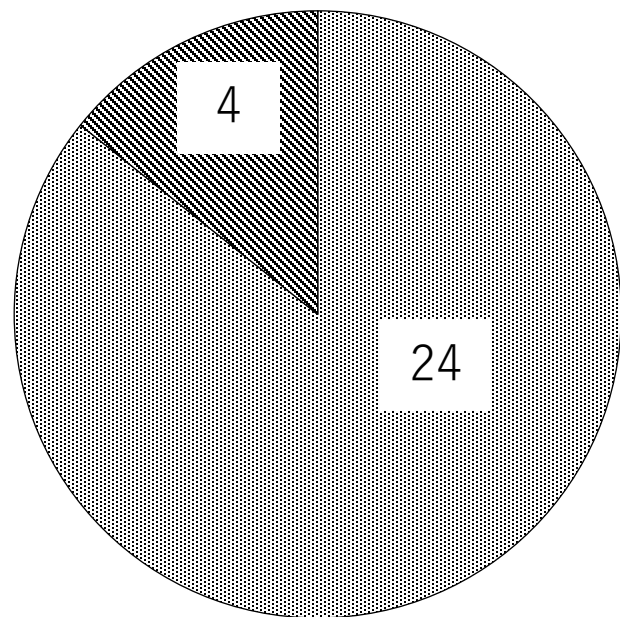
## ＜助言＞

- ◆ 機器の状態を確認
- ◆ データの変動を確認
- ◆ 機器点検の実施

# 告示法に基づく 検査の実施状況

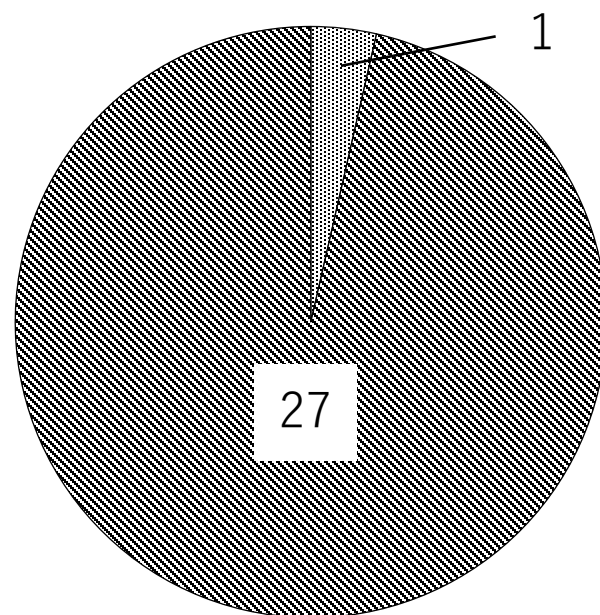
臭素酸

# 検査方法



- イオンクロマトグラフィーポストカラム  
吸光光度法 (別表第18)
- 液体クロマトグラフィー質量分析法  
(別表第18の2)

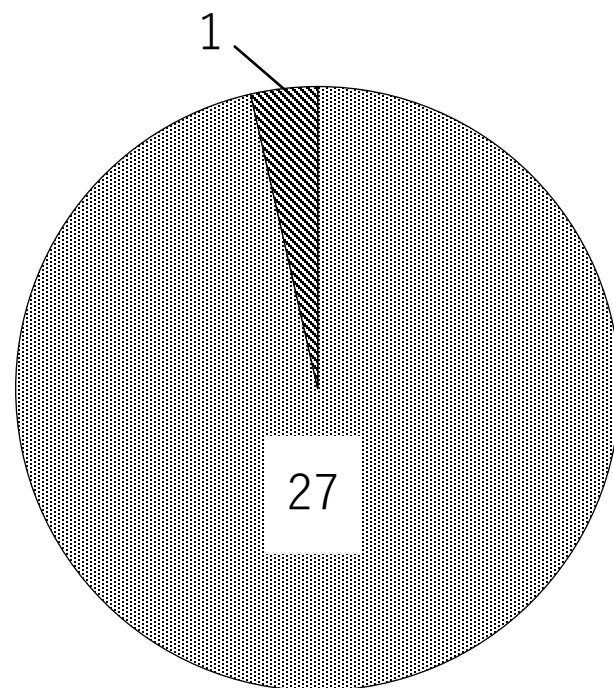
# 標準原液



- 自己調製原液
- 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

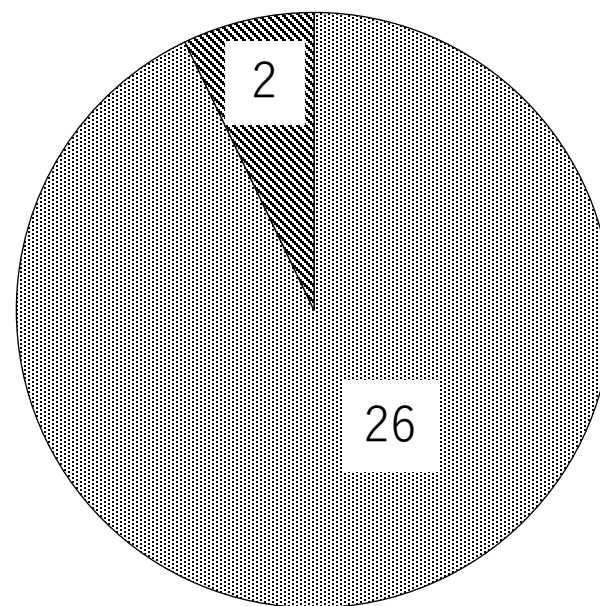


■ 使用の都度調製

■ 試験開始前に調製

# ろ過操作

孔径約0.2  $\mu\text{m}$ の  
メンブランフィルターろ過装置でろ過

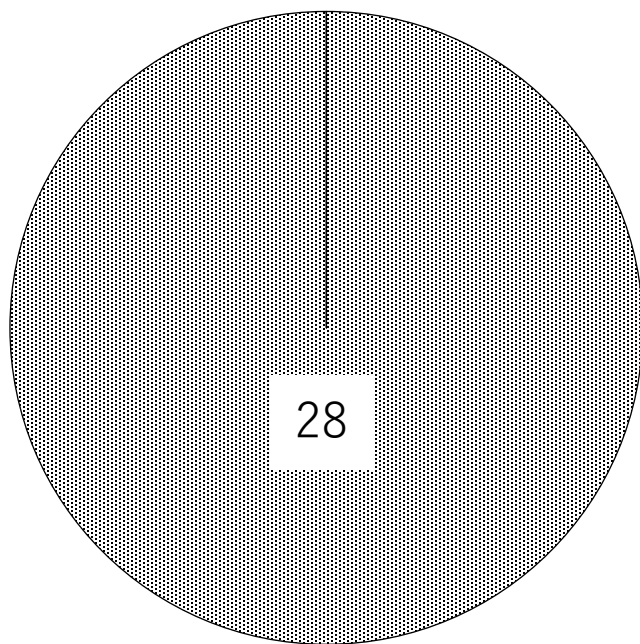


■ 行った

■ 行わなかった

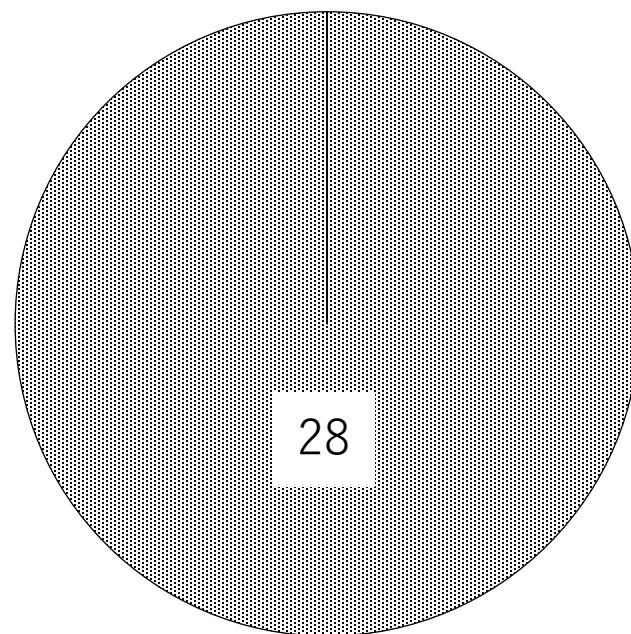
# 検量線の作成

標準液を段階的にメスフラスコ4個以上採り、  
告示法で示した濃度範囲の上限を超えない  
範囲で調製する



■ 告示法どおり

# 空試験



■ 行った

まとめ

臭素酸

## ◆ 解析結果

Grubbsの棄却検定において棄却された検査機関……1機関 (No. 7)  
評価基準を満足しなかった検査機関 ……1機関 (No. 25)

### ○ 機関No. 7について

#### <当該機関による**原因**>

検査試料の汚染が考えられるが、その経路は不明

#### <当該機関による**改善策**>

検査室の整理な等、基本について再教育を実施

#### <当センター**見解**>

原因究明不十分→クロスチェック実施→検査信頼性を確認

#### <当センター**助言**>

機器の状態を確認、データの変動を確認、機器点検の実施

## ○ 機関No. 25について

### <当該機関による**原因**>

移動相の脱気不足

### <当該機関による**改善策**>

移動相の脱気を実施

他分析含め、デガッサーの交換も含めメーカーに問い合わせる

### <当センター**見解**>

原因究明及び改善策は妥当と判断

### <当センター**助言**>

機器の状態を確認、データの変動を確認、機器点検の実施

## ◆ 告示法に基づく検査の実施状況

ろ過操作等において、

告示法を遵守していない検査機関が一部見られた

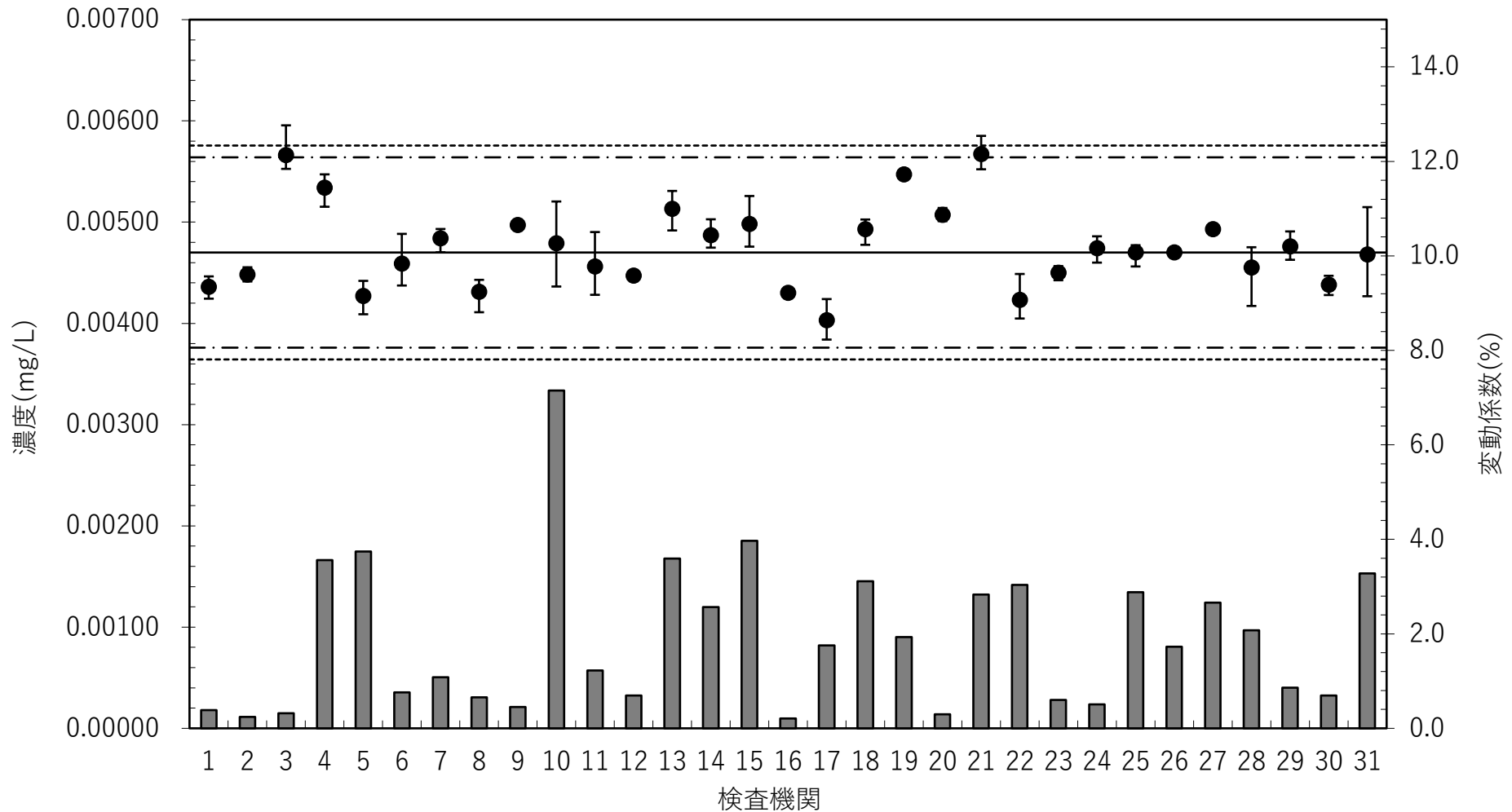
# 解析結果の概要

トリクロロエチレン

# トリクロロエチレン

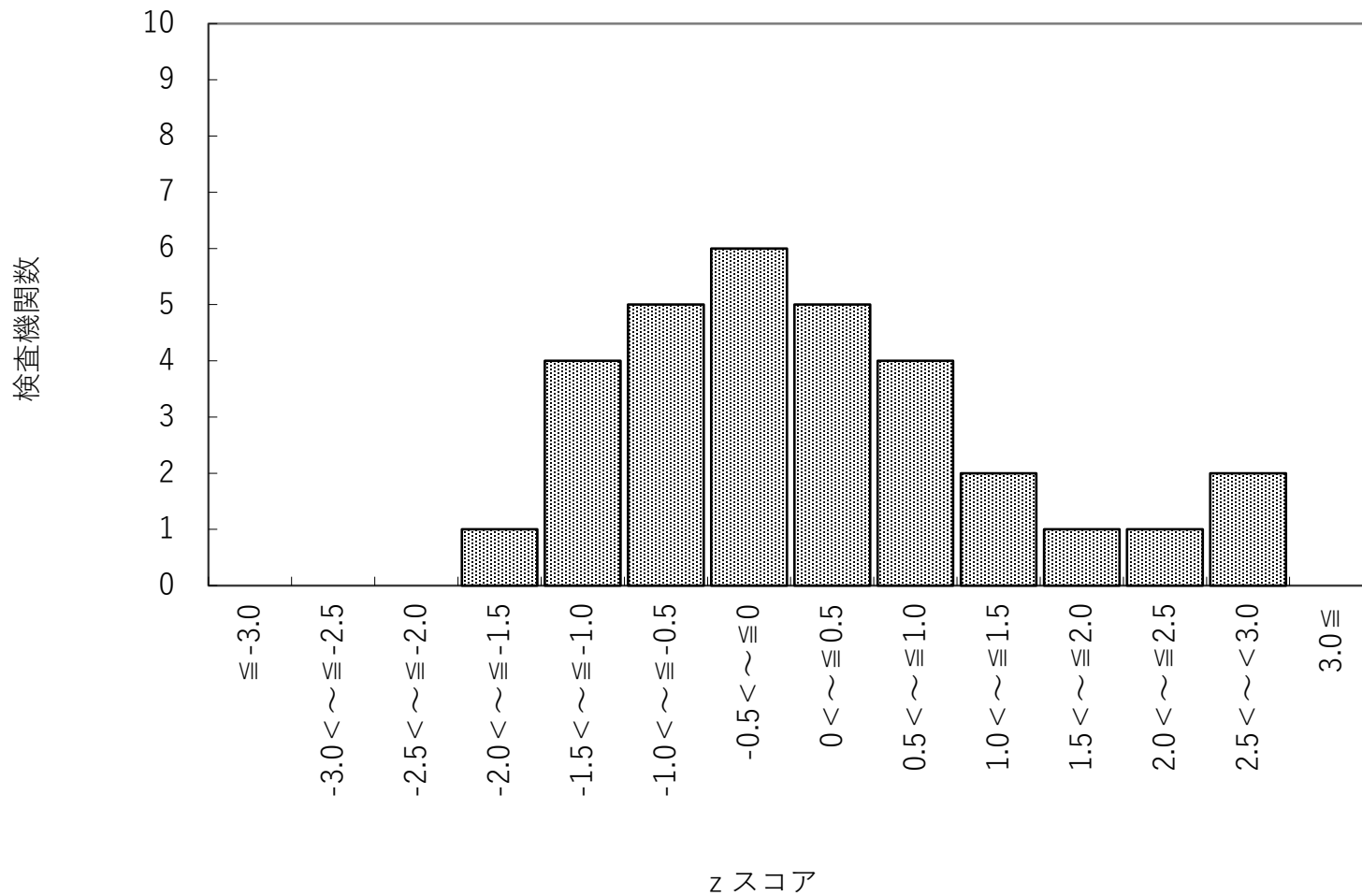
|                      |         |                           |                 |
|----------------------|---------|---------------------------|-----------------|
| 参加検査機関数              | 31      | 検査機関間中央値<br>(mg/L)        | 0.00470         |
| 棄却検定後の検査機関数          | 31      | 中央値の±20%の範囲<br>(mg/L)     | 0.00376～0.00564 |
| 最大値 (mg/L)           | 0.00567 | z スコアの範囲                  | -1.90 ～ 2.75    |
| 最小値 (mg/L)           | 0.00403 | 誤差率の範囲 (%)                | -14.3 ～ 20.6    |
| 検査機関内変動係数<br>最大値 (%) | 7.2     | Grubbs棄却検定で<br>棄却された検査機関数 | 0               |
| 平均値 (mg/L)           | 0.00475 | 評価基準を満たさなかった<br>検査機関数     | 0               |
| 標準偏差 (mg/L)          | 0.00041 | 水質基準値 (mg/L)              | 0.01            |
| 検査機関間変動係数 (%)        | 8.6     |                           |                 |

# 各検査機関の平均値及び変動係数 (トリクロロエチレン)



変動係数     
 ● 平均値     
 ヒゲ 最小値～最大値     
 — 中央値     
 .....  $z$  スコア =  $\pm 3$      
 - - - 中央値  $\pm 20\%$

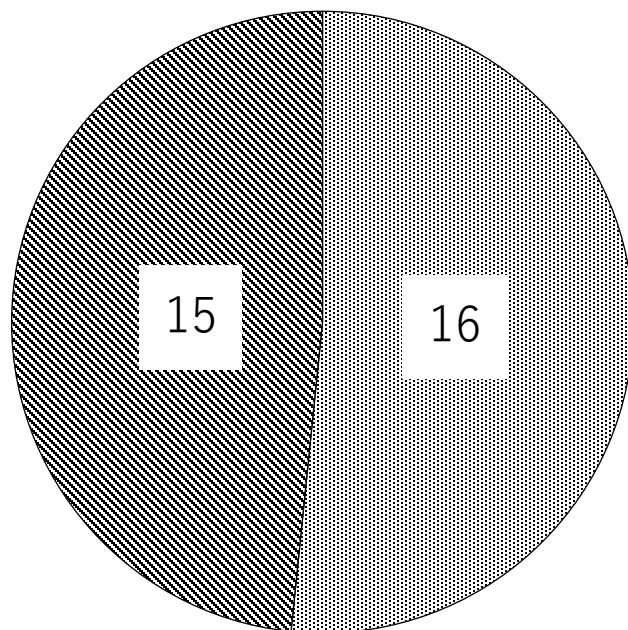
# 各検査機関におけるzスコアの度数分布 (トリクロロエチレン)



# 告示法に基づく 検査の実施状況

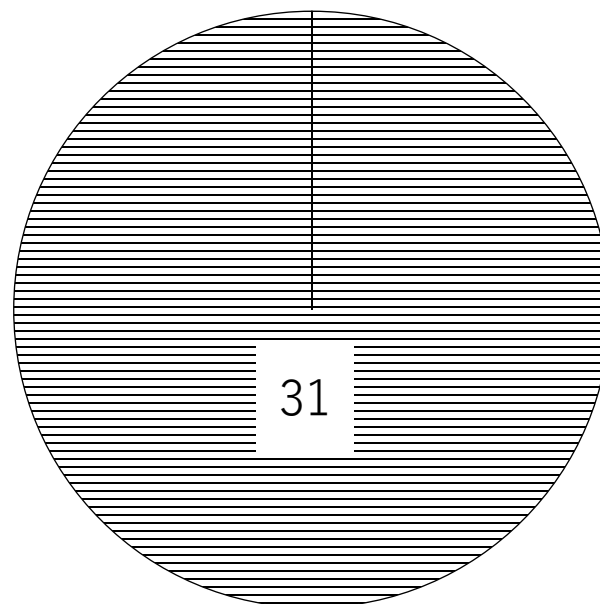
トリクロロエチレン

# 検査方法



- 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（別表第14）
- 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（別表第15）

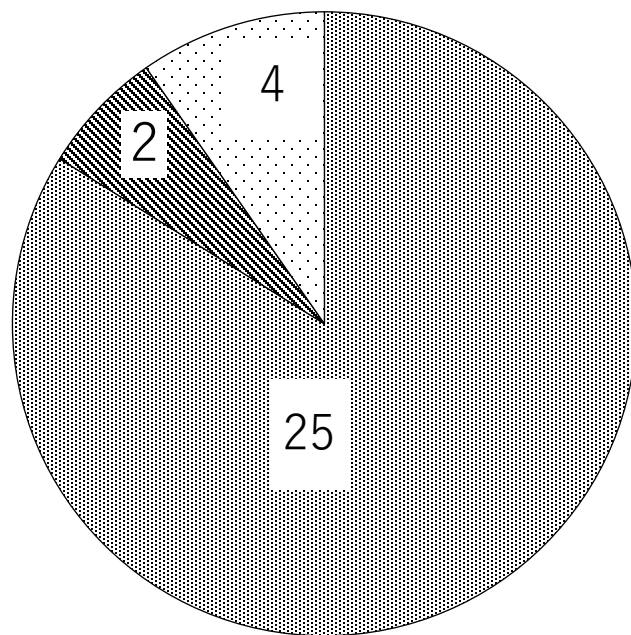
# 標準原液



- 市販混合標準原液

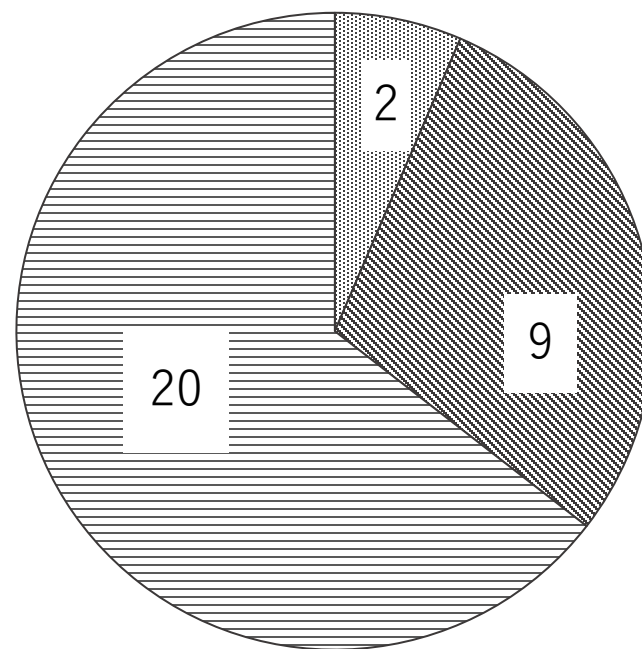
# 標準液の調製

標準液は、使用の都度調製する



- 使用の都度調製
- ▨ 試験開始前に調製
- 不明

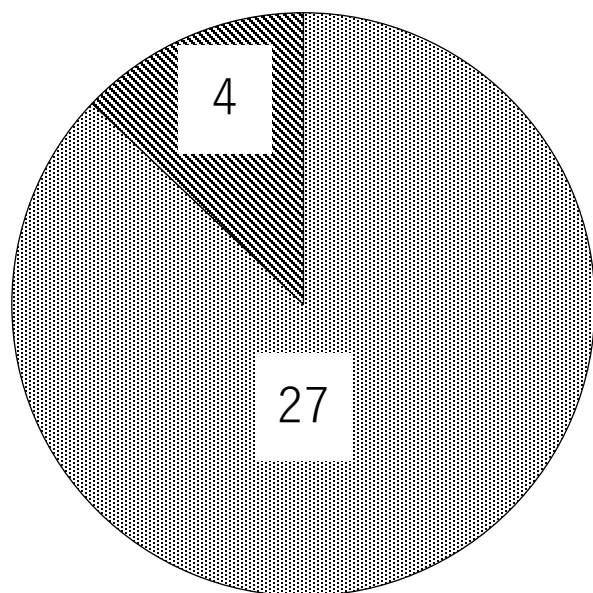
# 内部標準液



- 1. 自己調製原液
- ▨ 2. 市販標準原液
- 3. 市販混合標準原液

# 内部標準液の調製

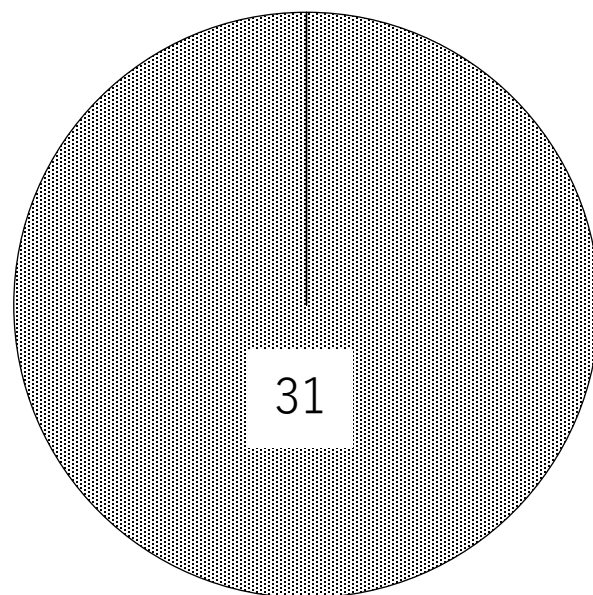
内部標準液は、使用の都度調製する



- 使用の都度調製
- 試験開始前に調製

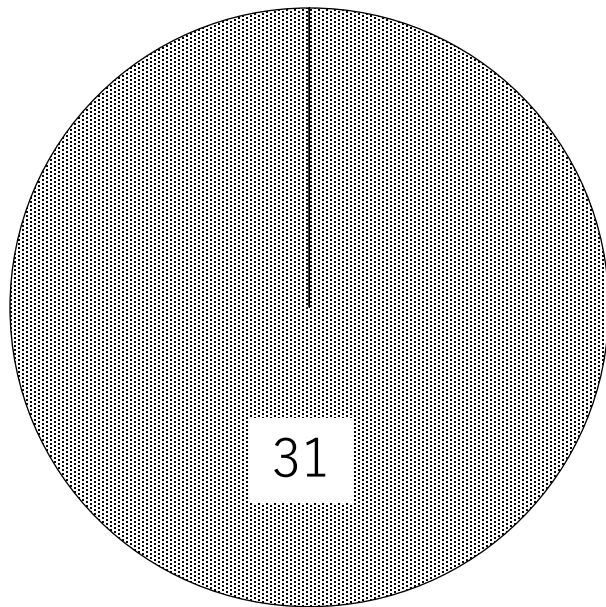
# 検量線の作成

標準液を段階的にメスフラスコ4個以上採り、告示法で示した濃度範囲の上限を超えない範囲で調製する。



- 告示法どおり

# 空試験



■ 行った

まとめ

トリクロロエチレン

## ◆ 解析結果

Grubbsの棄却検定において棄却された検査機関…… **0 機関**

評価基準を満足しなかった検査機関 …… **0 機関**



## ◆ 告示法に基づく検査の実施状況

標準液及び内部標準液の調製日について、

告示法を遵守していない検査機関が一部見られた