

平成 27 年度
水道水質検査精度管理講評会

平成 28 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 鉄	2
2 フェノール類	2
IV. 告示法等に基づく検査の実施状況	
1 鉄における試験の実施状況	4
2 フェノール類における試験の実施状況	5
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 告示法に基づく検査の実施状況(鉄)	12
図 4 告示法に基づく検査の実施状況(フェノール)	13
資料その他	
資料 1 参加機関	14
資料 2 製造フローシート	15
資料 3 平成 27 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 参加検査機関

40 機関が参加した(資料 1)。

2 実施項目

(1)鉄及びその化合物(以下、鉄とする)

(2)フェノール類

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。

鉄の配付試料は、水道水に硝酸を 1%(v/v)になるように添加し、鉄標準液(1 mg/mL)を添加して 3 L のポリエチレン瓶に分注した。フェノール類の配付試料は、アスコルビン酸ナトリウムを添加し残留塩素を除去した後、硫酸銅(Ⅱ)5 水和物及び(1+9)リン酸で pH を約 4 にした水道水に、2,4-ジクロロフェノール標準液及び 2,4,6-トリクロロフェノール標準液(各 1 mg/mL)を添加して調製し、3 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 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、鉄 0.250 mg/L、2,4-ジクロロフェノール 0.00087 mg/L 及び 2,4,6-トリクロロフェノール 0.00105 mg/L とした。

健康安全研究センター環境衛生研究科において、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 27 年度水道水質検査精度管理実施要領」に基づいて保存し、鉄については配付後 2 週間、フェノール類については配付後 3 日までの濃度の経時変化を調べた結果、鉄及びフェノール類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 27 年 10 月 5 日(月)を試料配付日とし、平成 27 年 11 月 2 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 27 年 10 月 5 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 27 年度水道水質検査精度管理実施要領」(資

料 3)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 27 年 3 月 12 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つぎのように行った。評価基準を以下の①から③とし、各分析項目において①～③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 鉄の場合は、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。
フェノール類の場合は、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、鉄 10%、フェノール類 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

実施項目である鉄及びフェノール類の解析結果の概要を表 1 に示す。各検査機関内における鉄及びフェノール類の濃度の平均値、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、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、JIS 法に準じて行った(資料 4)。

1 鉄

(1) 結果の概要

参加検査機関数は 39 で、これら検査機関の測定値(5 回測定の平均値)について統計処理を行った。全機関における最大値は 0.272 mg/L、最小値は 0.237 mg/L で、平均値は 0.254 mg/L、中央値は 0.253 mg/L であった。各検査機関の z スコアの範囲は-4.23~4.73、中央値に対する誤差率の範囲は-6.6~7.3%であった。また、検査機関内変動係数は最大で 3.7%、検査機関間変動係数は 2.5%であった。

(2) 評価基準を満たさなかった検査機関における原因及び改善策

今回、評価基準を満たさなかった検査機関はなかった。

2 フェノール類

(1) 結果の概要

参加検査機関数は 36 で、これら検査機関の測定値(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、35 機関において再び統計処理を行ったところ、最大値は 0.00185 mg/L、最小値は 0.000291 mg/L で、平均値は 0.000950 mg/L、中央値は 0.000969 mg/L であった。各検査機関の z スコアの範囲は-9.94~12.9、中央値に対する誤差率の範囲は -69.9~90.6%であった。また、検査機関内変動係数は最大で 14.5%、検査機関間変動係数は 23.0%であった。

(2) 評価基準を満たさなかった検査機関における原因及び改善策

Grubbs 棄却検定により 1 機関(No.20)が棄却され、3 機関(No.9、No.36、No.38)は、 z スコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が $\pm 20\%$ 以下であることを満たさず、3 機関(No.7、No.18、No.19)は、添加していない物質が不検出であることを満たさなかった。

(2)-1 検査機関 No.9 について

当該検査機関からの報告によると、評価基準を満たさなかった原因は、前処理過程における窒素ガスの流量不足及び通気の短時間(20 分)により、固相カラムの乾燥が不十分となったためであった。改善策は、検査実施標準作業書(SOP)の固相カラムの乾燥に関する内容を改定することであった。

解析機関からは、フェノール類の告示法(別表第 29)では、固相カラムの乾燥時間は 30 分間以上と記載されていることから、SOP の改定後、SOP を遵守した適正な検査の実施を求めた。

(2)-2 検査機関 No.36 について

当該検査機関からの報告によると、評価基準を満たさなかった原因は、誘導体化が不十分であったことが考えられ、その根拠として、精度管理試料の抽出液を再度誘導体化して測定したところ、設定濃度とほぼ同じ値になったためであった。誘導体化が不十分であった原因は不明であるが、改善策は、誘導体化試薬の添加量について、現行のアンブル単位での確認に加えて、測定ごとでの管理を実施する等、確認の徹底をはかることであった。

解析機関からは、2,4,6-トリクロロフェノールのクロマトグラムを確認したところ、ピークの積分区間が不適切であったため、今後の検査において改善が必要であることを助言した。

(2)-3 検査機関 No.38 について

当該検査機関からの報告によると、評価基準を満たさなかった原因は、通常の検査で使用している水道検査ソフトを精度管理時には使用せず、個別項目をフェノールに換算しないまま合算したためであった。改善策として、各計算に水質検査ソフトを用いること、また、SOP に具体的な換算係数を明示することが挙げられた。

(2)-4 検査機関 No.7 について

当該検査機関からの報告によると、評価基準を満たさなかった原因は、精度管理試料に添加されていなかったフェノールを、当該機関の定量下限値(0.0008 mg/L)未満の測定値であったにもかかわらず報告したためであった。ただし、空試験において、フェノールが比較的高い値で検出されており、通水速度の低下が原因であるとしていた。その他、フェノール類としては、 z スコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が $\pm 20\%$ 以下であることを満たしていたものの、2,4-ジクロロフェノール及び 2,4,6-トリクロロフェノールの個別報告値では、その評価基準を満たしていなかった。この原因は、個別の成

分についてフェノール換算した値を報告したためであった。個別成分の実測値と中央値との誤差率を求めたところ±20%を超えていたため、固相カラムの脱水乾燥時間が不十分であったとしている。改善策は、通水速度に注意するとともに、脱水乾燥時間を 65 分とすることであった。

解析機関からは、今後、SOP の改定と SOP に遵守した適正な検査の実施を助言した。

(2)-5 検査機関 No.18 について

当該検査機関からの報告によると、評価基準を満たさなかった原因は、2,4-ジクロロフェノールの結果を 2,6-ジクロロフェノールの欄に誤って入力したことであった。改善策は、分析チャートに記載の化合物名の順番を、リテンションタイム順から測定項目の順に変更することであった。しかし、当該機関の検査結果記録用紙、提出書類の精度管理報告書および測定の詳細において、2,4-ジクロロフェノール及び 2,6-ジクロロフェノールの結果が一致しておらず、完全なケアレスミスであったと思われることから、二人以上による読み合わせ確認を行うことや、チェック用紙を作成して、転記ミスなどが無いかどうかを確認する項目を設けること等のチェック体制の強化を助言した。

(2)-6 検査機関 No.19 について

当該検査機関からの報告によると、評価基準を満たさなかった原因は、キャピラリーカラムの付け替えの際にリテンションタイムの変更を行わなかったことにより、2,6-ジクロロフェノールを誤検出したためであった。改善策はカラム変更時に単一の標準物質でピーク位置の確認を行うことであった。また、標準液と試料の抽出操作を同時に行わなかったために、通水速度及び固相カラムの乾燥時間が異なり、試料の回収率が低下したと考察した。

解析機関からは、当該機関のフローシートには通水速度 10 mL/min、乾燥時間 30 分程度と記載されているが、精度管理実施時はそれと異なった条件で行われていたことから、SOP を改定したうえで、SOP に遵守した適正な検査を実施するよう助言した。

(2)-7 検査機関 No.20 について

当該検査機関からの報告によると、配付試料について、開封時にフェノール臭がするとともに、フェノール類 6 成分すべてが約 0.02 mg/L で検出された。当該機関と協議を行い、配付試料の残液を解析機関で分析したところ、ほぼ同じ結果となったことから、検査機関 No.20 に配付したフェノール類の配付試料に不備があったと考えられた。そこで、当該機関と解析機関でフェノール類の同一試料を用いたクロスチェックを実施した。両機関の検査結果を t 検定により比較したところ、有意差は認められなかった ($p < 0.05$)。以上のことから当該機関の水質検査における信頼性は確保されていることを確認した。なお、当該配付試料へのフェノール類の混入について調査したが、その原因を特定することができなかった。

今回の結果を踏まえ、今後の本精度管理事業において、参加機関への配付試料に際し、試料の到着及び開封時における異常の有無を早期にチェックできるような再発防止策を講じることとした。

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、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 鉄における試験の実施状況(図 3)

(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定められているが、3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、加熱操作を実施することと定められているが、39機関中1機関が加熱操作を実施していなかった。

(3)標準液の調製

告示法では、鉄標準液の調製は使用の都度調製することと定められているが、2機関が測定開始日の前日に標準液を調製していた。

(4)検量線の濃度範囲

告示法では、検量線の濃度範囲について、フレイムレス—原子吸光光度計による一斉分析法 0.01～1 mg/L、誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法 0.001～0.1 mg/L、誘導結合プラズマ—質量分析装置による一斉分析法 0.001～0.3 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されているが、2機関が上限値を超過した標準液を用いていた。また、14機関が検量線にゼロを含んでいた。

(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。全機関が空試験を実施しており、1機関で空試験の値が検量線範囲の下限値を上回っていた。

2 フェノール類における試験の実施状況(図 4)

(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されている。4機関が72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、4機関が測定開始日の前日までに標準液を調製していた。

(3)検量線の濃度範囲

告示法では、検量線の濃度範囲は 0.0005～0.01 mg/L とされており、4段階以上に調製した標準液を用いることと定められているが、上限値を超過した標準液を用いていた検査機関はなかった。また、12機関が検量線にゼロを含んでいた。

(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。全機関が空試験を実施しており、すべての検査機関が検量線範囲の下限値を下回っていた。

V. まとめ

今年度は、鉄及びフェノール類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)鉄について

39 機関からのすべての測定値について統計処理を行った。評価基準を満たさなかった検査機関はなく、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、試験開始までの日数で 3 機関、前処理で 1 機関、標準液の用時調製で 2 機関、検量線の濃度範囲で 2 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検査機関が 14 機関あった。これらの機関は、告示法に沿うように 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。

(2)フェノール類について

36 機関からの測定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、評価基準を満たさなかった検査機関は 6 機関であり、そのうち 3 機関は z スコアが $|z| < 3$ 、もしくは誤差率が $\pm 20\%$ 以下であることを満たさず、別の 3 機関は添加していない物質が不検出であることを満たさなかった。これらの検査機関からの報告によれば、その原因は、定量下限値未満の測定値の報告、前処理過程における固相カラムの不十分な乾燥、結果の誤記載、キャピラリーカラムの付け替えに伴うリテンションタイムの変更を行わなかったこと、誘導体化操作の不備、フェノール類の濃度算定時に使用する水質検査ソフトを用いず個別項目を未換算のまま合算したことであった。また、改善策として、報告時における分析値のより確実な確認の実施、実施内容に則した報告値であるかの確認の徹底、固相カラムの十分な乾燥、分析チャートに記載の化合物名の順番をリテンションタイム順から測定項目の順に変更すること、チェック体制の強化、カラム変更時における単一スタンダードでのピーク位置の確認、定期的な添加回収試験の実施、誘導体化試薬の添加量の確認の徹底、水質検査ソフトの使用及び SOP に具体的な換算係数を明示することであった。Grubbs の棄却検定で棄却された検査機関は、フェノール類の配付試料に不備があったと考えられ、当該機関と解析機関でクロスチェックを行った結果、水質検査における信頼性は確保されていることが確認された。告示法に基づいて試験しているかどうか調査した結果、試験開始までの日数で 4 機関、標準液の用時調製で 4 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 12 機関あった。これらの検査機関は、告示法に沿うように 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	鉄	フェノール類
検査機関数	39	36
棄却検定後の検査機関数	39	35
最大値	0.272 mg/L	0.00185 mg/L (0.0814 mg/L)
最小値	0.237 mg/L	0.000291 mg/L
検査機関内変動係数 最大値	3.7 %	14.5 %
平均値	0.254 mg/L	0.000950 mg/L
標準偏差	0.006 mg/L	0.000219 mg/L
検査機関間変動係数	2.5 %	23.0 %
検査機関間中央値	0.253 mg/L	0.000969 mg/L
zスコアの±3の範囲	0.241 ~ 0.265	0.000764 ~ 0.00117
中央値の±10% 又は±20%の範囲	0.228 ~ 0.279	0.000775 ~ 0.00116
zスコアの範囲	-4.23 ~ 4.73	-9.94 ~ 12.9
誤差率の範囲(%)	-6.6 ~ 7.3	-69.9 ~ 90.6
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	6
水質基準値	0.3 mg/L	0.005 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

鉄

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.248	0.007	2.9
2	0.272	0.002	0.9
3	0.253	0.002	0.7
4	0.257	0.007	2.8
5	0.257	0.001	0.2
6	0.257	0.003	1.0
7	0.254	0.001	0.3
8	0.252	0.001	0.3
9	0.246	0.004	1.4
10	0.257	0.002	0.9
11	0.252	0.004	1.4
12	0.253	0.001	0.5
13	0.257	0.002	0.7
14	0.251	0.007	2.8
15	0.255	0.009	3.7
16	0.251	0.002	0.9
17	0.260	0.001	0.4
18	0.249	0.002	0.6
19	0.257	0.003	1.2
20	0.256	0.003	1.1
21	0.253	0.008	3.1
22	0.252	0.002	0.8
23	0.259	0.008	3.0
24	0.253	0.001	0.3
25	0.255	0.001	0.6
26	0.258	0.002	0.6
27	0.262	0.002	0.7
28	0.257	0.009	3.6
29	0.250	0.002	0.8
30	0.249	0.002	0.8
31	0.252	0.001	0.5
32	0.252	0.005	1.8
33	0.237	0.001	0.3
34	—	—	—
35	0.253	0.001	0.5
36	0.247	0.002	0.9
37	0.257	0.001	0.3
38	0.266	0.004	1.5
39	0.255	0.001	0.3
40	0.237	0.001	0.4

※— は不参加

フェノール類

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.000949	0.00002	1.7
2	0.00107	0.00004	4.1
3	0.000944	0.00006	6.3
4	0.00100	0.00002	2.2
5	0.000969	0.00006	5.9
6	0.000982	0.00001	1.0
7	0.000810	0.00005	6.2
8	0.000969	0.00001	1.0
9	0.000472	0.00007	14.5
10	0.000976	0.00001	1.2
11	0.00101	0.00002	2.0
12	0.000932	0.00003	3.1
13	0.000969	0.00007	7.5
14	—	—	—
15	—	—	—
16	0.000932	0.00004	3.8
17	0.000999	0.00002	2.2
18	0.000901	0.00005	5.7
19	0.000794	0.00002	2.8
20	0.0814	0.00265	3.3
21	0.000889	0.00001	1.3
22	—	—	—
23	0.000997	0.00001	1.4
24	0.000950	0.00001	0.9
25	0.000876	0.00002	1.8
26	0.00115	0.00002	1.6
27	0.00105	0.00005	4.8
28	0.000909	0.00004	4.3
29	0.000981	0.00001	1.2
30	0.000955	0.00004	4.0
31	0.00102	0.00003	2.8
32	0.000955	0.00001	1.0
33	0.000980	0.00001	1.0
34	0.000996	0.00002	1.7
35	0.000857	0.00003	3.1
36	0.000291	0.00003	9.3
37	—	—	—
38	0.00185	0.00004	2.2
39	0.000989	0.00001	1.5
40	0.000869	0.00003	3.4

※— は不参加

表3 各検査機関のzスコア及び誤差率

鉄

検査機関番号	zスコア	誤差率(%)
1	-1.27	-2.0
2	4.73	7.3
3	-0.05	-0.1
4	1.02	1.6
5	0.87	1.3
6	0.87	1.3
7	0.20	0.3
8	-0.36	-0.6
9	-1.88	-2.9
10	1.02	1.6
11	-0.41	-0.6
12	-0.10	-0.2
13	1.07	1.7
14	-0.46	-0.7
15	0.56	0.9
16	-0.56	-0.9
17	1.63	2.5
18	-0.97	-1.5
19	0.87	1.3
20	0.81	1.3
21	-0.05	-0.1
22	-0.36	-0.6
23	1.48	2.3
24	0.00	0.0
25	0.51	0.8
26	1.12	1.7
27	2.29	3.6
28	0.87	1.3
29	-0.71	-1.1
30	-1.07	-1.7
31	-0.20	-0.3
32	-0.41	-0.6
33	-4.12	-6.4
34	-	-
35	-0.10	-0.2
36	-1.58	-2.4
37	0.97	1.5
38	3.21	5.0
39	0.46	0.7
40	-4.23	-6.6

※－ は不参加

フェノール類

検査機関番号	zスコア	誤差率(%)
1	-0.29	-2.0
2	1.49	10.5
3	-0.36	-2.5
4	0.48	3.3
5	0.00	0.0
6	0.20	1.4
7	-2.32	-16.3
8	0.01	0.0
9	-7.29	-51.3
10	0.11	0.8
11	0.60	4.2
12	-0.53	-3.7
13	0.00	0.0
14	-	-
15	-	-
16	-0.54	-3.8
17	0.45	3.2
18	-1.00	-7.0
19	-2.57	-18.0
20	/	/
21	-1.16	-8.2
22	-	-
23	0.42	2.9
24	-0.27	-1.9
25	-1.35	-9.5
26	2.72	19.1
27	1.25	8.8
28	-0.87	-6.2
29	0.18	1.3
30	-0.21	-1.4
31	0.71	5.0
32	-0.20	-1.4
33	0.17	1.2
34	0.41	2.9
35	-1.64	-11.5
36	-9.94	-69.9
37	-	-
38	12.88	90.6
39	0.29	2.1
40	-1.46	-10.3

※－ は不参加

※/ はGrubbs棄却検定により棄却された機関

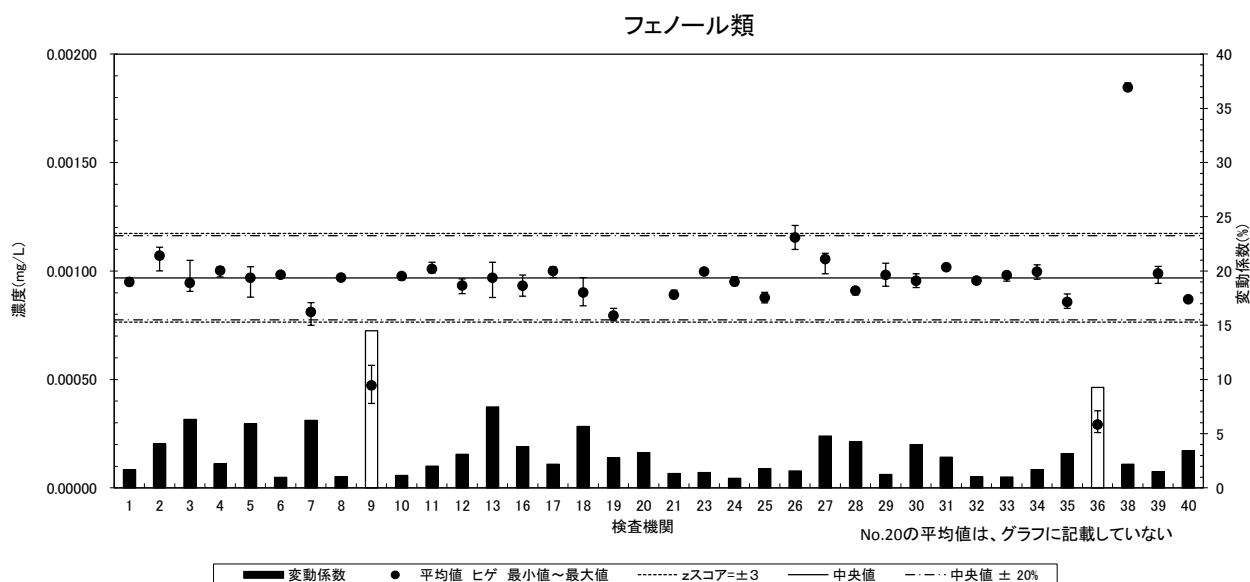
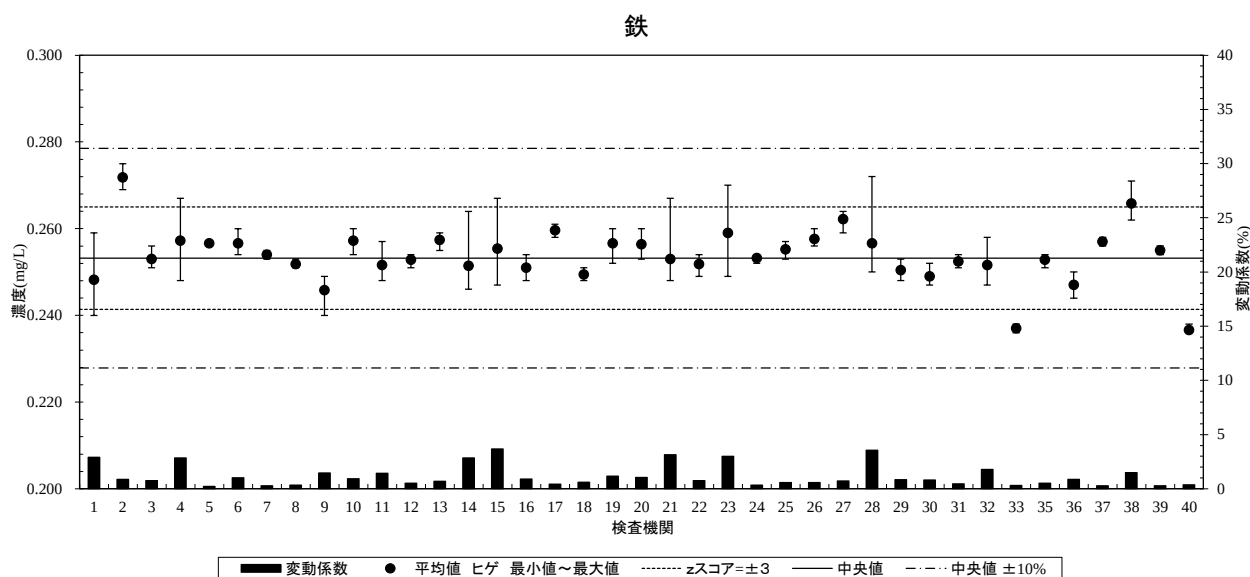


図1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数

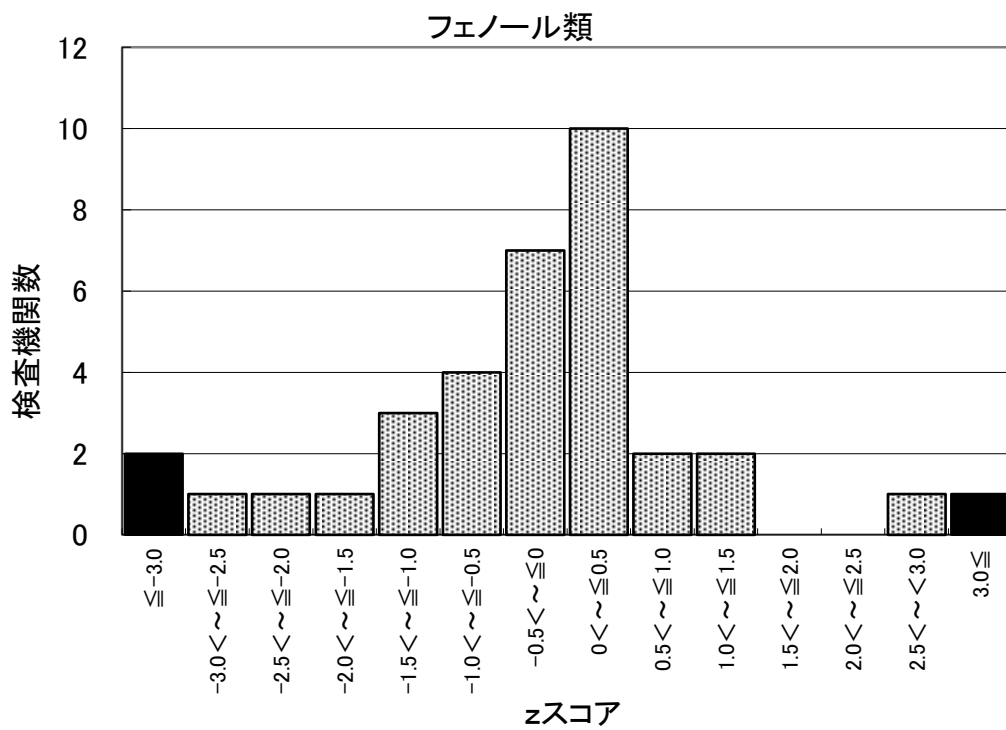
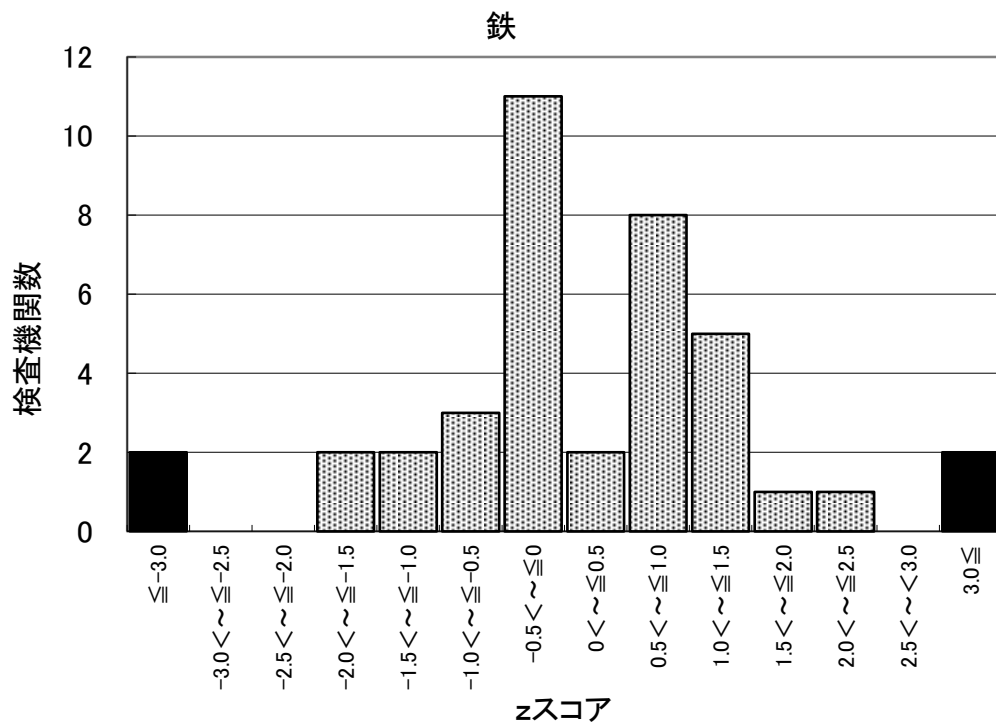


図2 検査機関におけるzスコアの度数分布

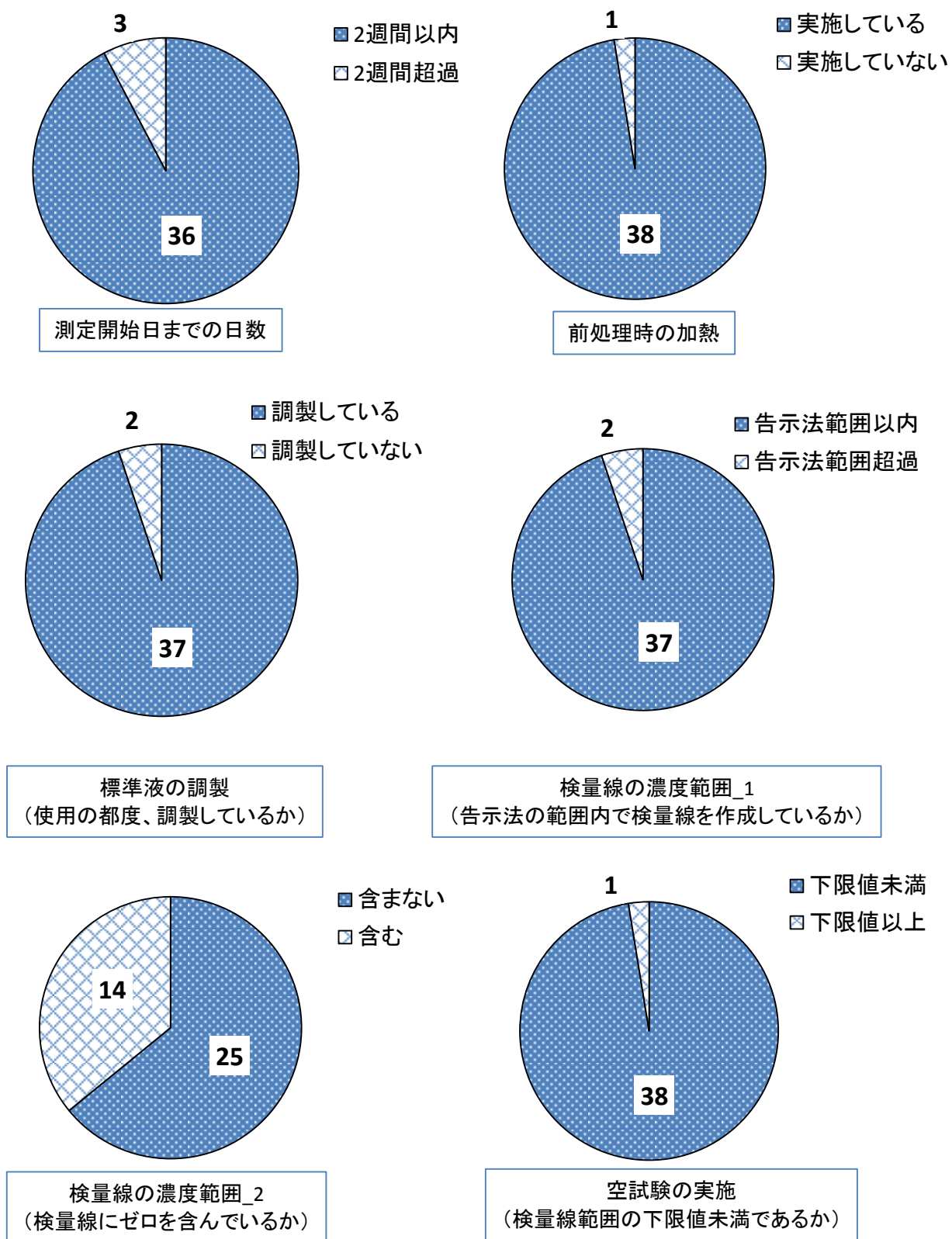
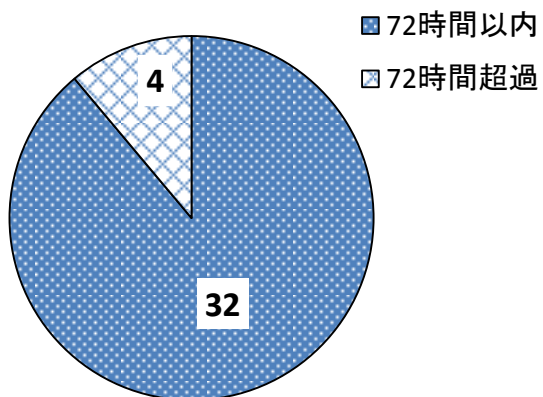
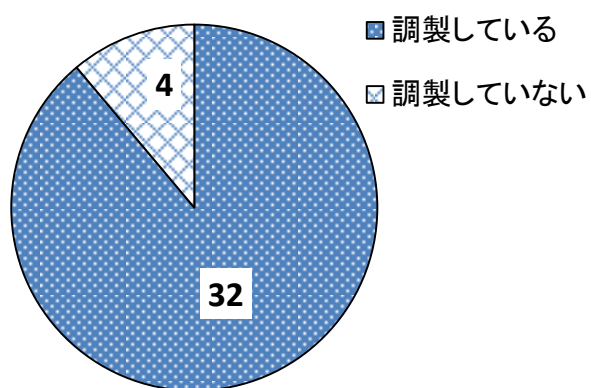


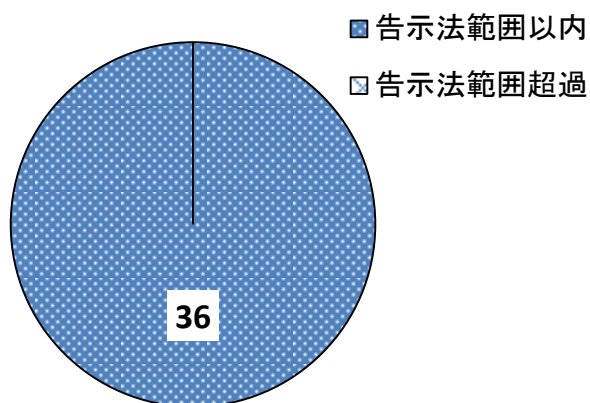
図3 検査機関における告示法に基づく検査の実施状況(鉄)



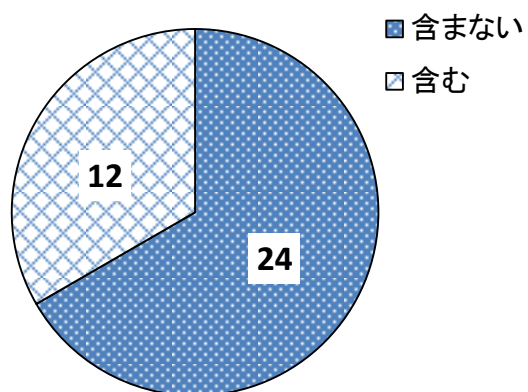
測定開始日までの日数



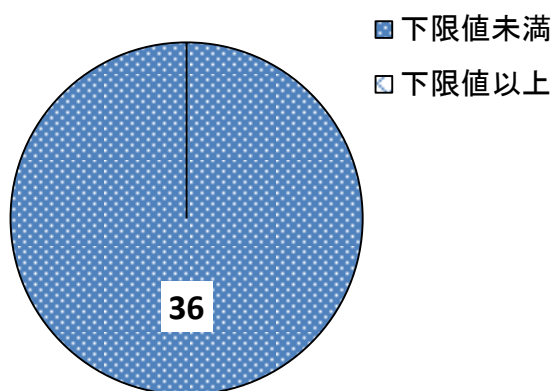
標準液の調製
(使用の都度、調製しているか)



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)



空試験の実施
(検量線範囲の下限値未満であるか)

図4 検査機関における告示法に基づく検査の実施状況(フェノール類)

参加検査機関

水道事業体(4機関)

羽村市水道部
 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
 昭島市水道部

厚生労働大臣登録検査機関(36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
 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

※厚生労働大臣登録番号順

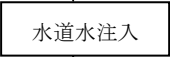
株式会社那須環境技術センター
 東京テクニカル・サービス株式会社
 芝浦セムテック株式会社
 株式会社ビー・エム・エル
 アクアス株式会社
 株式会社新環境分析センター
 東海プラント株式会社
 株式会社ユーベック
 株式会社 保健科学東日本
 株式会社ケイ・エス分析センター
 株式会社総合環境分析
 株式会社環境計量センター
 習和産業株式会社
 日本総合住生活株式会社
 株式会社日本分析
 ヴェオリア・ウォーター・インダストリーズ・ジャパン株式会社
 株式会社環境技研
 株式会社イオ

製造フローシート

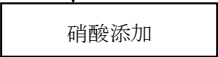
○ 鉄

試料製造

	水質基準値 (mg/L)	設定濃度 (mg/L)
鉄	0.3	0.25±0.02



水道水 300L を添加する。



超微量分析用(精密分析用 UGR 硝酸 1.38)硝酸を 3L 添加

300L に対して 1%(v/v)硝酸水溶液になる

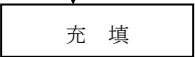
<ブランク水採取：硝酸添加水道水を直接、試料用ポリ瓶に入れる（3L×2本）>



1mg/mL に調製した鉄標準液を 75mL 添加



100 回以上攪拌する。



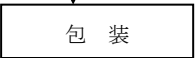
充填容器：ポリ瓶 3L、キャップ

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

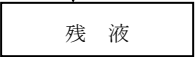
充填本数：3L×90 本



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、009、011、017、021、025、031、033、042、044、052、060、068、076、085 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、鉄測定用試料、フェノール類測定用試料を各 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 20L 廃棄

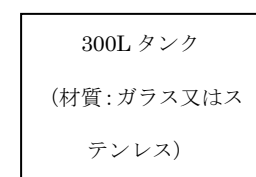
○フェノール類

試料製造

調液は、2ロットで行うこと 以下の調液量は1ロットあたり

<最終目標濃度>

	水質基準値 (mg/L)		設定濃度 (mg/L)
フェノール類	0.005	フェノール	0
		2-クロロフェノール	0
		4-クロロフェノール	0
		2,4-ジクロロフェノール	0.00087
		2,6-ジクロロフェノール	0
		2,4,6-トリクロロフェノール	0.00105



水道水注入

水道水 150 L を添加する。

アスコルビン酸添加

水 1L あたり 0.01-0.02 g 添加. 残留塩素がないことを確認すること

硫酸銅添加

硫酸銅(II)五水和物 150 g (1L あたり 1 g)

pH 調整

(1 + 9) リン酸で pH 約 4 に調整する

<ブランク水採取: pH 調整後の液を直接、試料用**ガラス瓶**に入れる (3 L) >

原料溶液添加

	標準原液 (mg/mL)	添加量 (mL)
2,4-ジクロロフェノール	1	0.130
2,4,6-トリクロロフェノール	1	0.160

各種の標準原液 (1mg/mL) を、上記の表のとおりに添加する。

攪 拌

100 回以上攪拌する。

充 填

充填容器: ガラス瓶 3L、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)

重点前初流カット: 5L、充填本数: 3L × 43 本

包 装

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。

ラベル番号はロット番号、ロット内試料番号の順で記載する。

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、009、011、017、

021、025、031、033、042、044、052、060、068、076、085 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、鉄測定用試料、フェノール類測定用試料を各 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

残液: 約 13L 廃棄

平成 27 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：鉄及びその化合物（以下、「鉄」という。）
- 2) 有機物：フェノール類

3 配付試料の概要

試料着日：平成 27 年 10 月 5 日（月）午前（料金着払い）

試料名	量	個数	備考
試料 A 鉄	3 L ポリ瓶	1	水溶液 告示法に従い試薬添加済み
試料 B フェノール類	3 L 褐色ガラス瓶	1	水溶液 告示法に従い試薬添加済み

＊片方のみの参加の場合も、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ください。

試料名	検査方法
試料 A 鉄	平成 15 年 厚生労働省告示第 261 号[最終改正平成 27 年 3 月 12 日厚生労働省告示第 56 号]、別表 第 3、第 4、第 5 又は第 6 に定める方法
試料 B フェノール類	平成 15 年 厚生労働省告示第 261 号[最終改正平成 27 年 3 月 12 日厚生労働省告示第 56 号]、別表 第 29 又は第 29 の 2 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ください。
- 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 「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)～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）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ください（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部を提出してください。

（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桁目を四捨五入する）で入力してください（特に単位には注意すること）。
- 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27年11月2日（月）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①から③の基準により評価します。

- ① 鉄の場合、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。
フェノール類の場合、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。
- ② 検査機関内変動係数が、鉄は 10%、フェノール類は 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。

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 27 年 12 月 18 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 28 年 3 月 7 日（月） 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：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