

**令和元年度
水道水質検査精度管理講評会**

令和 2 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. 実施の概要	
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 塩素酸	2
2 ホルムアルデヒド	4
IV. 告示法に基づく検査の実施状況	
1 塩素酸	5
2 ホルムアルデヒド	5
V. まとめ	6
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(塩素酸)	12
図 4 告示法に基づく検査の実施状況(ホルムアルデヒド)	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 令和元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	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、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

39 機関(資料1(14 ページ)のとおり)

2 実施項目

(1) 塩素酸

(2) ホルムアルデヒド

3 配付試料

配付試料の調製及び容器への分注は、関東化学株式会社が行った。

塩素酸の配付試料は、水道水にエチレンジアミン溶液(50 mg/mL)を添加して残留塩素を除去した後、塩素酸標準原液(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。ホルムアルデヒドの配付試料は、ミネラルウォーターにホルムアルデヒド標準原液(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(15~16 ページ)のとおりである。実施項目の設定濃度は、最終添加濃度として、塩素酸 0.22 mg/L 及びホルムアルデヒド 0.060 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「令和元年度水道水質検査精度管理実施要領」(資料3(17~19 ページ))に基づいて保存し、塩素酸は配付後15日目まで、ホルムアルデヒドは3日目まで濃度の経時変化を調べた。その結果、塩素酸、ホルムアルデヒド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

令和元年9月30日(月)を試料配付日とし、令和元年10月25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、令和元年9月30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「令和元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、最終改正平成 30 年 3 月 28 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 塩素酸の場合、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。
ホルムアルデヒドの場合、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、塩素酸は 10% 以下、ホルムアルデヒドは 20% 以下であること。

Ⅲ. 精度管理の解析結果

塩素酸、ホルムアルデヒドの解析結果の概要を表 1 に示す。各検査機関内における塩素酸、ホルムアルデヒドの濃度の平均値、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、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 = ± 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 20 ページに示すとおりである。

1 塩素酸

(1) 解析結果の概要(表 1(7 ページ))

参加検査機関数は 39 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 0.281 mg/L、最小値は 0.214 mg/L で、平均値は 0.247 mg/L、中央値は 0.249 mg/L であった。各検査機関の z スコアの範囲は -5.62~4.99、誤差率の範囲は -14.3 ~ 12.7% であった。また、検査機関内変動係数は最大で 2.8%、検査機関間変動係数は 5.4% 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

Grubbs 棄却検定により 1 機関(No.11)が棄却され、6 機関(No.9、No.22、No.24、No.25、No.28

及びNo.37)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及び改善策を次に示す。

検査機関 No.11 が Grubbs 棄却検定で棄却された原因は、イオンクロマトグラフの精度管理が 3 件同時に進行したことで検査員が混乱し、配付試料を 2 倍希釈したが等倍として計算したためであった。改善策は、2 つ以上の精度管理が同時期に実施される場合、精度管理毎に担当者を決めること、進捗状況を野帳にまとめ経過を逐次上司に報告すること、及びこれらの改善策を検査員に教育し周知徹底することであった。

検査機関 No.9 が評価基準を満たさなかった原因は、クロマトグラムの塩素酸ピークの手前にあったベースラインのくぼみの影響で塩素酸の測定誤差が大きくなったためであった。改善策は、溶離液の組成を変更することであった。

検査機関 No.22 が評価基準を満たさなかった原因は、分離カラムの劣化により塩素酸ピークと臭化物イオンピークとの分離が悪く、塩素酸の面積値が低く算出されたためであった。改善策は、カラムの定期的な交換、分析精度に関する測定データチェック項目のダブルチェック、及び精度不良情報の共有化であった。

検査機関 No.24 が評価基準を満たさなかった原因は、標準液の調製ミスであった。改善策は、検量線作成時に他の検査員が調製した標準液も同時測定し、各濃度点で誤差がないことを確認することであった。

検査機関 No.25 が評価基準を満たさなかった原因は、分離カラムの劣化により近傍にある未同定ピークとの分離が不十分となり塩素酸の面積値が低く算出されたためであった。改善策は、古いカラムの廃棄及び新品カラムへの交換であった。

検査機関 No.28 が評価基準を満たさなかった原因は、ろ過処理時のろ過器具への吸着であった。改善策は、ろ過器具の材質の変更に加えて、浄水試料の分析には使用年数の短い分析機器を使用することであった。

検査機関 No.37 が評価基準を満たさなかった原因は、標準作業書(SOP)に記載のない臭化物イオンを他依頼の対応のため臨時的に標準液へ添加して分析したことにより、塩素酸標準液の面積値に正の誤差を与えたためであった。改善策は、今後、標準液に臭化物イオンを添加しないことであった。

以上の原因及び改善策を当センターで精査した。検査機関 No.11 は、複数の精度管理業務を 1 人で行ったことによる計算ミスが原因であった。繁忙期においてもできるだけ業務毎に担当者を決め、チェック体制を遵守する必要がある。検査機関 No.9 は、溶離液の組成を変更することで、塩素酸のピーク分離を良好にすることができた。検査機関 No.24 は、標準液の調製ミスが原因であった。当該機関の改善策に加えて、日頃の標準液ピークの面積値を記録しておき、分析ごとに過去の面積値と比較することも必要であるとする。検査機関 No.22 及び No.25 は、分離カラムの劣化が原因であった。ピークの分離状態を随時確認するとともに、カラム交換の条件について SOP に明記する必要がある。検査機関 No.28 は、検量線及び標準原液の劣化についても検討したが原因となる問題点はなかった。一般的に、ろ過操作により塩素酸濃度が減少することは考えにくい。また、当該機関と同材質のろ過装置を使用している他の参加機関の報告値を確認したところ、特に低い値

は見られなかった。しかし、今回の対策により分析値の改善が認められたことから、改善策は評価できると判断した。ただし、評価基準を満たさなかった原因は他の要因も考えられるため、今後は妥当性評価を実施するなどして検査精度を随時確認する必要がある。最後に検査機関 No.37 は、水質基準項目の検査では SOP を遵守して試験を実施しなければならない。また、いくつかの標準液を混合する場合には、他成分の定量に影響がないことを十分確認してから使用する必要がある。塩素酸の分析ではこれらの点に注意し、検査精度の向上に努めていただきたい。

2 ホルムアルデヒド

(1) 解析結果の概要(表 1(7 ページ))

参加検査機関は 35 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 0.0748 mg/L、最小値は 0.0430 mg/L で、平均値は 0.0602 mg/L、中央値は 0.0602 mg/L であった。各機関の z スコアの範囲は-5.55 ~ 4.73、誤差率の範囲は-28.5 ~ 24.3%であった。また、検査機関内変動係数は最大で 4.1%、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及び改善策

Grubbs 棄却検定により 1 機関(No.11)が棄却され、4 機関(No.6、No.10、No.23 及び No.29)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。これらの検査機関から報告された原因及び改善策を次に示す。

検査機関 No.11 が Grubbs 棄却検定で棄却された原因は、報告書及び計算書への入力ミスであった。改善策は、報告書をまとめる際には精度管理に携わった検査員全員でチェックし、経過を逐次上司に報告すること、及びこれらの情報を検査員に教育し、周知徹底することであった。

検査機関 No.6 が評価基準を満たさなかった原因は、分析に使用した分液ロートの汚染であった。改善策は、分液ロートを使用直前に加熱処理をすることの徹底であった。

検査機関 No.10 が評価基準を満たさなかった原因は、標準液調製に使用したメタノールの汚染であった。改善策は、標準液調製に使用するメタノールは未開封のものを使用することの徹底、標準作業書及び試験手順等の教育、検量線の傾きと切片に管理基準を定めて確認することであった。

検査機関 No.23 が評価基準を満たさなかった原因は、標準液の添加量過多による検量線不良であった。改善策は、検量線作成にはマイクロシリンジを使用することであった。

検査機関 No.29 が評価基準を満たさなかった原因は、作業場所の室内空気からの汚染であった。また、使用した器具の汚染、担当者の技術力不足も挙げられた。改善策は、定期的な換気及び当該物質の測定等による実施室内環境の改善、試料の希釈や標準液の調製には新しい精製水を使用すること、及び教育訓練の実施であった。

以上の原因及び改善策を当センターで精査した。検査機関 No.11 及び No.23 は、入力ミスや標準液の添加量過多といった人為的なミスであった。これらの機関はチェック体制の強化や教育訓練の実施が求められる。検査機関 No.6、No.10、及び No.29 は、分析に使用する器具及び溶媒等の汚染が原因であった。標準液を調製する溶媒や試料の希釈水についても、未開封の溶媒の使用や空

試験により汚染の有無を確認する等の対策を行い、汚染の影響のない条件の下で検査を行う必要がある。また、検量線について日頃から傾きと切片を記録し管理することで、汚染を含めた標準液調製の不備の有無を確認することができる。ホルムアルデヒドの分析ではこれらの点に注意し、検査精度の向上に努めていただきたい。

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 塩素酸における試験の実施状況(図 3(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、2 週間以内に試験することとしているが、全参加検査機関で 2 週間以内に試験をしていた。

(2) 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、39 機関中 3 機関がろ過処理を実施していなかった。

(3) 標準液の調製

標準原液は、39 機関中 2 機関が自己調製標準原液を、36 機関が単一成分の市販標準原液を、1 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、39 機関中 1 機関が試験開始日より前に調製していた。

(4) 検量線の作成

告示法では、検量線の濃度範囲の上限は 1.2 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。また、検量線にブランク値を用いている機関が 39 機関中 1 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、39 機関中 1 機関が実施していなかった。

2 ホルムアルデヒドにおける試験の実施状況(図 4(13 ページ))

(1) 検査方法

告示法では、ホルムアルデヒドの検査方法として溶媒抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフィー質量分析法(以下 GC/MS 法と略す)、誘導体化－高速液体クロマトグラフ法(以下 HPLC 法と略す)及び誘導体化－液体クロマトグラフィー質量分析法(以下 LC/MS 法と略す)が規定されている。35 機関中 18 機関が GC/MS 法で、15 機関が HPLC 法で、2 機関が LC/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、72 時間以内に試験することとしている。35 機関中 2 機関が 72 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、35 機関中 1 機関が自己調製標準原液を、34 機関が単一成分の市販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、35 機関中 2 機関が試験操作開始日より前に調製していた。

(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。35 機関中 3 機関が 0.1mg/L を超えて検量線を作成していた。検量点数については、全参加検査機関が 4 段階以上の標準液を用いていた。また、検量線にブランク値を用いている機関が 35 機関中 1 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、塩素酸及びホルムアルデヒドについて外部精度管理を実施した。また、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った。

(1) 塩素酸について

39 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、6 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、希釈倍率の計算ミス、ベースラインの不良、カラムの劣化、標準液の調製ミス、SOP に記載のない成分の標準液添加が挙げられた。これらの改善策は、精度管理ごとに担当者を決めること、進捗状況を逐次上司へ報告すること、溶離液の組成変更、分離カラムの定期的な交換、分析精度に関するチェック項目の再確認、精度不良情報の共有化、複数人での標準液濃度確認、及び SOP を遵守することであった。また、原因として、ろ過器具への吸着等による試料濃度の低下が報告されたが、同様の処理をしていた他の検査機関では特に低い値は見られなかったことから、ろ過器具への吸着の他にも原因があると考えられた。

(2) ホルムアルデヒドについて

35 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、4 機関は 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。

この原因として、精度管理結果報告書及び計算書への測定値の入力ミス、分液ロートの汚染、標準液調製に使用したメタノールの汚染、標準液の添加量過多による検量線不良、及び作業場所の室内空気からの汚染が挙げられた。これらの改善策は、報告時の全検査員によるチェック、上司への報告、分液ロートの使用直前の加熱処理、未開封溶媒を用いた標準液調製、職員への教育、検量線の管理基準設定、マイクロシリンジを用いた検量線作成、実施室内環境の改善、新しい精製水の使用、及び教育訓練の実施であった。

表1 解析結果の概要

項目	塩素酸	ホルムアルデヒド
検査機関数	39	35
棄却検定後の検査機関数	38	34
最大値	0.281 mg/L	0.0748 mg/L (0.123 mg/L)
最小値	0.214 mg/L (0.121 mg/L)	0.0430 mg/L
検査機関内変動係数 最大値	2.8 %	4.1 %
平均値	0.247 mg/L	0.0602 mg/L
標準偏差	0.013 mg/L	0.0065 mg/L
検査機関間変動係数	5.4 %	10.8 %
検査機関間中央値	0.249 mg/L	0.0602 mg/L
zスコアの±3の範囲	0.230 ~ 0.268	0.0509 ~ 0.0694
中央値の±10% 又は±20%の範囲	0.224 ~ 0.274	0.0481 ~ 0.0722
zスコアの範囲	-5.62 ~ 4.99	-5.55 ~ 4.73
誤差率の範囲(%)	-14.3 ~ 12.7	-28.5 ~ 24.3
Grubbs棄却検定で棄却された検査機関数	1	1
評価基準を満たさなかった検査機関数	6	4
水質基準値	0.6 mg/L	0.08 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

塩素酸

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.251	0.005	1.9
2	0.251	0.002	0.7
3	0.254	0.001	0.4
4	0.248	0.001	0.4
5	0.255	0.001	0.4
6	0.245	0.002	0.9
7	0.256	0.002	0.8
8	0.253	0.001	0.4
9	0.281	0.008	2.8
10	0.251	0.001	0.2
11	0.121	0.001	0.7
12	0.244	0.002	0.9
13	0.250	0.000	0.0
14	0.250	0.002	0.6
15	0.243	0.001	0.2
16	0.270	0.004	1.4
17	0.260	0.002	0.9
18	0.252	0.002	0.8
19	0.256	0.001	0.4
20	0.251	0.000	0.0
21	0.245	0.001	0.3
22	0.221	0.001	0.6
23	0.245	0.001	0.2
24	0.219	0.001	0.3
25	0.222	0.000	0.0
26	0.253	0.001	0.3
27	0.248	0.000	0.2
28	0.223	0.002	0.7
29	0.245	0.001	0.5
30	0.257	0.001	0.4
31	0.248	0.000	0.2
32	0.243	0.003	1.2
33	0.253	0.002	0.7
34	0.248	0.003	1.3
35	0.249	0.000	0.2
36	0.251	0.001	0.3
37	0.214	0.001	0.6
38	0.242	0.001	0.3
39	0.236	0.002	0.7

ホルムアルデヒド

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.0594	0.0007	1.1
2	—	—	—
3	0.0623	0.0014	2.2
4	0.0512	0.0008	1.6
5	0.0605	0.0003	0.4
6	0.0723	0.0010	1.4
7	0.0554	0.0014	2.5
8	0.0600	0.0015	2.5
9	0.0609	0.0025	4.1
10	0.0430	0.0011	2.5
11	0.123	0.003	2.1
12	0.0683	0.0007	1.0
13	0.0596	0.0002	0.3
14	0.0571	0.0002	0.4
15	—	—	—
16	—	—	—
17	0.0619	0.0009	1.5
18	0.0641	0.0008	1.2
19	0.0632	0.0003	0.5
20	0.0619	0.0014	2.2
21	0.0538	0.0004	0.7
22	0.0602	0.0009	1.5
23	0.0476	0.0001	0.1
24	0.0600	0.0004	0.6
25	0.0603	0.0007	1.1
26	0.0710	0.0005	0.7
27	0.0649	0.0001	0.2
28	0.0590	0.0009	1.5
29	0.0748	0.0004	0.5
30	0.0512	0.0006	1.1
31	0.0585	0.0006	1.0
32	0.0623	0.0010	1.7
33	0.0600	0.0016	2.6
34	0.0561	0.0007	1.2
35	0.0601	0.0004	0.6
36	0.0580	0.0008	1.4
37	0.0690	0.0022	3.2
38	—	—	—
39	0.0605	0.0014	2.3

※— は不参加

表3 各検査機関のzスコア及び誤差率

塩素酸

検査機関番号	zスコア	誤差率(%)
1	0.35	0.9
2	0.35	0.9
3	0.82	2.1
4	-0.22	-0.6
5	0.85	2.2
6	-0.69	-1.8
7	1.04	2.6
8	0.66	1.7
9	4.99	12.7
10	0.22	0.6
11	-20.16	-51.3
12	-0.79	-2.0
13	0.13	0.3
14	0.06	0.2
15	-1.04	-2.6
16	3.25	8.3
17	1.64	4.2
18	0.38	1.0
19	1.07	2.7
20	0.28	0.7
21	-0.63	-1.6
22	-4.48	-11.4
23	-0.60	-1.5
24	-4.83	-12.3
25	-4.29	-10.9
26	0.60	1.5
27	-0.16	-0.4
28	-4.20	-10.7
29	-0.63	-1.6
30	1.26	3.2
31	-0.16	-0.4
32	-0.95	-2.4
33	0.54	1.4
34	-0.22	-0.6
35	-0.06	-0.2
36	0.25	0.6
37	-5.62	-14.3
38	-1.17	-3.0
39	-2.05	-5.2

※－ は不参加

ホルムアルデヒド

検査機関番号	zスコア	誤差率(%)
1	-0.24	-1.2
2	－	－
3	0.70	3.6
4	-2.90	-14.9
5	0.10	0.5
6	3.92	20.2
7	-1.54	-7.9
8	-0.07	-0.3
9	0.24	1.2
10	-5.55	-28.5
11	20.26	104.1
12	2.63	13.5
13	-0.18	-0.9
14	-0.99	-5.1
15	－	－
16	－	－
17	0.55	2.8
18	1.28	6.6
19	0.99	5.1
20	0.55	2.8
21	-2.07	-10.7
22	0.02	0.1
23	-4.08	-21.0
24	-0.04	-0.2
25	0.04	0.2
26	3.50	18.0
27	1.53	7.9
28	-0.39	-2.0
29	4.73	24.3
30	-2.89	-14.8
31	-0.53	-2.7
32	0.70	3.6
33	-0.06	-0.3
34	-1.31	-6.7
35	-0.02	-0.1
36	-0.70	-3.6
37	2.85	14.6
38	－	－
39	0.09	0.5

※－ は不参加

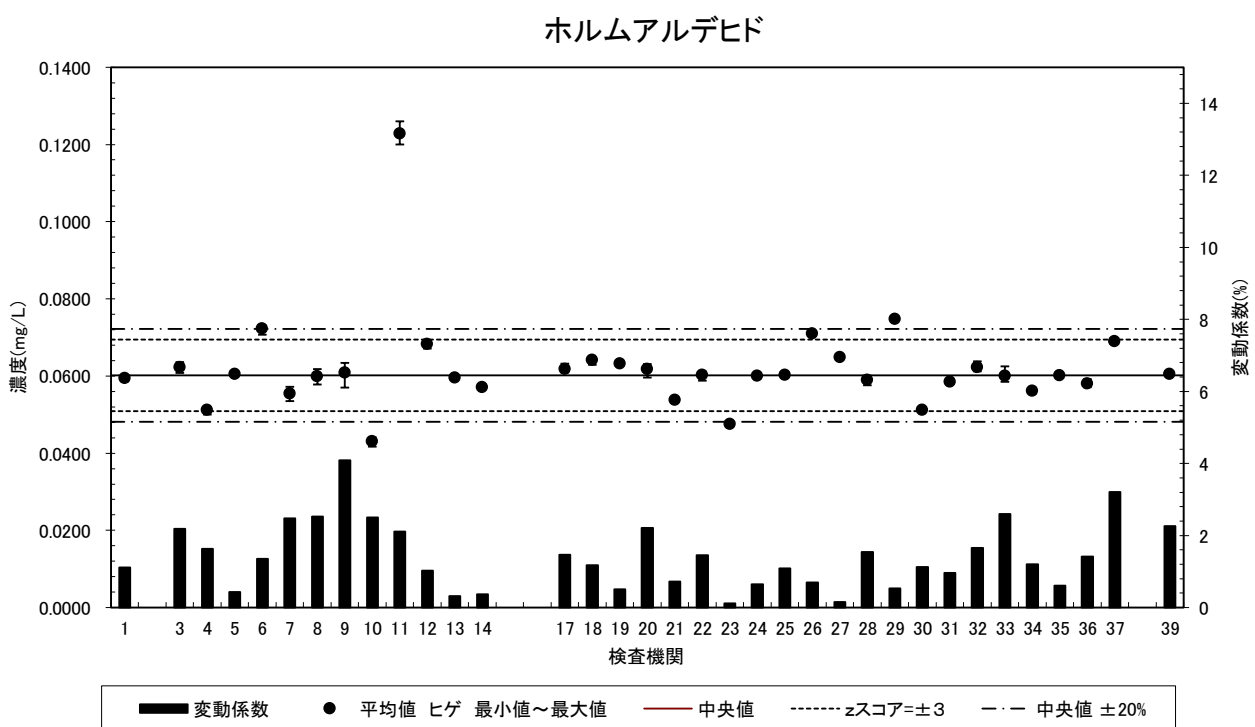
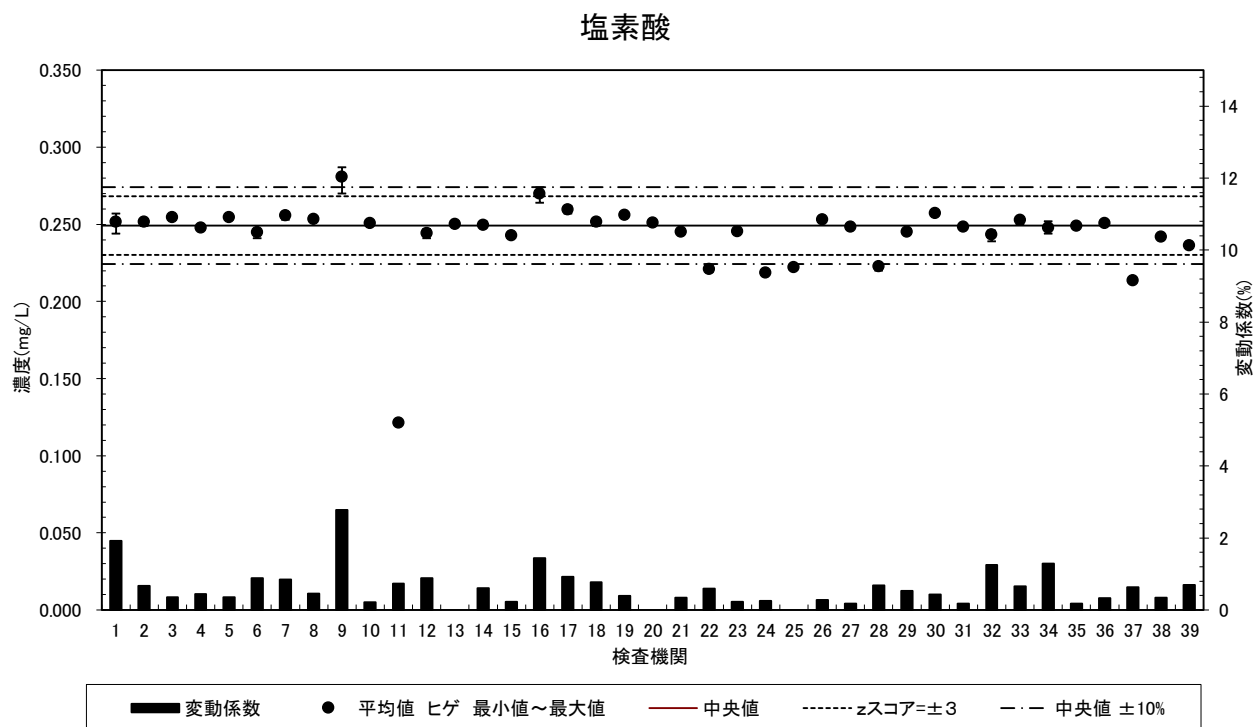


図1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数

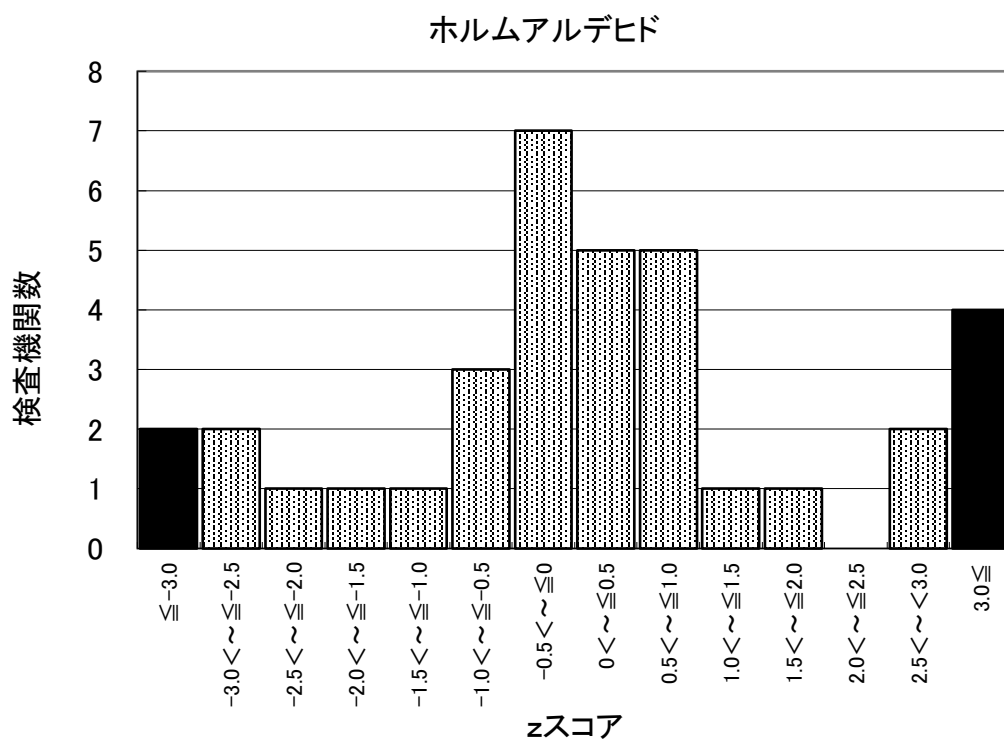
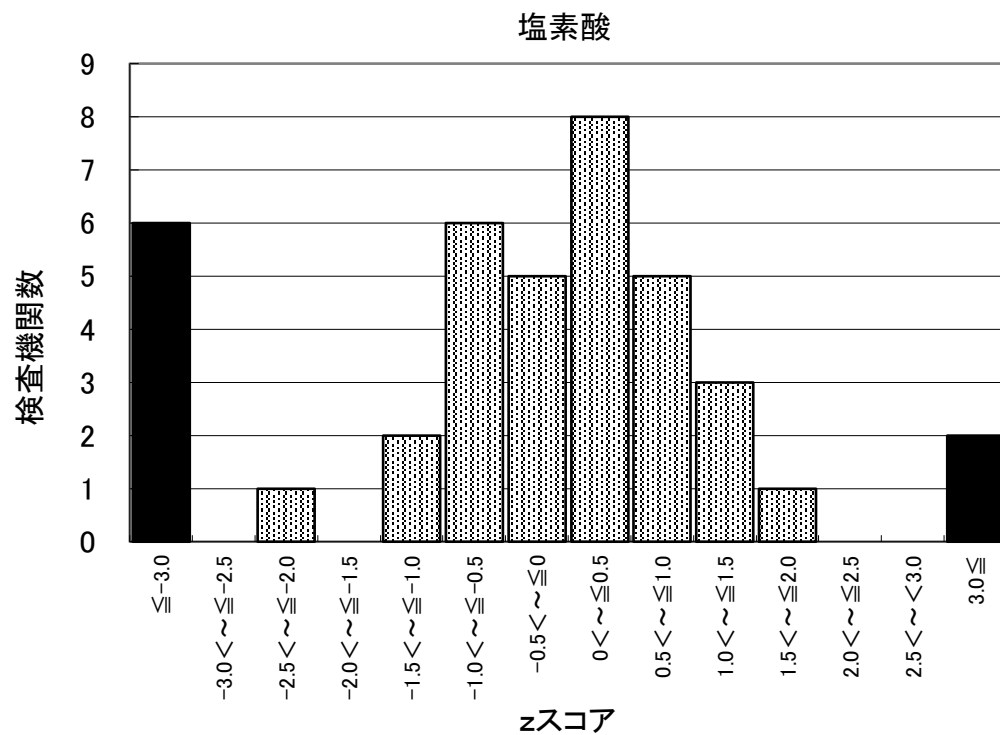
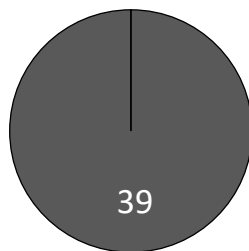


図2 検査機関におけるzスコアの度数分布

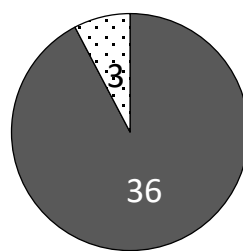
【試験開始までの日数】

速やかに試験できない場合、2週間以内に試験する。



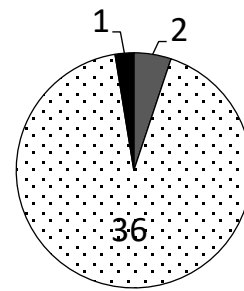
■ 2週間以内

【ろ過処理】



■ 行った □ 行わなかった

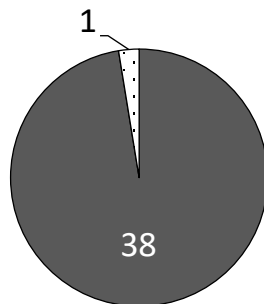
【標準原液の調製】



■ 自己調製標準原液
□ 市販標準原液
■ 市販混合標準原液

【標準液の調製】

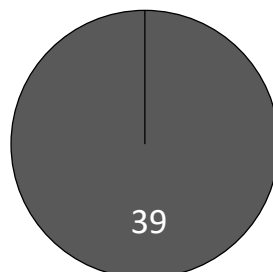
標準液は、使用の都度調製する。



■ 用時調製 □ 試験開始日以前に調製

【検量線範囲】

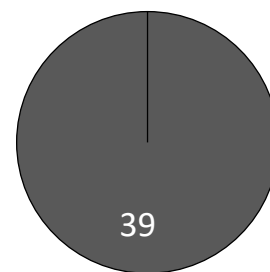
検量線系列の濃度調製した濃度は1.2 mg/Lを超えてはならない。



■ 1.2 mg/L以内

【検量線の濃度点数】

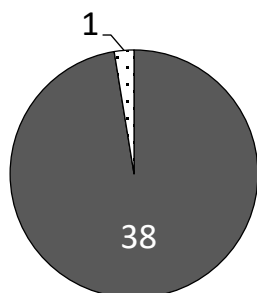
標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り...



■ 4点以上

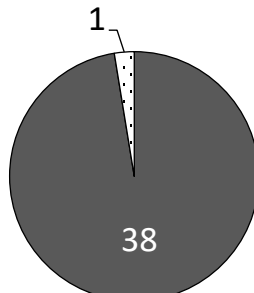
【検量線にブランク値を含むか】

検量線の作成では、ブランク試料を含まない...



■ 含まない □ 含む

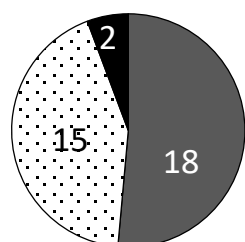
【空試験】



■ 行った □ 行わなかった

図3 告示法に基づく検査の実施状況(塩素酸)

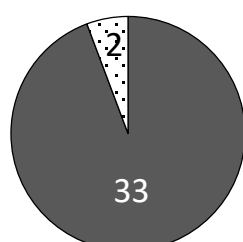
【検査方法】



■ 溶媒抽出-誘導体化-GC/MS法
□ 誘導体化-HPLC法
■ 誘導体化-LC/MS法

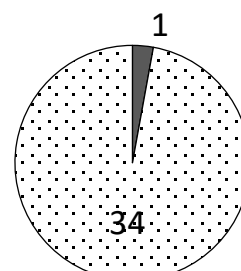
【試験開始までの日数】

速やかに試験できない場合、72時間以内に試験する。



■ 72時間以内 □ 72時間超

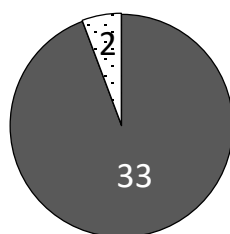
【標準原液の調製】



■ 自己調製標準原液
□ 市販標準原液

【標準液の調製】

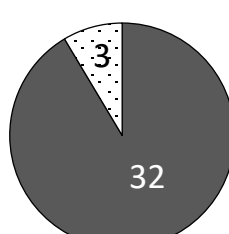
標準液は、使用の都度調製する。



■ 用時調製 □ 試験開始日以前に調製

【検量線範囲】

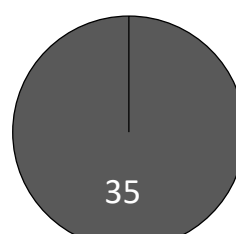
検量線系列の濃度調製した濃度は0.1 mg/Lを超えてはならない。



■ 0.1 mg/L以内 □ 0.1 mg/L超

【検量線の濃度点数】

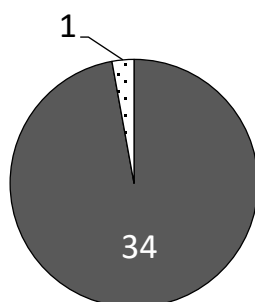
標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り...



■ 4点以上

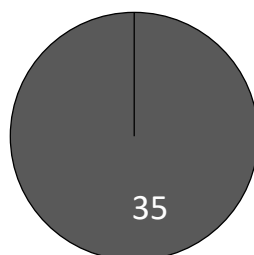
【検量線にブランク値を含むか】

検量線の作成では、ブランク試料を含まない...



■ 含まない □ 含む

【空試験】



■ 行った

図4 告示法に基づく検査の実施状況(ホルムアルデヒド)

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(35機関)

※厚生労働大臣登録番号順

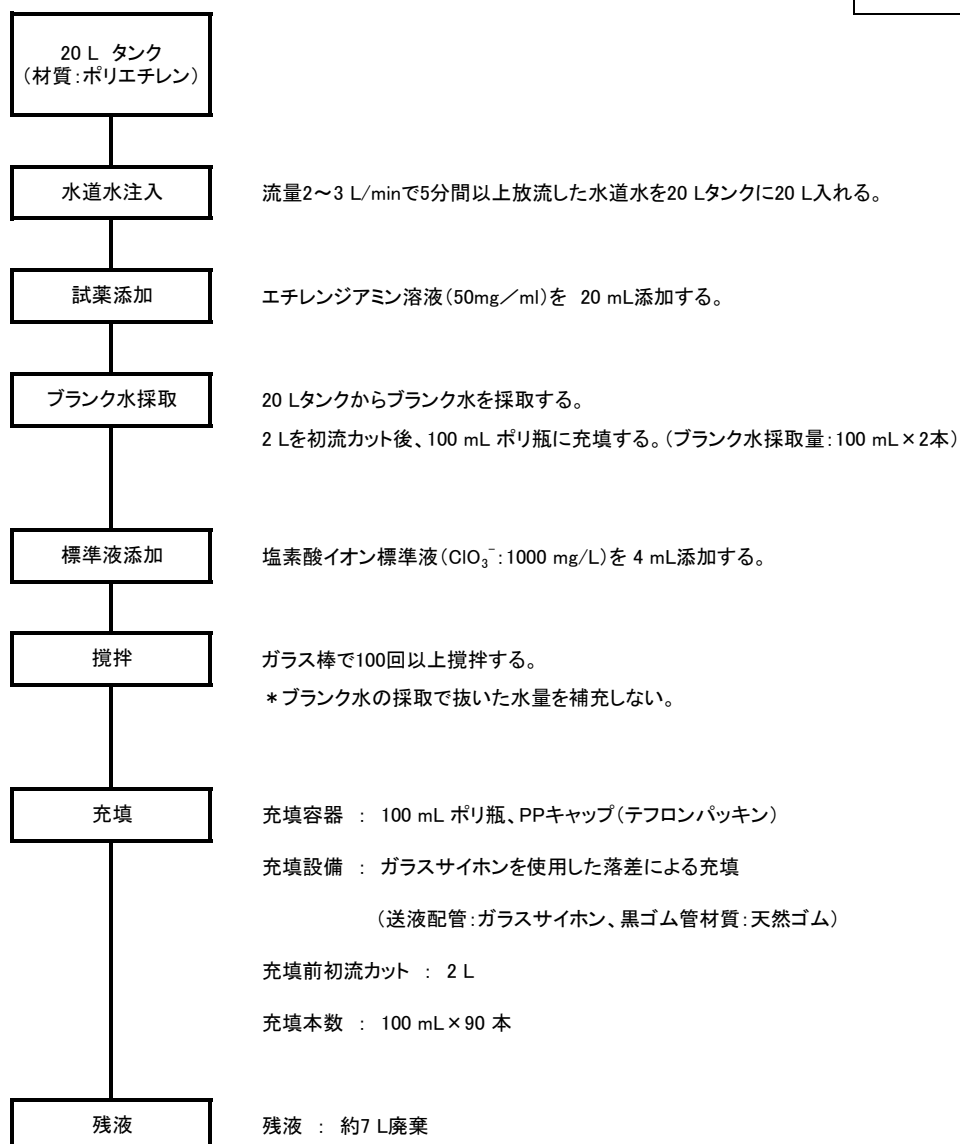
一般社団法人東京都食品衛生協会	三菱ケミカルアクア・ソリューションズ株式会社
内藤環境管理株式会社	東京テクニカル・サービス株式会社
株式会社江東微生物研究所	芝浦セムテック株式会社
平成理研株式会社	アクアス株式会社
中外テクノス株式会社	株式会社新環境分析センター
環境未来株式会社	東海プラント株式会社
一般財団法人東京顕微鏡院	株式会社ユーベック
オーヤラックスクリーンサービス株式会社	株式会社保健科学東日本
株式会社メイキョー	株式会社ケイ・エス分析センター
株式会社静環検査センター	株式会社総合環境分析
いであ株式会社	株式会社環境計量センター
株式会社東洋検査センター	日本総合住生活株式会社
一般財団法人日本食品分析センター	株式会社日本分析
ユーロフィン日本環境株式会社	株式会社環境技研
藤吉工業株式会社	株式会社イオ
株式会社山梨県環境科学検査センター	株式会社ショウエイ
前澤工業株式会社	ヒロエンジニアリング株式会社
株式会社総合水研究所	

製造フローシート

○ 塩素酸

試料製造

項目	添加濃度
塩素酸	0.22 mg/L

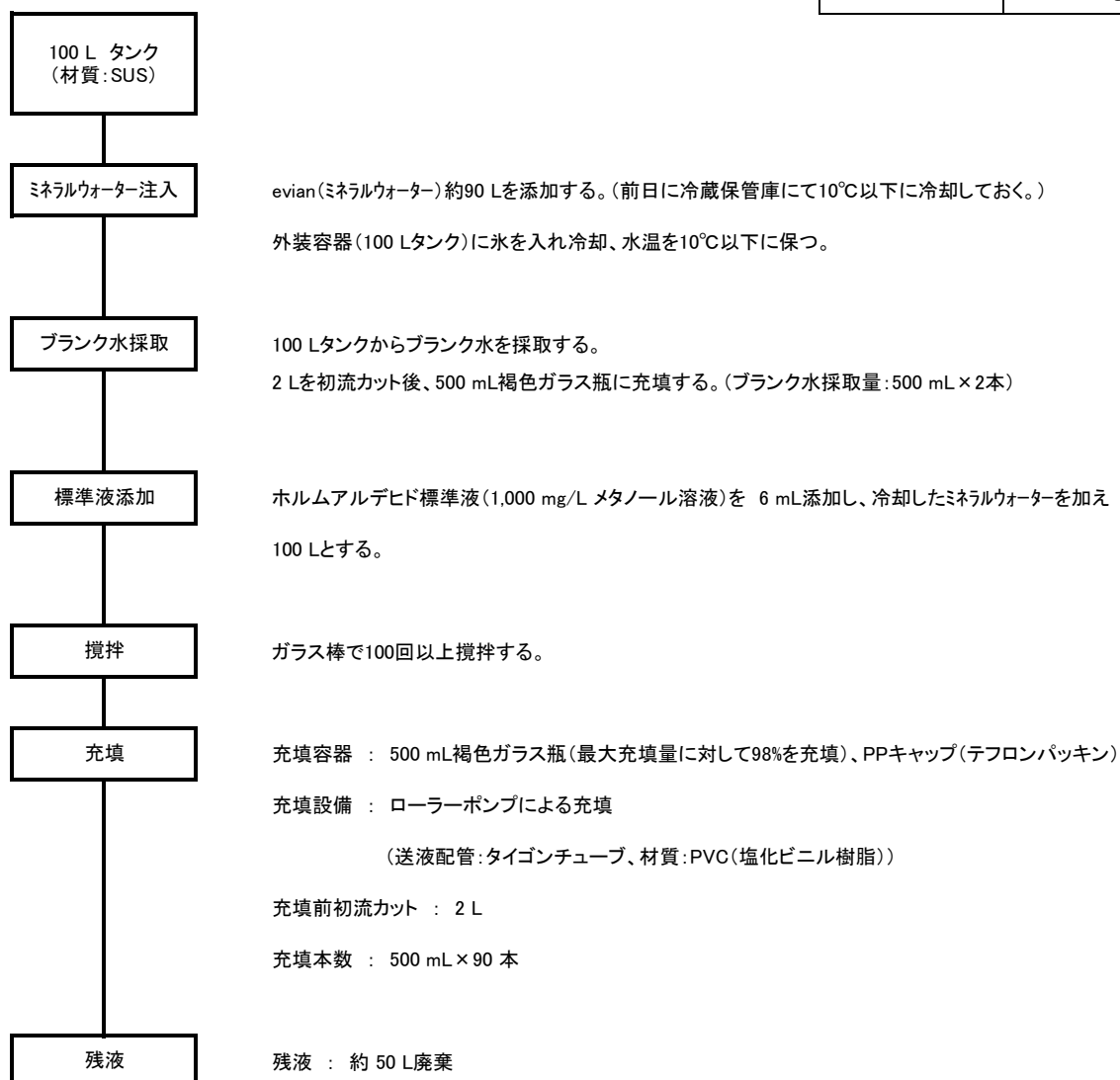


製造フローシート

○ ホルムアルデヒド

試料製造

項目	添加濃度
ホルムアルデヒド	0.060 mg/L



令和元年度水道水質検査精度管理実施要領

1 目的

東京都では、「東京都水道水質管理計画」(平成5年12月14日策定、平成22年3月23日改正)により、東京都健康安全研究センターが中心となり、水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた検査機関(以下、「検査機関」という。)に対して外部精度管理を実施しています。

本事業は、対象となる検査機関が同一の試料を分析し、分析実施上の問題点やデータのバラツキの程度と正確さに関する実態を把握するとともに、技術向上に資する基礎資料を収集し、検査機関の水質検査の信頼性を一層高めることを目的とします。

2 分析項目

- (1) 無機物:塩素酸
- (2) 有機物:ホルムアルデヒド

3 配付試料の概要

試料着日:令和元年9月30日(月曜日)午前(料金着払い)

試料名	容量	個数	備考
試料 A 塩素酸	100 mL ポリ瓶	1	水溶液 エチレンジアミン溶液添加済
試料 B ホルムアルデヒド	500 mL 褐色ガラス瓶	1	水溶液

* 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で実施してください。

試料名	検査方法
試料 A 塩素酸	平成15年 厚生労働省告示第261号[最終改正平成30年3月28日厚生労働省告示第138号]、別表 第16の2に定める方法
試料 B ホルムアルデヒド	平成15年 厚生労働省告示第261号[最終改正平成30年3月28日厚生労働省告示第138号]、別表 第19、第19の2又は第19の3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、配付した分析用試料から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 「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、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。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) 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。

(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

令和元年 10 月 25 日(金曜日)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、以下のア及びイの基準により評価します。

ア 塩素酸の場合、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。

ホルムアルデヒドの場合、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、塩素酸は 10% 以下、ホルムアルデヒドは 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：令和元年 12 月 13 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 2 年 3 月 4 日（水曜日） 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：6634）

【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：5204）

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 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 α %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 (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 $[\{i(N-1)/4\}+1]$ 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