

平成 24 年度
水道水質検査精度管理講評会

平成 25 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	2
6	解析機関	2
7	評価方法	2
III.	精度管理の解析結果	
1	シアン	2
2	1,2-ジクロロエチレン	3
3	まとめ	4
	図表	
	表 1 解析結果の概要	6
	表 2 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数	7
	表 3 各検査機関の z スコア及び誤差率	8
	図 1 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数	9
	図 2 検査機関における z スコアの度数分布	10
	製造フローシート	11
	資料その他	
	参加機関	14
	平成 24 年度水質精度管理実施要領	15
	棄却検定及び z スコアの計算法	19

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することとしている。

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 参加機関

38 機関、別紙（14 ページ）のとおり

2 実施項目

- (1) シアン化物イオン及び塩化シアン（以下、シアンという。）
- (2) シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン（以下、1,2-ジクロロエチレンという。）

3 配付試料

配付試料の調製・分注は関東化学株式会社が行った。

シアンの配付試料は、超純水にリン酸緩衝液を添加し、予め調製した塩化シアン溶液（シアン化物イオンとして 0.60mg/L）を添加して、100mL のポリエチレン瓶に分注した。1,2-ジクロロエチレンの配付試料は、超純水にシス-1,2-ジクロロエチレン、トランス-1,2-ジクロロエチレンを添加して調製し、500mL のガラス容器に分注した。配布試料の詳細な製造フローシートは別紙（11～13 ページ）のとおりである。

実施項目の設定濃度は、最終目標濃度としてシアン 0.003mg/L、シス-1,2-ジクロロエチレン 0.008mg/L、トランス-1,2-ジクロロエチレン 0.005 mg/L とした。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。なお、配付試料は「平成 24 年度水質精度管理実施要領」に基づいて保管し、濃度の経時変化を調べた結果、シアンと 1,2-ジクロロエチレンともに配付後 1 週間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 24 年 9 月 24 日（月曜日）を試料配付日とし、10 月 15 日（月曜日）までに分析結果の提出を求めた。

5 実施方法

試料は平成 24 年 9 月 24 日午前までに各検査機関へ到着するように郵送した。各検査機

関は試料受領後、各項目の検査を「平成 24 年度水質精度管理実施要領」に従い実施することとした。なお、検査にあたっては、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、以下、公定法という。）に準拠して分析を 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、厚生労働省が実施している水道水質検査の精度管理に関する調査結果に準じて行った。すなわち、各機関の 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、全機関の報告値について z スコア及び中央値の誤差率を計算した。評価については、各項目において、以下の①～③のいずれかにあてはまる場合、当該項目において判定基準外とし、原因究明及び改善報告書の提出を求めることとした。

- ① 検査機関内平均値が $|z| \geq 3$ かつシアンは検査機関間中央値の $\pm 10\%$ 、1,2-ジクロロエチレンは検査機関間中央値の $\pm 20\%$ を超えること。（ $|z|$ は z スコアの絶対値）
- ② 検査機関内変動係数がシアンは 10% 、1,2-ジクロロエチレンは 20% を超えること。
- ③ 添加していない化合物を基準値の $1/10$ 以上検出した場合

Ⅲ. 精度管理の解析結果

実施項目であるシアンと 1,2-ジクロロエチレンの解析結果の概要を表 1 に示した。各検査機関内におけるシアンと 1,2-ジ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 に示した。また、平均値、標準偏差及び変動係数を図 1 に示し、各プロットにおいて平均値を●で、最小値～最大値をヒゲで示した。中央値は実線、z スコア = ± 3 は点線、中央値 $\pm 10\%$ は一点鎖線で示している。また、変動係数の値を棒グラフに示した。

棄却検定の方法と z スコアの算出方法を 19 ページに添付した。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 に示した。また、検査機関における z スコアの度数分布を図 2 に示した。

1 シアン

1) 結果の概要

参加機関数は 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。濃度範囲は $0.00142 \sim 0.00401$ mg/L であった。中央値は 0.00247 mg/L、中央値 $\pm 10\%$ の濃度範囲は $0.00222 \sim 0.00272$ mg/L、z スコア = ± 3 の濃度範囲は $0.00153 \sim$

0.00341mg/L で、 z スコア = ± 3 の濃度範囲の方が中央値 $\pm 10\%$ の濃度範囲より広がった。

各機関の z スコア の範囲は $-3.34 \sim +4.92$ 、中央値に対する誤差率の範囲は $-42.3 \sim +62.4\%$ であった。機関内変動係数は最大で 4.2% だったものの、機関間変動係数は 19.0% で機関間にばらつきが見られた。

2) 判定基準外の原因及び改善策

判定基準外の機関は 2 機関 (No.30、33) で、いずれの機関も、 z スコア 及び中央値に対する誤差率が判定基準外であった。

検査機関 No.30 が判定基準外となった原因は、機関間の中央値が 0.00247mg/L であるのに対し、機関内の平均値が 0.00142mg/L と約半分であったことから、標準液の調製もしくは、配付試料の希釈の問題が想定されるが、今回の分析において、当該機関は配布試料の希釈をしていないので、標準液の調製過程でのミスが疑われた。しかし、原因究明の再レポートを確認したところ、標準液の調製において問題は見当たらなかった。また、標準作業書についても適切であり、原因を特定することは出来なかった。そこで、精度管理用試料を再度調製し、当該機関と東京都健康安全研究センターで再分析したところ、2 機関の誤差率は 10% 以内で大きな差はなかった。

検査機関 No.33 が判定基準外となった原因は、検量線作成時の標準液の設定が不適當であったと言える。水質基準が 0.01mg/L のシアンを測定するのに、各標準液の濃度設定が 0.001 、 0.01 、 0.03 、 0.06 、 0.1mg/L と広すぎたため、定量値に大きな誤差を生じる原因となった。配付試料の値が、検量線の中央付近に来るように適切な範囲で設定する必要がある。また、標準液の高濃度側 (0.06 、 0.1mg/L) でピークを過少に積分していたため、検量線の傾きが小さくなり、サンプルの測定値が高くなってしまったことも原因として挙げられる。

2 1,2-ジクロロエチレン

1) 結果の概要

参加機関数は 37 機関であった。

シス-1,2-ジクロロエチレンの測定値 (5 回測定の平均値) の濃度範囲は $0.00501 \sim 0.0162\text{mg/L}$ で、Grubbs の棄却検定で 1 機関が棄却され、棄却検定後の濃度範囲は $0.00501 \sim 0.00728\text{mg/L}$ であった。中央値は 0.00587mg/L で、中央値 $\pm 20\%$ の濃度範囲は $0.00469 \sim 0.00704\text{mg/L}$ 、 z スコア = ± 3 の濃度範囲は $0.00476 \sim 0.00697\text{mg/L}$ で、中央値 $\pm 20\%$ の範囲の方が z スコア = ± 3 の濃度範囲よりわずかに広がった。各機関の z スコア の範囲は $-2.33 \sim +28.1$ 、中央値に対する誤差率の範囲は $-14.6 \sim +176.6\%$ であった。機関内変動係数の最大値は 144.9% で、これは棄却された機関の値であるため、これを除くと 3.9% であった。また、棄却された機関の値を除く機関間変動係数は 8.1% であった。

トランス-1,2-ジクロロエチレンの測定値 (5 回測定 of 平均値) の濃度範囲は $0.00300 \sim 0.00471\text{mg/L}$ であった。中央値は 0.00384mg/L で、中央値 $\pm 20\%$ の濃度範囲は $0.00308 \sim 0.00461\text{mg/L}$ 、 z スコア = ± 3 の濃度範囲は $0.00299 \sim 0.00469\text{mg/L}$ で、 z スコア = ± 3

の濃度範囲と中央値±20%の範囲は、ほとんど変わらなかった。各機関のzスコアの範囲は-2.98～+3.07、中央値に対する誤差率の範囲は-22.0～+22.6%であった。機関内変動係数の最大値は9.8%、機関間変動係数は9.3%であった。

2) 判定基準外の原因及び改善策

判定基準外の機関は2機関で、1機関(No.6)は、シス-1,2-ジクロロエチレンのみ、1機関(No.30)は、シス及びトランス-1,2-ジクロロエチレンで判定基準外であった。No.6はGrubbs検定で棄却され、No.30はzスコア及び中央値に対する誤差率が判定基準外であった。

検査機関No.6が判定基準外となった原因は、チェック体制の不備により、報告書への転記ミスに気付かなかったことであった。原因究明及び改善策のレポートにおいても、再び平均値の記載を誤っており、チェック体制が改善されていなかった。報告書に測定値を記入後、計測値との読みあわせを2人以上で行ったり、平均値や標準偏差、変動係数を計算して、数値に異常が無いかどうかを確認して、確実に転記ミスに気付くようにチェック体制を改善する必要がある。

検査機関No.30が判定基準外となった原因は、機器の不具合による機器精度の低下が考えられた。今後、日常点検において安定性の確認を徹底するとともに、定期的なメンテナンスを行うことが必要である。また、提出資料の中で、標準液の調製濃度の記載が、標準作業書(SOP)と報告書で異なること等SOPに遵守していなかったり、計算過程が不明確といった問題点も見られた。今後は、SOPを見直し、SOPに遵守した適正な検査を行うよう努めるべきである。

3 まとめ

今年度は、シアン及び1,2-ジクロロエチレン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スコア及び中央値の誤差率で行い、結果は次のとおりであった。

1) シアンは34機関について統計処理を行った。34機関中32機関については判定基準外とならず、測定における問題は見られなかった。一方で、2機関がzスコア及び中央値の誤差率で判定基準外となった。その原因は、1機関については特定できなかったが、精度管理用試料を再度調整し、当該機関と東京都健康安全研究センターで再分析したところ、2機関の誤差率は10%以内で大きな差はなかった。また、別の1機関については濃度範囲の広い検量線を使用したため、濃度範囲の広い検量線は測定値に大きな誤差を生じる可能性があり、適切な範囲で定量を行うべきである。

2) 1,2-ジクロロエチレンは、37機関について統計処理を行った。37機関中35機関については判定基準外とならず、測定における問題は見られなかった。一方で、1機関は、シス-1,2-ジクロロエチレンにおいてGrubbsの棄却検定で棄却され、1機関は、シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンにおいてzスコア及び中央値の誤差率で判定基準外となった。その原因は、チェック体制の不備により、測定結果の結果書への転

記ミスに気付かなかったことや機器の不具合による機器精度の低下であった。転記ミスについては、チェック体制を改善することが必要である。また、機器精度低下については、分析前の日常点検において安定性の確認を徹底するとともに、定期的なメンテナンスを行って改善すべきである。

3) 標準作業書 (SOP) と報告書で記載内容が異なるといった例があり、SOP に遵守した適正な検査を行っていく必要がある。

表1 解析結果の概要

項目	シアン	シス-1,2-ジクロロエチレン	トランス-1,2-ジクロロエチレン
検査機関数	34 機関	37 機関	37 機関
棄却検定後の機関数	34 機関	36 機関	37 機関
最大値	0.00401 mg/L	0.00728 mg/L (0.0162 mg/L)	0.00471 mg/L
最小値	0.00142 mg/L	0.00501 mg/L	0.00300 mg/L
機関内変動係数 最大値	4.2 %	144.9 %	9.8 %
平均値	0.00249 mg/L	0.00590 mg/L	0.00387 mg/L
標準偏差	0.00047 mg/L	0.00048 mg/L	0.00036 mg/L
機関間変動係数	19.0 %	8.1 %	9.3 %
中央値	0.00247 mg/L	0.00587 mg/L	0.00384 mg/L
zスコアの±3の範囲	0.00153 ~ 0.00341	0.00476 ~ 0.00697	0.00299 ~ 0.00469
中央値の±10%又は±20%の範囲	0.00222 ~ 0.00272	0.00469 ~ 0.00704	0.00308 ~ 0.00461
zスコアの範囲	-3.34 ~ 4.92	-2.33 ~ 28.1	-2.98 ~ 3.07
誤差率の範囲(%)	-42.3 ~ 62.4	-14.6 ~ 176.6	-22.0 ~ 22.6
判定基準外の機関数①	2 機関	2 機関	1 機関
判定基準外の機関数②	0 機関	1 機関	0 機関
水質基準値	0.01 mg/L	合計で	0.04 mg/L

(): 棄却検定前

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

判定基準外の機関数①: 検査機関内平均値が、zスコア及び誤差率で判定基準外であった検査機関数

判定基準外の機関数②: 検査機関内変動係数が判定基準外であった検査機関数

表2 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数

シア

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.00238	0.00002	0.8
2	0.00205	0.00005	2.7
3	0.00237	0.00001	0.6
4	0.00334	0.00006	1.8
5	0.00244	0.00006	2.4
6	0.00313	0.00006	1.8
7	0.00270	0.00005	1.8
8	0.00193	0.00001	0.7
9	0.00208	0.00007	3.2
10	0.00237	0.00004	1.8
11	0.00325	0.00005	1.5
12	-	-	-
13	-	-	-
14	0.00202	0.00003	1.3
15	0.00226	0.00002	1.1
16	0.00243	0.00002	0.7
17	0.00180	0.00000	0.0
18	0.00199	0.00003	1.3
19	0.00251	0.00010	4.2
20	-	-	-
21	0.00263	0.00009	3.3
22	0.00270	0.00005	1.9
23	0.00235	0.00004	1.7
24	0.00223	0.00002	1.1
25	0.00250	0.00003	1.3
26	0.00256	0.00001	0.5
27	0.00272	0.00003	1.0
28	-	-	-
29	0.00230	0.00006	2.7
30	0.00142	0.00002	1.1
31	0.00268	0.00001	0.5
32	0.00250	0.00006	2.5
33	0.00401	0.00005	1.3
34	0.00265	0.00006	2.3
35	0.00280	0.00002	0.5
36	0.00234	0.00003	1.5
38	0.00271	0.00003	1.2
39	0.00268	0.00001	0.5

※-は不参加

シス-1.2-ジクロロエチレン

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.00572	0.00004	0.6
2	0.00612	0.00006	1.0
3	0.00579	0.00019	3.2
4	0.00518	0.00002	0.5
5	0.00564	0.00002	0.3
6	0.01623	0.02352	144.9
7	0.00630	0.00009	1.4
8	0.00556	0.00007	1.3
9	0.00597	0.00007	1.2
10	0.00590	0.00004	0.6
11	0.00562	0.00005	0.8
12	0.00701	0.00027	3.9
13	0.00591	0.00011	1.9
14	0.00501	0.00018	3.6
15	0.00568	0.00008	1.3
16	0.00609	0.00016	2.6
17	0.00584	0.00011	1.9
18	0.00556	0.00004	0.7
19	0.00558	0.00010	1.9
20	0.00665	0.00006	0.9
21	0.00569	0.00003	0.5
22	0.00522	0.00008	1.5
23	0.00625	0.00014	2.3
24	0.00505	0.00014	2.7
25	0.00552	0.00001	0.3
26	0.00619	0.00012	1.9
27	0.00609	0.00006	1.0
28	0.00581	0.00017	2.9
29	0.00637	0.00010	1.5
30	0.00728	0.00010	1.4
31	0.00607	0.00023	3.7
32	0.00569	0.00003	0.5
33	0.00593	0.00007	1.2
34	0.00597	0.00009	1.5
35	0.00572	0.00011	1.9
36	-	-	-
38	0.00616	0.00009	1.5
39	0.00624	0.00007	1.1

※-は不参加

トランス-1.2-ジクロロエチレン

検査機関 番号	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
1	0.00367	0.00004	1.1
2	0.00392	0.00002	0.6
3	0.00377	0.00018	4.9
4	0.00344	0.00002	0.7
5	0.00370	0.00005	1.3
6	0.00385	0.00010	2.7
7	0.00466	0.00002	0.4
8	0.00364	0.00004	1.0
9	0.00387	0.00005	1.3
10	0.00381	0.00007	1.8
11	0.00377	0.00004	1.2
12	0.00421	0.00021	5.0
13	0.00384	0.00009	2.3
14	0.00300	0.00010	3.5
15	0.00369	0.00007	1.9
16	0.00411	0.00014	3.5
17	0.00405	0.00004	1.0
18	0.00357	0.00001	0.3
19	0.00369	0.00008	2.2
20	0.00456	0.00004	0.9
21	0.00358	0.00002	0.5
22	0.00331	0.00010	3.1
23	0.00432	0.00012	2.8
24	0.00379	0.00015	3.9
25	0.00355	0.00002	0.6
26	0.00422	0.00010	2.5
27	0.00402	0.00004	1.1
28	0.00329	0.00032	9.8
29	0.00386	0.00008	2.1
30	0.00471	0.00010	2.0
31	0.00400	0.00025	6.2
32	0.00361	0.00002	0.5
33	0.00383	0.00009	2.4
34	0.00400	0.00007	1.7
35	0.00408	0.00012	2.9
36	-	-	-
38	0.00407	0.00002	0.4
39	0.00401	0.00005	1.3

※-は不参加

表3 各検査機関のzスコア及び誤差率

シアン		
検査機関 番号	zスコア	誤差率(%)
1	-0.27	-3.4
2	-1.35	-17.1
3	-0.32	-4.0
4	2.77	35.1
5	-0.09	-1.1
6	2.11	26.8
7	0.74	9.4
8	-1.72	-21.8
9	-1.24	-15.7
10	-0.33	-4.2
11	2.48	31.5
12	-	-
13	-	-
14	-1.45	-18.3
15	-0.65	-8.3
16	-0.14	-1.7
17	-2.14	-27.1
18	-1.54	-19.6
19	0.14	1.7
20	-	-
21	0.50	6.4
22	0.74	9.4
23	-0.39	-4.9
24	-0.76	-9.7
25	0.09	1.1
26	0.29	3.7
27	0.81	10.3
28	-	-
29	-0.54	-6.8
30	-3.34	-42.3
31	0.67	8.5
32	0.11	1.3
33	4.92	62.4
34	0.58	7.4
35	1.04	13.2
36	-0.42	-5.4
38	0.78	9.8
39	0.68	8.6

※-は不参加

シス-1,2-ジクロロエチレン		
検査機関 番号	zスコア	誤差率(%)
1	-0.40	-2.5
2	0.69	4.3
3	-0.21	-1.3
4	-1.86	-11.7
5	-0.62	-3.9
6	28.09	176.6
7	1.18	7.4
8	-0.84	-5.3
9	0.29	1.8
10	0.08	0.5
11	-0.68	-4.2
12	3.11	19.6
13	0.12	0.7
14	-2.33	-14.6
15	-0.51	-3.2
16	0.61	3.8
17	-0.08	-0.5
18	-0.84	-5.3
19	-0.77	-4.8
20	2.12	13.3
21	-0.49	-3.1
22	-1.77	-11.1
23	1.04	6.6
24	-2.22	-13.9
25	-0.95	-5.9
26	0.88	5.5
27	0.62	3.9
28	-0.14	-0.9
29	1.35	8.5
30	3.83	24.0
31	0.56	3.5
32	-0.49	-3.1
33	0.17	1.1
34	0.28	1.8
35	-0.40	-2.5
36	-	-
38	0.78	4.9
39	1.02	6.4

※-は不参加

トランス-1,2-ジクロロエチレン		
検査機関 番号	zスコア	誤差率(%)
1	-0.61	-4.5
2	0.25	1.9
3	-0.27	-2.0
4	-1.42	-10.5
5	-0.49	-3.6
6	0.01	0.1
7	2.90	21.3
8	-0.72	-5.3
9	0.09	0.7
10	-0.11	-0.8
11	-0.27	-2.0
12	1.28	9.4
13	0.00	0.0
14	-2.98	-22.0
15	-0.54	-4.0
16	0.93	6.9
17	0.73	5.4
18	-0.97	-7.2
19	-0.56	-4.1
20	2.53	18.6
21	-0.93	-6.9
22	-1.89	-13.9
23	1.69	12.4
24	-0.20	-1.5
25	-1.05	-7.8
26	1.33	9.8
27	0.63	4.6
28	-1.96	-14.4
29	0.05	0.4
30	3.07	22.6
31	0.54	4.0
32	-0.83	-6.1
33	-0.06	-0.4
34	0.56	4.1
35	0.85	6.2
36	-	-
38	0.81	6.0
39	0.58	4.3

※-は不参加

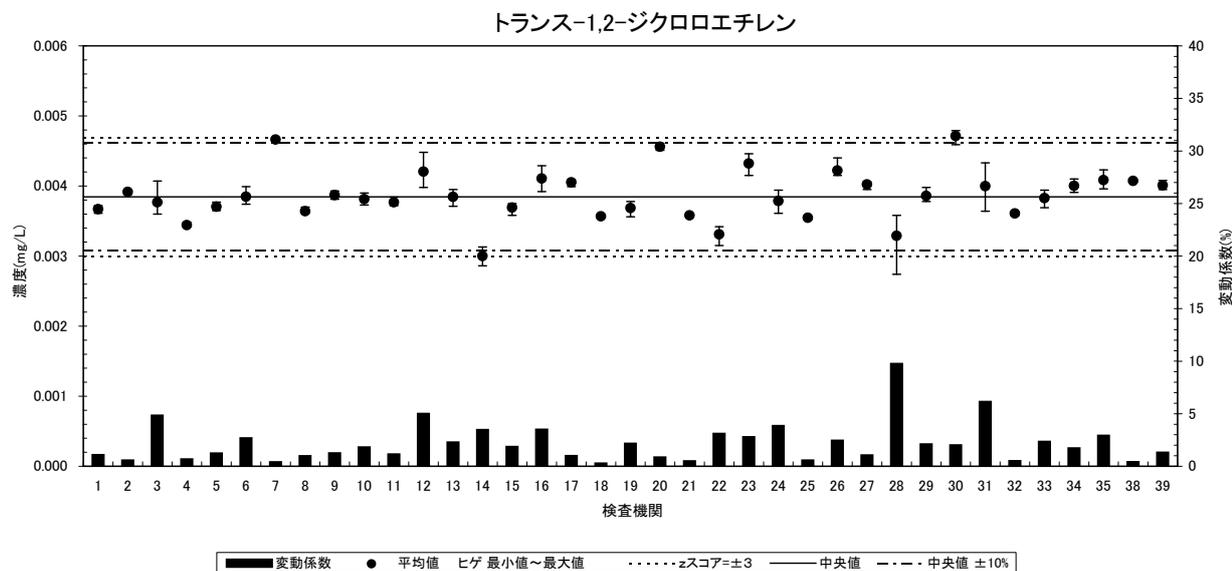
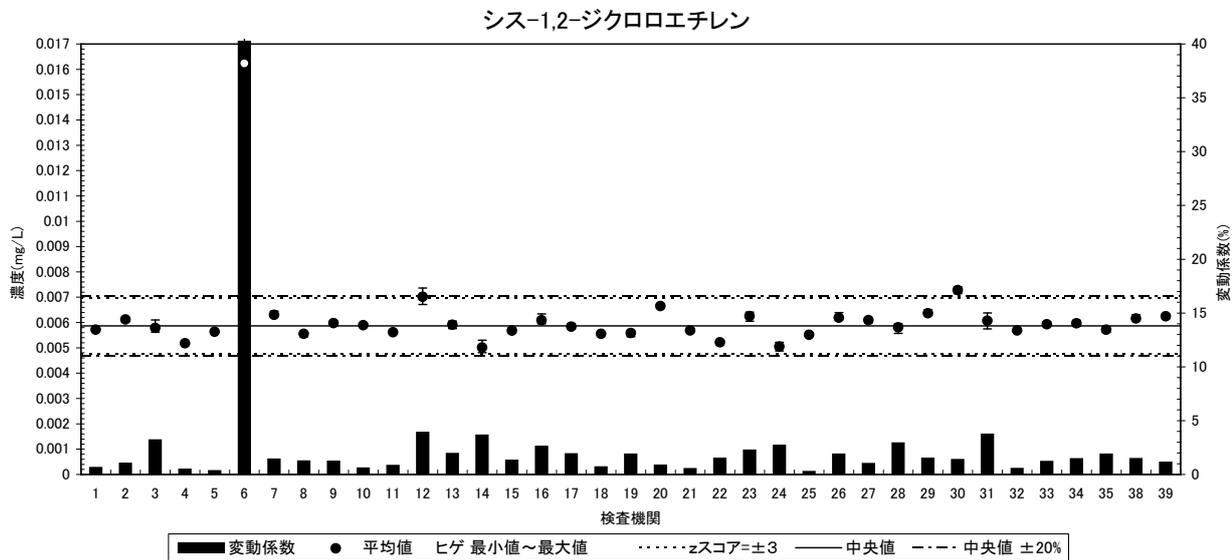
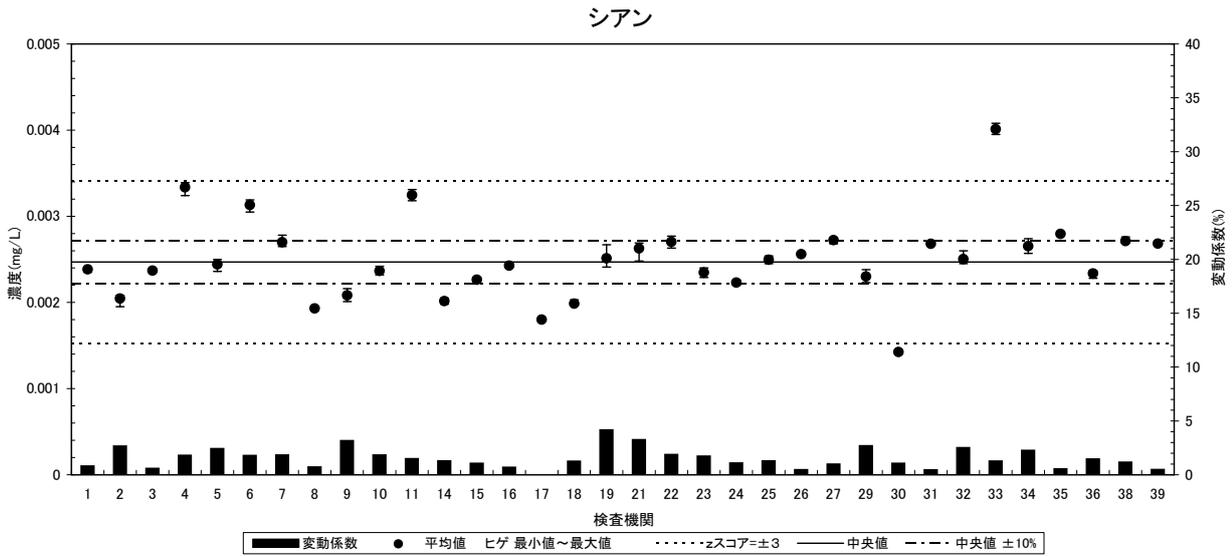


図1 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数

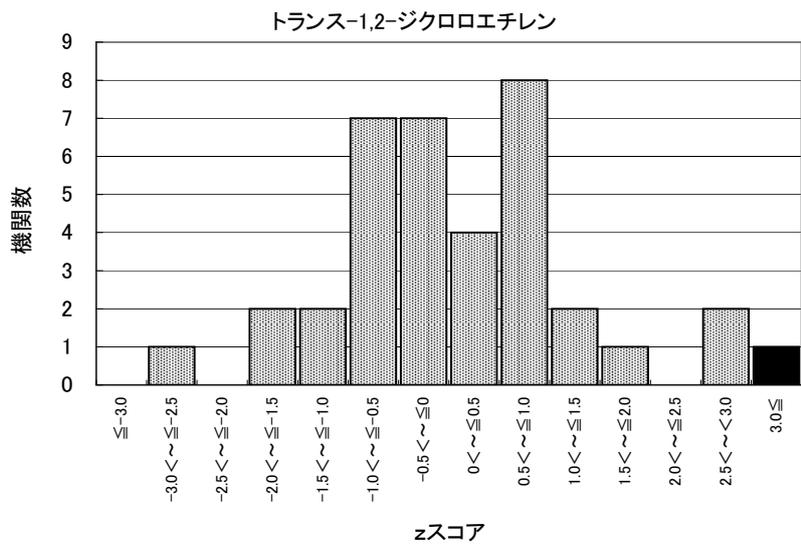
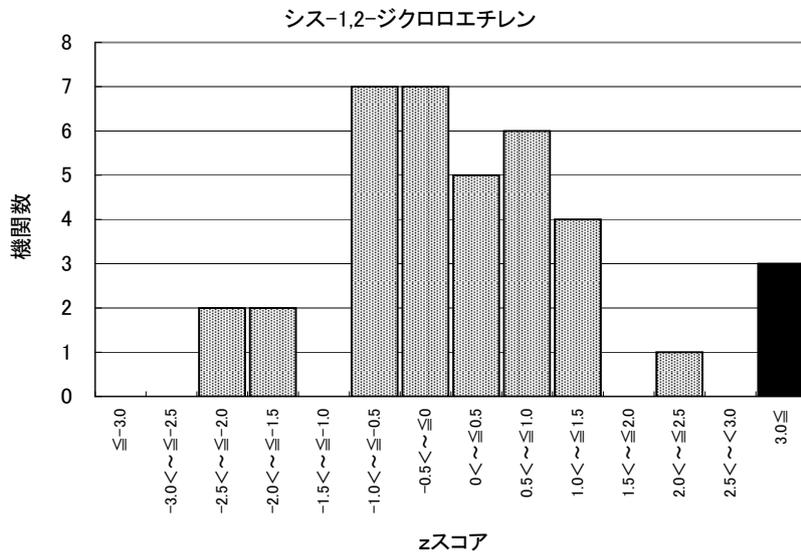
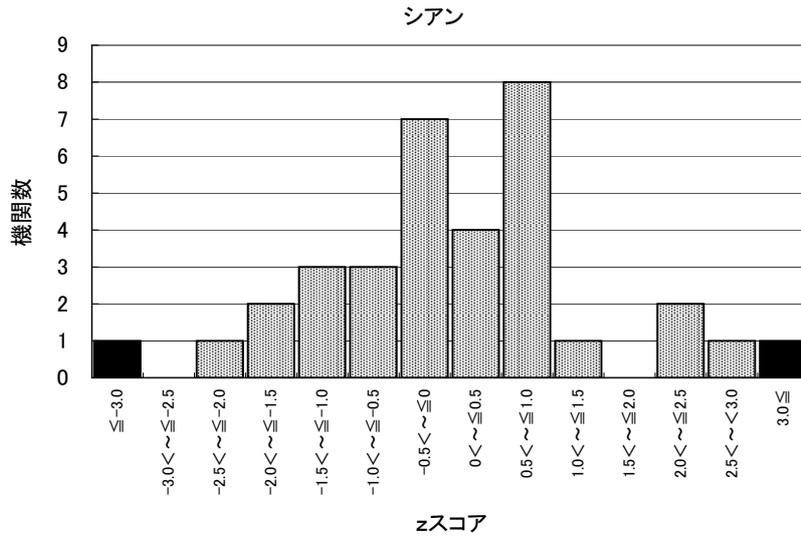


図2 検査機関におけるzスコアの度数分布

製造フローシート

○ シアン

試料製造

20L タンク
(材質：ポリエチレン)

<最終目標濃度>

項目	濃度
シアン	0.003mg/L



超純水注入

超純水 約 20L を添加する。

<ブランク水採取：超純水を、試料用ポリ瓶に入れる (100mL×2 本) >

製造に使用する超純水は、前日に仕込み冷蔵保管庫にて 10℃以下に冷却しておく。ブランク水は冷却した製造用の水より採取する。ブランク水の充填前に 2L を初流カットする。

リン酸緩衝液添加

リン酸緩衝液 (1mol/L) 200mL (室温)

・1mol/L リン酸緩衝液：特級 リン酸二水素ナトリウム(2 水塩)15.6g を超純水に溶かし、特級 リン酸 6.8ml を加え、更に超純水を加えて 100ml としたもの。

原料溶液添加

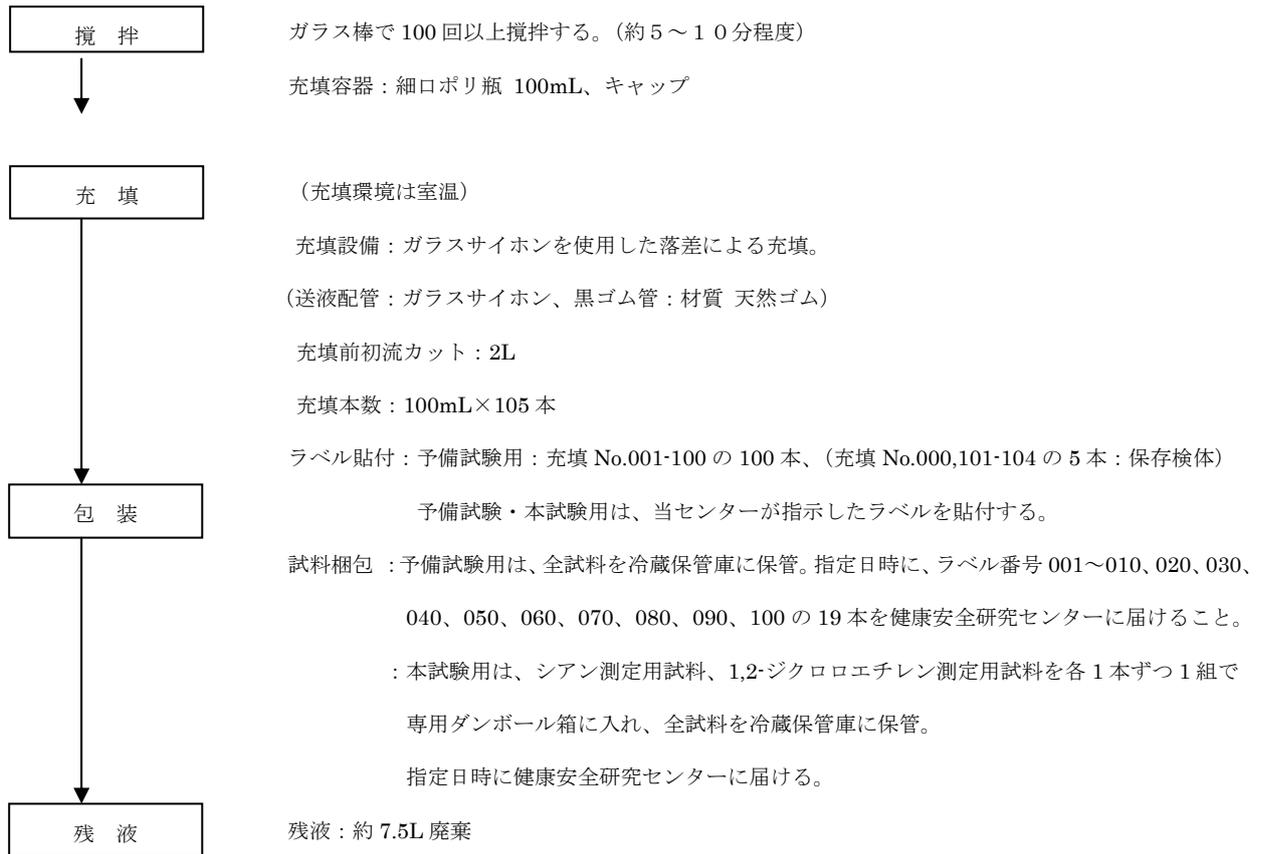
以下のように調製した室温の塩化シアン溶液 100mL を添加し冷却した超純水を加え 20L にする。

<原料溶液調整 推定濃度：0.60mg/L (シアン化物イオン濃度として)>

<塩化シアンの調整方法> (室温)

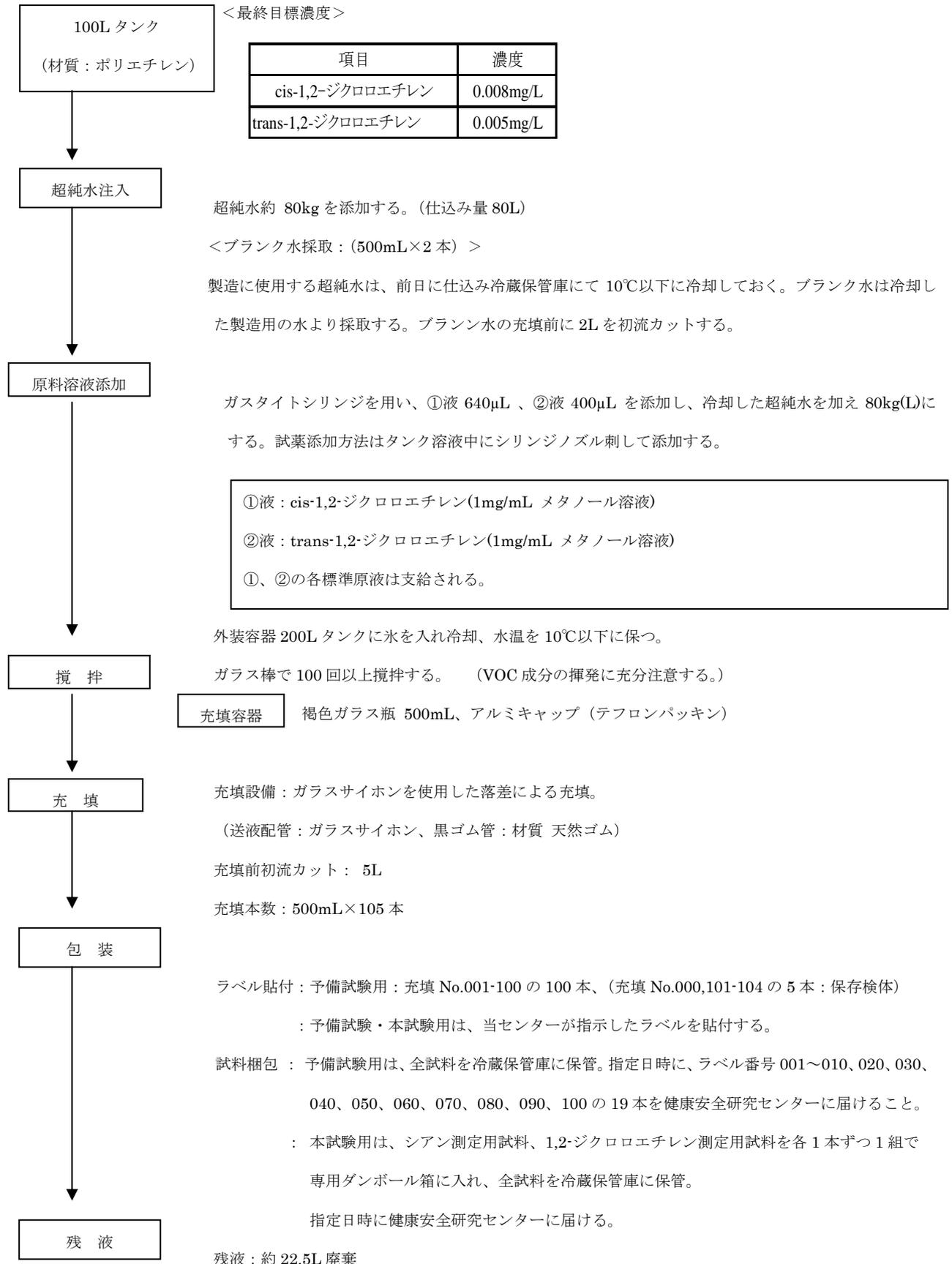
1. クロラミン T 溶液 (1.25w/v%)：特級 クロラミン T [p-トルエンスルホンクロロアミドナトリウム(3 水塩)] (1.25g) を超純水に溶かして 100mL とする。
2. アスコルビン酸溶液 (1w/v%)：特級 アスコルビン酸 (1g) を超純水に溶かして 100mL とする。
3. リン酸緩衝液(0.01mol/L)：1mol/L リン酸緩衝液 (10ml) に超純水を加えて 1L とする。
4. 0.01mol/L リン酸緩衝液 (90mL) に
支給されたシアン化物イオン標準液 (シアン化物イオンとして 10mg/L) (6.0mL)、
1.25w/v%クロラミン T 溶液 (0.5mL) を加え、緩やかに攪拌後、室温で 30 分間静置反応させる。
(反応時間：30 分は厳守の事)
5. 1w/v%アスコルビン酸溶液 (0.35mL) を加え過剰のクロラミン T を分解する。緩やかに攪拌後、室温で約 5 分間反応させ分解する。
6. 0.01mol/L リン酸緩衝液を加え 100mL とする。





○1,2-ジクロロエチレン

試料製造



参加機関

水道事業者(4機関)

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
羽村市水道事務所

厚生労働大臣登録検査機関(34機関)

財団法人北里環境科学センター	藤吉工業株式会社
財団法人東京都予防医学協会	株式会社山梨県環境科学検査センター
社団法人東京都食品衛生協会	東京テクニカル・サービス株式会社
内藤環境管理株式会社	芝浦セムテック株式会社
株式会社エヌ・イーサポート	株式会社ビー・エム・エル
株式会社江東微生物研究所	アクアス株式会社
平成理研株式会社	クリタ分析センター株式会社
中外テクノス株式会社	ニッカウキスキー株式会社
環境未来株式会社	東海プラント株式会社
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 保健科学東日本
環境保全株式会社	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
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	習和産業株式会社
財団法人日本食品分析センター	日本総合住生活株式会社
日本環境株式会社	株式会社日本分析

※厚生労働大臣登録番号順

平成24年度水質精度管理実施要領

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、解析し、それに基づいた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を目的とします。

2 分析項目

1) 無機物

シアン化物イオン及び塩化シアン（以下、シアンと総称）

2) 有機物

シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン
（以下、1,2-ジクロロエチレンと総称）

3 配布試料の概要

試料着日：平成24年9月24日（月）午前（料金着払い）

試料名	量	個数	備考
試料 A シアン	100m L (ポリエチレンビン)	1	水溶液 残留塩素は含まれない
試料 B 1,2-ジクロロエチレン	500m L (ガラスビン)	1	水溶液 残留塩素は含まれない

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下さい。

試料名	検査方法
試料 A シアン	平成15年 厚労省告示第261号[最終改正平成24年3月30日 厚生労働省告示第290号]、別表 第12に定める方法
試料 B 1,2-ジクロロエチレン	平成15年 厚労省告示第261号[最終改正平成24年3月30日 厚生労働省告示第290号]、別表 第14又は15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下さい。
- ② 分析は送付した分析用試料から5検体分をとり、それぞれについて分析を行って下さい（計5回測定）。
- ③ 試料は5回測定のために必要な量より多く配布しているので、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」の一部改正について、検査方法告示一部改正事項整理表に記載されている試料採取から試験開始までの期間を遵守すること。ただし、機器の不具合等によって期間内に試験が行えない場合は、その旨を記載すること。

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)までを作成し、提出物リスト（別紙 表1）に従い報告書及び資料を提出して下さい。

1)～4)については検査機関名を入れず、検査機関番号のみを記入して下さい。

1) 精度管理報告書及び測定の詳細（印刷物及び電子データ両方提出）

参加票と共に電子メールにて送付するエクセルファイル（ファイル名：検査機関番号-水質精度管理報告書.xls）に検査機関番号、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、上書き保存・印刷して下さい。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、精度管理報告書の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

にも掲載します。）

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、平均値等の算出においても「0」を使用して計算してください。5回測定の平均値が定量下限値以上となる場合にはその値を、また、平均値が定量下限値未満となる場合には「0」を、それぞれ記入してください。

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部を提出して下さい。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下さい（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、写し一部を提出して下さい。

(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

検査機関情報の用紙には、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）の処理検体数を記入して下さい。

6 精度管理報告書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）で入力して下さい（特に単位には注意）。
- 2) 分析フローシートはできるだけ詳しく記述して下さい。
- 3) 精度管理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下さい。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下さい。

7 精度管理報告書の提出期限

平成24年10月15日（月）必着

8 原因究明及び改善報告書の提出

1) 判定基準について

各項目において、以下の①～③のいずれかにあてはまる場合は、当該項目において判定基準外とし、原因究明及び改善報告書の提出を求めるとします。

- ① 検査機関内平均値が $|z| \geq 3$ かつシアンは検査機関間中央値の $\pm 10\%$ 、1,2-ジクロロエチレンは検査機関間中央値の $\pm 20\%$ を超えること。（ $|z|$ は z スコアの絶対値）
- ② 検査機関内変動係数がシアンは 10% 、1,2-ジクロロエチレンは 20% を超えること。
- ③ 添加していない化合物を基準値の $1/10$ 以上の濃度で検出すること。
判定基準外の検査機関には12月上旬に書面にてご連絡しますので、原因究明及び改善報告書の提出をお願いします。

2) 原因究明及び改善報告書の提出期限

平成24年12月21日(金)必着

(判定基準外の検査機関については、原因究明等のための実地調査を行なうことがあります。)

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25年3月13日(水) 予定 ※別途開催通知を送付します。

11 問い合わせ先

【事務手続きに関する問い合わせ先】

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 : 6632)

【分析に関する問い合わせ先】

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、5209)

(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 x_n であるとき

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

T_n の値が棄却限界値以上なら、 x_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