

# 平成29年度厚生労働省 精度管理調査結果について (1)無機物

水道水質検査精度管理に関する研修会  
平成30年2月20日  
講師:水道水質検査精度管理検討会委員  
高橋 淳子(桐生大学)

1

## はじめに

1. 平成29年度無機物調査概要・調査対象機関等について
2. 平成29年度無機物調査結果
3. 検査方法
4. 階層化評価

2

# 1. 平成29年度無機物調査概要

## ・調査対象機関等について

3

## 調査概要

- 統一試料の検査
  - 検査対象物質を一定濃度に調製し、混入させた統一試料を参加機関に送付し、**告示法で検査を5回実施**、その結果を回収し集計解析
  - 検査対象項目  
フッ素及びその化合物

4

# 調査対象機関数

		登録水質 検査機関	水道事 業者等	衛生研 究所等	合計
対象機関		213 (1)	176 (32)	50 (20)	439 (53)
試料 別	無機試料	213 (1)	176 (32)	47 (17)	436 (50)
	有機試料	212	144	33 (3)	389 (3)

\* ( ) 書きは一部項目のみで調査に参加した機関数(内数)を示す。

5

# 調査対象項目の推移

年度	登録検査機関*	水道事業者	衛生研究所	対象検査項目*2
H12	143			鉄、鉛、マンガン
H13	153			鉛、クロム
H14	158	155		鉛、カドミウム
H15	165	141	52	硝酸性窒素、フッ素、塩化物イオン
H16	186	97	25	臭素酸、
H17	199	115	35	アルミニウム、銅
H18	203	148	44	ヒ素、セレン
H19	204	135	44	鉄
H20	211	136	42	塩素酸
H21	213	140	42	鉛、アルミニウム
H22	220	139	44	カドミウム、
H23	219	185	52	鉄
H24	215	186	54	ヒ素
H25	214	160	48	ホウ素
H26	210	184	54	マンガン
H27	212	156	54	亜硝酸性窒素
H28	212	172	48	六価クロム、銅
H29	213	176	47	フッ素

\* 1 H15までは登録検査機関ではなく、指定機関

\* 2 「~及びその化合物」は省略している

6

# 検査項目

- 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年厚生労働省告示第261号)すなわち告示法で分析を実施する。

フッ素及びその化合物

- 別表第13  
イオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法

7

## 2. 平成29年度無機物調査結果

8

# 平成29年度調査結果の概要

## ●統一試料調査

- ・参加機関数: 439機関  
(登録水質検査機関: 213 水道事業者等: 176 衛生研究所等: 50)
- ・対象検査項目: フッ素及びその化合物
- ・Grubbs検定で棄却となった機関(25機関; 無機物12機関、有機物13機関)及び検査方法告示からの逸脱が見られた機関は、原因考察及びその改善策を提出

## ●実地調査等

- ・Grubbs検定で測定値が棄却され、かつ測定値が中央値からフッ素及びその化合物では±10%の範囲を超過した登録水質検査機関は、2機関であった。  
この機関については、実施調査の対象とせず是正処置等報告書の内容を確認。

## ●階層化評価

- ・統一試料調査の結果により、第1群・第2群・要改善に分類

9

# 実施要領等の逸脱に関する判定

実施年度	H25	H26	H27	H28	H29	備考
測定項目	ホウ素	マンガン	亜硝酸	六価クロム・銅	フッ素	
検査方法が告示以外の方法	—	—	—	—	無効	上水試験法やJIS等の方法で試験した結果は無効
【標準原液】濃度が告示以外	影響小	影響小	影響小	影響小	逸脱なし	H28年4月の改正で、告示以外の濃度の標準原料液であっても用時調整すれば使用できるようになったため
【標準液】用時調整していない	影響大	影響大	影響大	影響大	重度の逸脱	別表第13に標準液の用時調整が規定されているため
【内標】物質違い	—	—	—	影響大	—	別表第13では内標準物質は使用しないため
【加熱処理】操作無し	—	—	—	影響大	—	別表第13では加熱処理は行わないため
【測定波長・質量数】告示と不一致	—	—	—	影響大	—	フッ素は電気伝導度検出器を用いるため測定波長の規定はない
【検量線】濃度範囲超過	影響大	影響大	影響大	影響大	重度の逸脱	別表第13では検量線の濃度範囲が規定されているため
【空試験】操作無し	影響大	影響大	影響大	影響大	重度の逸脱	別表第13で空試験の実施が規定されているため

# 調査方法(1)

## (1) 統一試料調査 調査方法

- ・検査対象物質；一定濃度に調製した下に示す統一試料を参加機関に送付し、参加機関において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(検査方法告示)に従い測定を行い、その結果を回収し分析した。

測定項目	送付容器	個数	備考
フッ素及びその化合物	100mLポリエチレンびん	1	水溶液

- ・標準物質；各機関が検査に使用する検量線作成のための標準物質は、それぞれが通常使用している試薬を用いることとした。

11

# 調査方法(2)

## (2) 統一試料調査 設定濃度

水道水質基準51項目のうち、無機物：フッ素及びその化合物を対象検査項目とした。検査対象項目の設定濃度を示す。

### 検査対象項目の設定濃度

検査対象項目		試料設定濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	水質基準値 ( $\text{mg/L}$ )
フッ素及びその化合物	A	200	0.8
	B	300	

12

# 調査結果(1)

## (1) 統計分析結果

フッ素及びその化合物については、試料設定濃度A: 200  $\mu\text{g/L}$ 、B: 300  $\mu\text{g/L}$ に対して、棄却機関を除く参加機関の報告値(5回測定の平均値)はA: 198  $\mu\text{g/L}$ 、B: 297  $\mu\text{g/L}$ であり、設定濃度に対する平均値の割合はA、Bいずれも99%と良好な結果が得られた。

### 平成29年度調査における統計分析結果

項目	試料		測定結果						設定濃度に対する平均値の割合(%)
	ロット	設定濃度( $\mu\text{g/L}$ )	平均値( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数(%)	最大値( $\mu\text{g/L}$ )	中央値( $\mu\text{g/L}$ )	最小値( $\mu\text{g/L}$ )	
フッ素およびその化合物	A	200	198	5.97	3.02	218	199	178	99
	B	300	297	6.74	2.27	313	298	276	99

13

# 調査結果(2)

## (2) 棄却機関数及び統計値が一定値以上の機関数

フッ素及びその化合物の調査における棄却機関およびzスコアの絶対値等の統計値が一定値以上の機関数を検査機関種別および試料別に整理したものを示す。

- ①機関別 登録検査機関、水道事業者等および衛生研究所の棄却機関数等に目立った違いはみられなかった。

検査機関	検査機関数	Grubbs検定棄却機関数および割合		統計値が一定以上の機関及び割合					
				$ z  \geq 3^{*1}$		$ z  \geq 3^{*2}$		CV>10% <sup>*3</sup>	
登録水道検査機関	213	5	2.3%	4	1.9%	0	0.0%	0	0%
水道事業者等	176	5	2.8%	5	2.8%	0	0.0%	0	0%
衛生研究所等	47	2	4.3%	3	6.4%	2	4.3%	0	0%
合計	436	12	2.8%	12	2.8%	2	0.5%	0	0%

\*1 zスコアの絶対値が3以上の機関

\*2 zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値 $\pm$ 10%の範囲外の機関

\*3 変動係数が10%を超えた機関

14

# 調査結果(3)

## (2) 棄却機関数及び統計値が一定値以上の機関数

②試料別 試料Bは、試料Aと同数の機関数(218機関)にもかかわらず、棄却機関が3倍多かった。

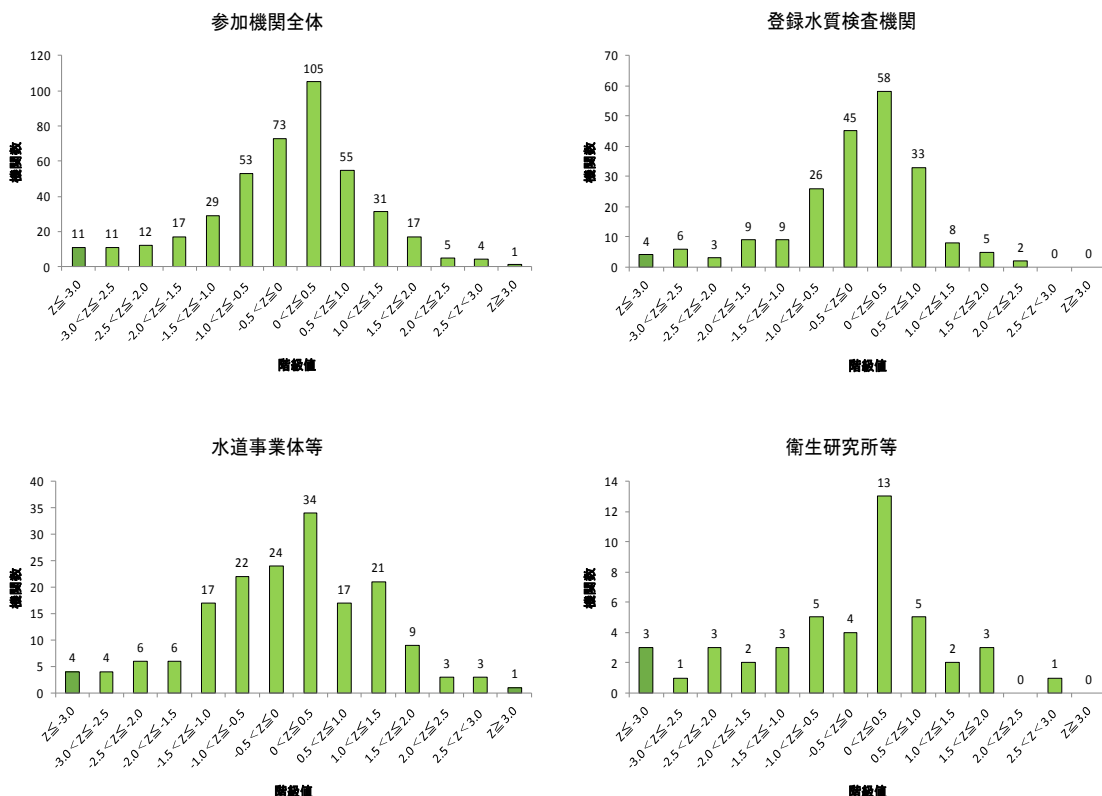
検査機関	検査機関数	Grubbs検定棄却お機関数および割合		統計値が一定以上の機関及び割合					
				$ z  \geq 3$ *1		$ z  \geq 3$ *2		CV>10% *3	
試料A(200 $\mu$ g/L)	218	3	1.4%	7	3.2%	2	0.9%	0	0%
試料B(300 $\mu$ g/L)	218	9	4.1%	5	2.3%	0	0.0%	0	0%
合計	436	12	2.8%	12	2.8%	2	0.5%	0	0%

- \*1 zスコアの絶対値が3以上の機関
- \*2 zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値 $\pm$ 10%の範囲外の機関
- \*3 変動係数が10%を超えた機関

zスコアの絶対値が3以上の機関は全体で12機関あったが、このうち測定値が中央値から $\pm$ 10%の範囲外であった機関は、2機関だけであった。なお、変動係数が10%を超えた機関はなかった。

15

# zスコアのヒストグラム(1)

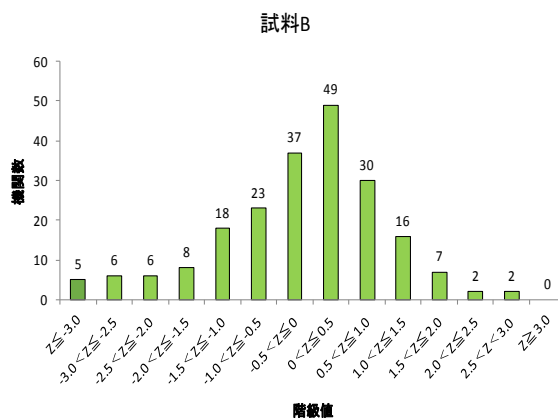
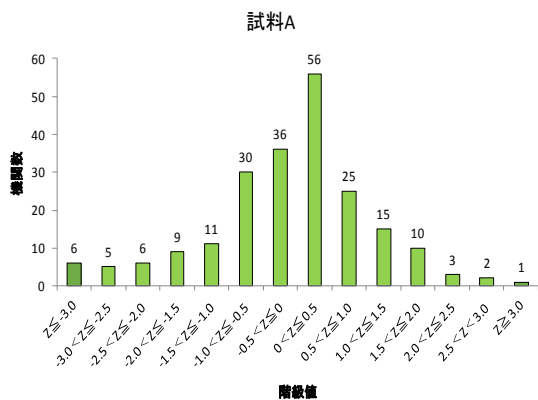


16



# zスコアのヒストグラム(2)

フッ素及びその化合物の調査におけるzスコアのヒストグラムを示す。検査機関毎、試料毎のいずれの濃度分布も低濃度側に若干偏る結果となった。



17

# フッ素の標準原液

標準原液	検査機関数	Grubbs検定棄却機関数および割合	統計値が一定以上の機関及び割合					
			$ z  \geq 3^{*1}$		$ z  \geq 3^{*2}$		CV>10% <sup>*3</sup>	
自己調整	9	0 0.0%	1	11.1%	1	11.1%	0	0%
市販標準原液	376	12 3.2%	9	2.4%	1	0.3%	0	0%
市販混合標準原液	27	0 0.0%	1	3.7%	0	0.0%	0	0%
その他・未回答	24	0 0.0%	1	4.2%	0	0.0%	0	0%
<b>合計</b>	<b>436</b>	<b>12 2.8%</b>	<b>12</b>	<b>2.8%</b>	<b>2</b>	<b>0.5%</b>	<b>0</b>	<b>0%</b>

\*1 zスコアの絶対値が3以上の機関

\*2 zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値±10%の範囲外の機関

\*3 変動係数が10%を超えた機関

18

# 平成29年度厚生労働省水道水質検査精度管理のための 統一試料調査に係る実地調査等の結果について(1)

## 1. 調査対象機関

- ・厚生労働省精度管理調査に参加した機関のうち、以下①に該当した機関を調査対象機関とした。
  - ①Grubbs検定でいずれかの項目の測定値が棄却された機関  
(以下「棄却機関」という。)
- ・調査対象機関に対して改善報告書の提出を求めるとともに、以下②に該当した登録検査機関に対して、追加の調査を実施した。
  - ②中央値からの誤差率がフッ素及びその化合物では±10%を超過した機関  
追加調査の対象機関は2機関であった。

19

# 平成29年度厚生労働省水道水質検査精度管理のための 統一試料調査に係る実地調査等の結果について(2)

## 2. 調査結果 (1)改善報告書 原因と考えられた事項及びその対策の概要(棄却機関報告)

項目	原因と考えられた事項	その対策
無機 (フッ素およびその化合物)	定量操作時のベースライン設定のミス	ベースライン設定方法の統一
	カラムの汚染によるベースラインの変動又はピークのテーリング	定期的なピーク面積の安定性の確認
	標準液調製時に常温になっていなかった分離カラムからわずかに液漏れがあった	標準作業書にチェック項目として追加
	高濃度側の標準試料でピークの切り出し方が適切でなかった	標準作業書に切り出し方を含めた解析方法を記載
	サプレッサーの影響により試料の面積値が経時的に高くなった	多検体の測定時は、途中で検量線を再度作成して定量
	サンプリングポートの劣化	サンプリングポートの交換
	標準液の調製誤り(メスピペットの目盛りの読み間違い)	標準作業書にホールピペット使用の規定を追加
	ピークの積分範囲の設定が不適切 サプレッサー・カラムの劣化	積分範囲の設定方法を標準作業書に記載 劣化した部品の交換
	試料導入部の劣化によるサンプリング量の変動	当該部品の交換及びシステム全体の更新

# 平成29年度厚生労働省水道水質検査精度管理のための 統一試料調査に係る実地調査等の結果について(3)

## (1) 改善報告書のその他

今回の結果との因果関係は不明なものの、下のような回答が見られた。

回答(結果との因果関係は不明なもの)
・機器の使用・保守にあたって記録が取られていない。
・試薬の調製にあたって記録が取られていない。
・S/N比の確認が行われていない、もしくは目標値が明確になっていない。
・検量線標準列の分析を低濃度から高濃度の順で行っていない。
・検査の作業記録が取られていない。
・使用開始前の点検が行われていない。
・検量線が0を含めて4点となっている。
・標準作業書の記載が告示と同じようなもので、具体的な内容が不足している。

21

# 平成29年度厚生労働省水道水質検査精度管理のための 統一試料調査に係る実地調査等の結果について(4)

## (2) 追加調査

実地調査において「評価項目一覧表」に基づき、下の項目について評価した結果適切に対応がなされていることが確認された。改善報告書に基づき改善状況確認の結果、適切に是正されていることを確認した。

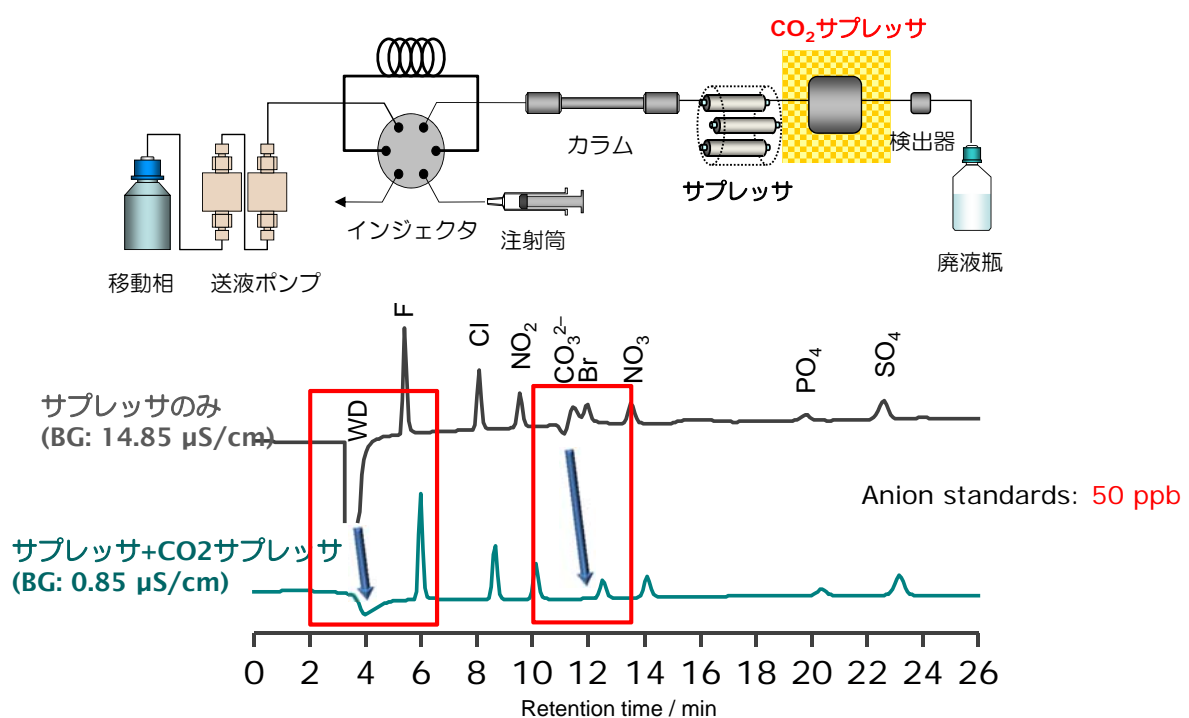
実施調査において評価した項目
① 今回調査の精度不良に関し、改善すべき点を明確にしたうえで是正処置が確実に実施されているか
② 精度管理実施項目の検査実施標準作業書が検査方法告示から逸脱せず実効性のあるものとなっているか、作業書に基づき検査がなされているか。
③ 試料の採取及び管理は適切か。
④ 検査機器の日常点検、定期点検、故障時対応等適切なメンテナンスを実施しているか。
⑤ 試薬等の管理体制は十分か。
⑥ 試験室は整理整頓されているか。
⑦ 同一検査機器等で高濃度試料の検査を行う場合の汚染防止措置について
⑧ 内部精度管理を実施しているか。

22

### 3. 検査方法の事例

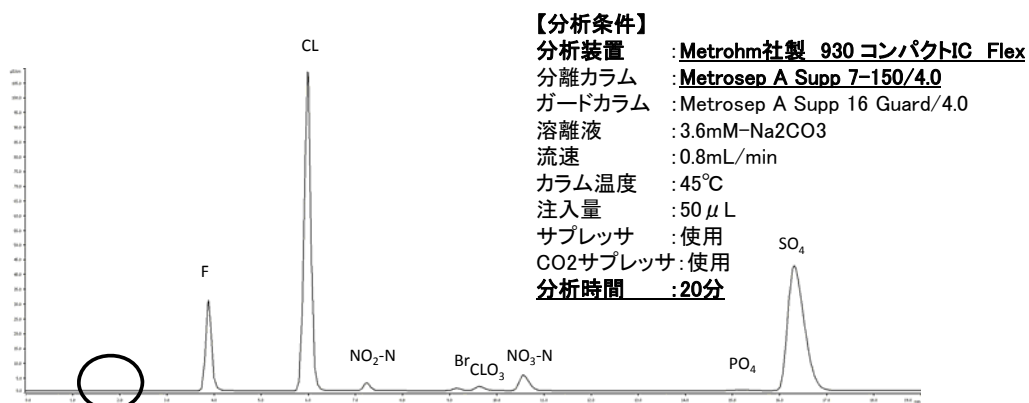
23

#### Metrohm社 独自のサプレッサシステム サプレッサ+CO<sub>2</sub>サプレッサの連続サプレッションシステム



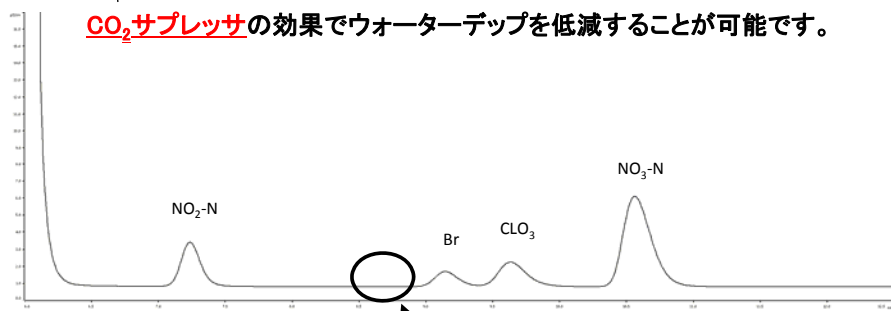
CO<sub>2</sub>サプレッサを用いることで、ウォーターデップの低減と炭酸イオンの除去が可能。

# 模擬水道水を分析した際の分析例



【分析条件】  
 分析装置 : Metrohm社製 930コンパクトIC Flex  
 分離カラム : Metrosep A Supp 7-150/4.0  
 ガードカラム : Metrosep A Supp 16 Guard/4.0  
 溶離液 : 3.6mM-Na2CO3  
 流速 : 0.8mL/min  
 カラム温度 : 45°C  
 注入量 : 50 μL  
 サプレッサ : 使用  
 CO2サプレッサ : 使用  
 分析時間 : 20分

CO<sub>2</sub>サプレッサの効果でウォーターデブを低減することが可能です。



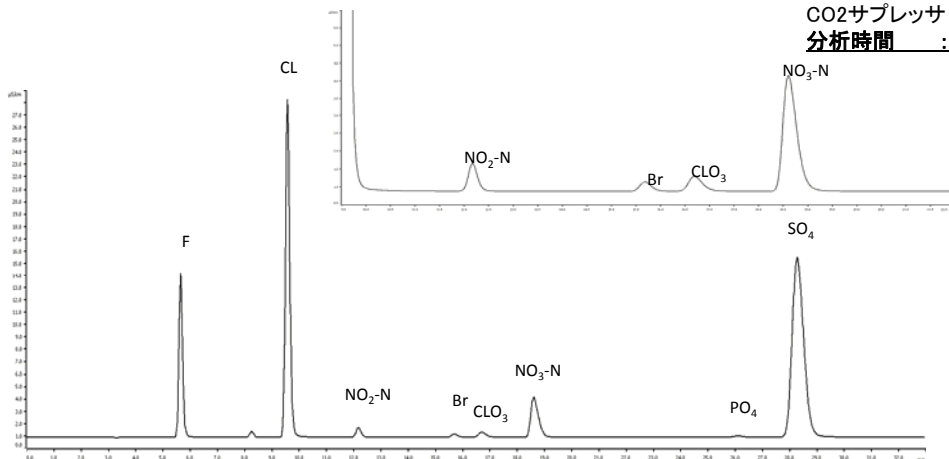
【成分濃度】  
 F:5.000  
 CL: 30.000  
 NO<sub>2</sub>-N:0.400  
 Br: 1.000  
 CLO<sub>3</sub>:2.000  
 NO<sub>3</sub>-N:1.000  
 PO<sub>4</sub>:1.000  
 SO<sub>4</sub>:40.000  
 (mg/L)

CO<sub>2</sub>サプレッサの効果で炭酸イオンを除去し、定量性を上げることが可能です。

# 模擬水道水を分析した際の分析例 (高濃度に塩化物イオンが含まれている場合)

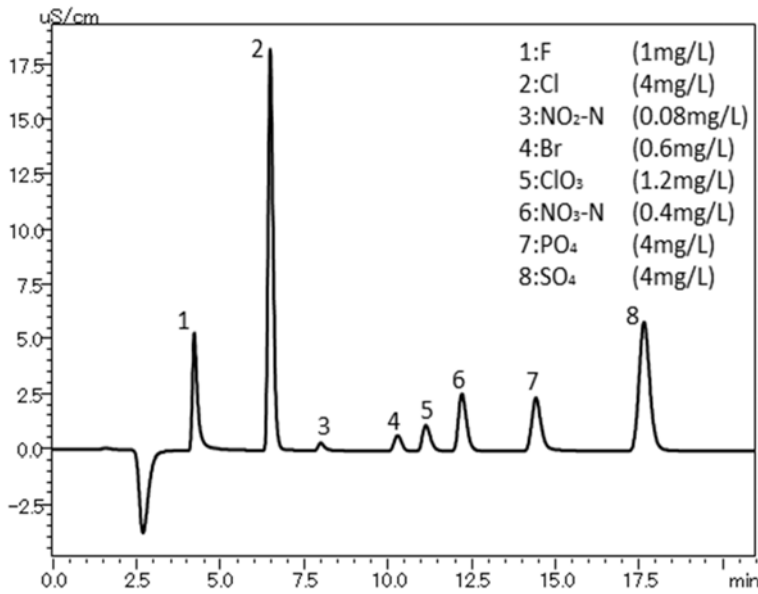
高濃度に塩化物イオンが含まれている場合、分離カラムを  
**高分解能のカラム (Metrosep A Supp 7-250/4.0)**  
 に変更する事で対応可能になります。

【分析条件】  
 分析装置 : Metrohm社製 930コンパクトIC Flex  
 分離カラム : Metrosep A Supp 7-250/4.0  
 ガードカラム : Metrosep A Supp 16 Guard/4.0  
 溶離液 : 3.6mM-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 流速 : 0.8mL/min  
 カラム温度 : 45°C  
 注入量 : 50 μL  
 サプレッサ : 使用  
 CO2サプレッサ : 使用  
 分析時間 : 32分



【成分濃度】  
 F:5.000  
 CL: 30.000  
 NO<sub>2</sub>-N:0.400  
 Br: 1.000  
 CLO<sub>3</sub>:2.000  
 NO<sub>3</sub>-N:2.000  
 PO<sub>4</sub>:1.000  
 SO<sub>4</sub>:40.000  
 (ppm)

## 無機陰イオン分析例



システム : Prominence イオンクロマトグラフHIC-SP  
 カラム : Shim-pack IC-SA4  
 (150 mm L.×4.6 mm I.D.)  
 溶離液 : 1.7 mmol/L 炭酸ナトリウム  
 5.0 mmol/L 炭酸水素ナトリウム  
 流量 : 0.8 mL/min  
 温度 : 50 °C  
 検出 : 電気伝導度検出(サプレッサ使用)  
 紫外吸光度検出(210 nm)  
 注入量 : 50 μL

お問い合わせ先

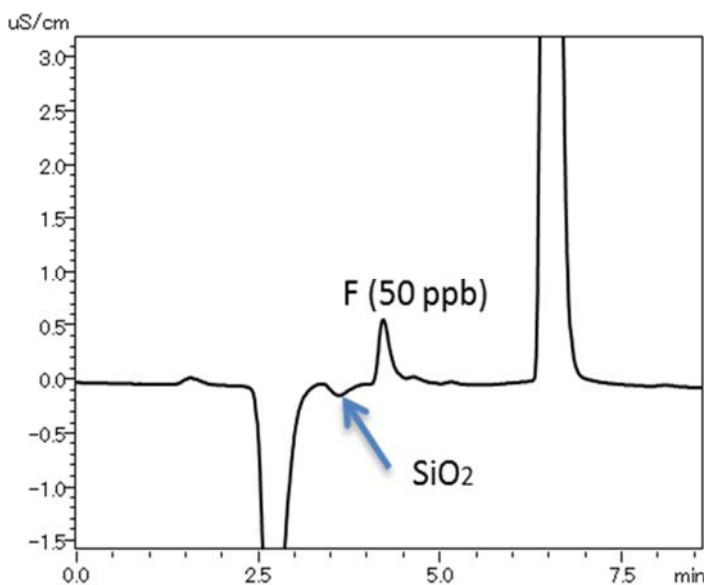
島津コールセンター



0120-131691

<https://www.an.shimadzu.co.jp/general/callcent/callcent.htm> <sup>27</sup>

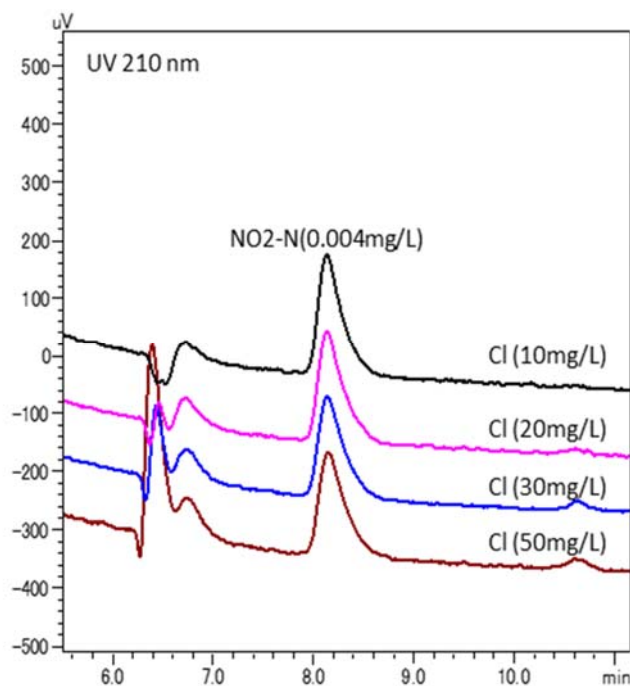
## 水道水分析例



システム : Prominence イオンクロマトグラフHIC-SP  
 カラム : Shim-pack IC-SA4  
 (150 mm L.×4.6 mm I.D.)  
 溶離液 : 1.7 mmol/L 炭酸ナトリウム  
 5.0 mmol/L 炭酸水素ナトリウム  
 流量 : 0.8 mL/min  
 温度 : 50 °C  
 検出 : 電気伝導度検出(サプレッサ使用)  
 紫外吸光度検出(210 nm)  
 注入量 : 50 μL

山間部を原水とする水道水にはけい酸(SiO<sub>2</sub>)が含まれることが多いですが、その影響なく分析することができます。また、エチレンジアミンの影響も受けません。

## 高濃度の塩化物イオンを含む試料の分析例



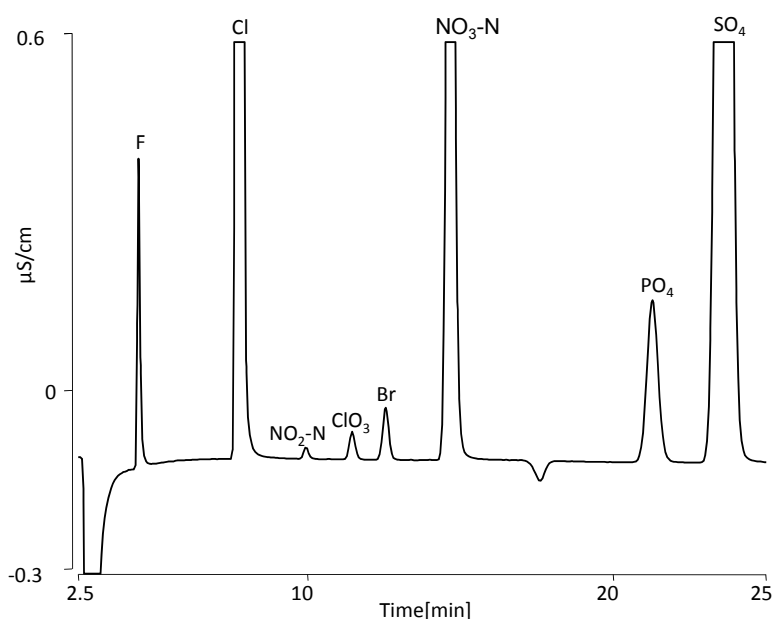
システム : Prominence イオンクロマトグラフ HIC-SP  
 カラム : Shim-pack IC-SA4  
 (150 mm L.×4.6 mm ID.)  
 溶離液 : 1.7 mmol/L 炭酸ナトリウム  
 5.0 mmol/L 炭酸水素ナトリウム  
 流量 : 0.8 mL/min  
 温度 : 50 °C  
 検出 : 電気伝導度検出(サプレッサ使用)  
 紫外吸光度検出(210 nm)  
 注入量 : 50 μL

高濃度の塩化物イオンを含む試料についても、UV検出器(210nm)を使用することにより、塩化物イオンの影響を受けずに分析することができます。これは塩化物イオンはUV吸収がほとんどないのに対し、亜硝酸イオンはUV吸収をもつという特徴を利用しています。

29

Thermo Fisher  
SCIENTIFIC

## 炭酸塩溶離液での最適条件カラム



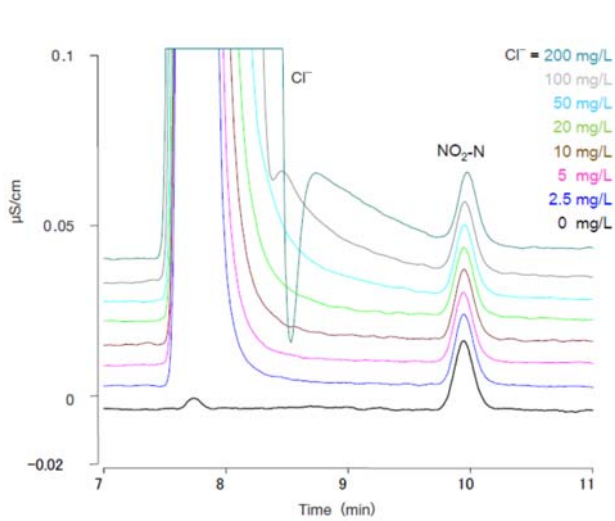
ピーク名	濃度 (mg/L)
F	0.08
Cl	10
NO <sub>2</sub> -N	0.004
ClO <sub>3</sub>	0.06
Br	0.1
NO <sub>3</sub> -N	0.5
PO <sub>4</sub>	1
SO <sub>4</sub>	5

装置 : HPIC Dionex Integrion  
 カラム : Dionex IonPac AG23-4μm, 4x50mm  
 Dionex IonPac AS23-4μm, 4x250mm  
 溶離液 : 4.0mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/0.8 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>  
 流量 : 1.0ml/min  
 カラム温度 : 30°C,  
 検出 : サプレッサー付き電気伝導度検出  
 サプレッサ : AERS 500 Carbonate  
 試料導入量 : 100μL

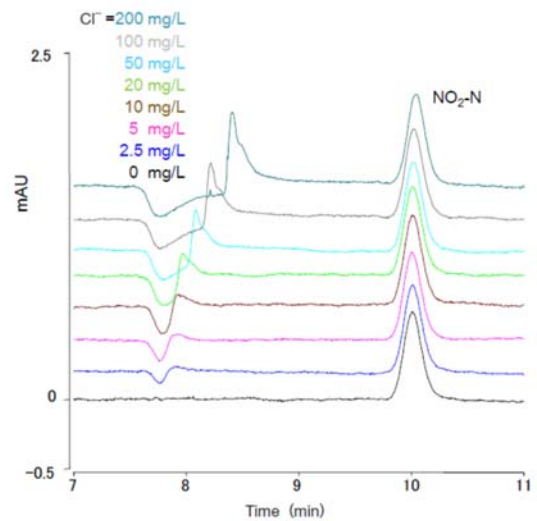
30



# 亜硝酸態窒素の測定に関する塩化物イオンの影響



検出：サブレッサ付き電気伝導度検出



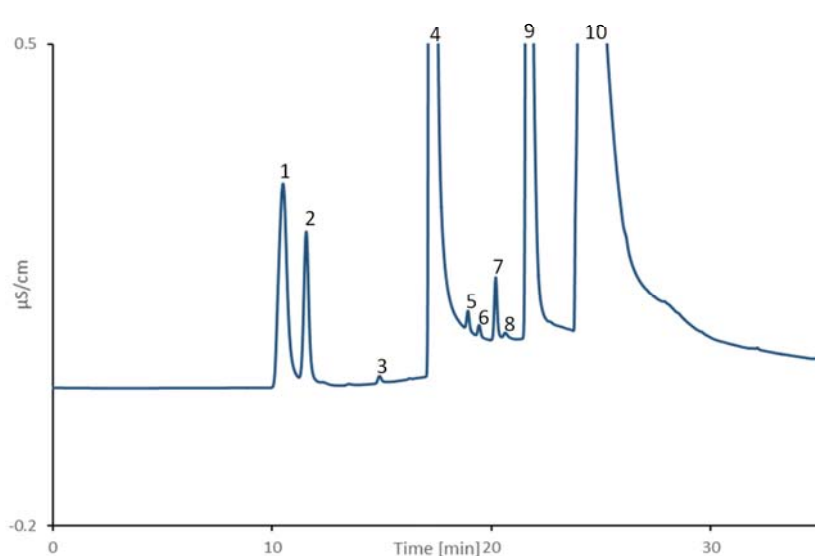
検出：吸光光度検出器，測定波長210nm

装置：HPIC Dionex Integrion、溶離液：4.0mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/0.8 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>、流量：1.0ml/min

カラム温度：30℃，検出：サブレッサー付き電気伝導度検出、UV/VIS検出(210nm)、サブレッサ：AERS 500 Carbonate

試料導入量：100µL

# 水道水に EDA、亜硝酸態窒素、塩素酸添加



Peak  
1:EDA由来  
2:F  
3:未知  
4:Cl  
5:NO2-N(添加)  
6:未知  
7:ClO3(添加)  
8:Br  
9:NO3-N  
10:SO4

装置：HPIC Dionex Integrion

溶離液：水酸カリウム(EGC-KOHグラジエント)

カラム：Dionex IonPac AG19-4µm, 4x50mm  
Dionex IonPac AS19-4µm, 4x250mm

流量：1.0ml/min

カラム温度：35℃

検出：サブレッサー付き電気伝導度検出

サブレッサ：AERS 500e

試料導入量：50µL

・イオンクロマトグラフィー テクニカルサポートセンター

電話番号 0120-753-670

メールsupport.jp@thermofisher.com

電話はフリーコールです。



## 4. 階層化評価

33

### 参加機関の階層化評価(1)

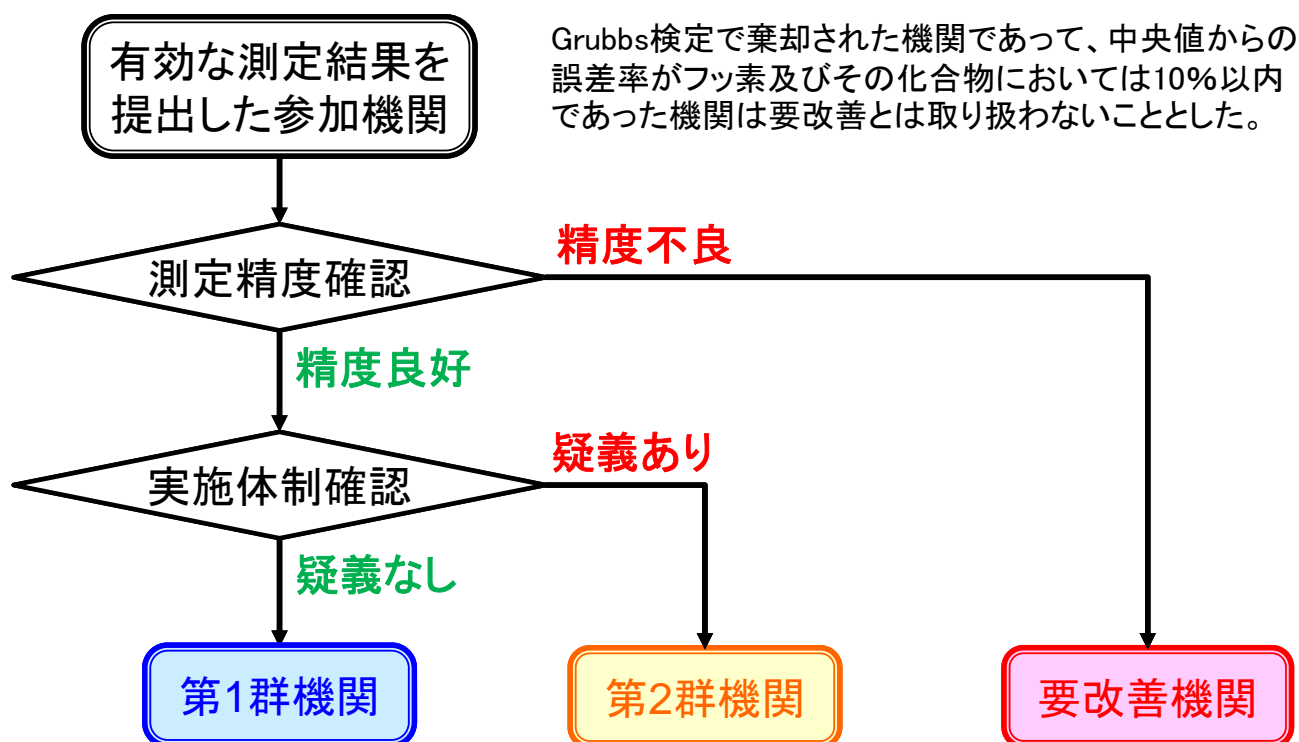
- 統一試料の測定結果だけでなく、検査方法告示の遵守状況等も踏まえて全参加機関を「第1群」、「第2群」及び「要改善」の3群に分類する

分類	要件
第1群	統一試料の測定精度が統計分析で良好と判定され、かつ水質検査の実施体制に疑義がないと判断された機関
第2群	統一試料の測定精度が統計分析で良好と判定されたものの、検査方法告示からの逸脱等、水質検査の実施体制に疑義があると判断された機関
要改善	統一試料の測定精度が統計分析において不良と判定された機関

## 参加機関の階層化評価(2)

- 以下の事項に該当する測定結果は無効とする
  1. 検査方法告示とは全く異なる検査方法によるもの
  2. 平成29年6月1日(木)より前に測定を開始したもの
  3. 報告書の電子ファイルの様式等を変更したもの
  4. 測定結果の報告書(電子ファイル及び書類)の提出期限が守られていないもの
  5. 報告時に必要書類が添付されていないもの
  6. その他、実施方法が適切でない判断されるもの

## 参加機関の階層化評価(3)



## 参加機関の階層化評価(4)

### 平成29年度階層化評価結果

分類	登録検査機関	水道業者等	衛生研究所等	合計
第1群	210機関	166機関	49機関	425機関 (96.8%)
第2群	0機関	2機関	0機関	2機関 (0.5%)
要改善	3機関	8機関	1機関	12機関 (2.7%)
合計	213機関	176機関	50機関	439機関

37

## 平成29年度厚生労働省 精度管理調査結果について(1)無機物

