

平成29年度厚生労働省精度管理 調査結果について (2)有機物

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
笠原 典秀（神奈川県内広域水道企業団）



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（水質基準値）
 - ホルムアルデヒド（ $0.08\text{mg/L} = 80\mu\text{g/L}$ ）



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)

※括弧内の数値は、一部項目のみで調査に参加した機関数（内数）を示す。



検査対象項目の推移

H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28	H29
プロモホルム	テトラクロロエチレン、 プロモジクロロメタン、 クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、 トリクロロ酢酸	1,4-ジオキサン、 全有機炭素	四塩化炭素、トリクロロエチレン、 ベンゼン	フェノール類	ジオスミン、 2-MIB	ホルムアルデヒド	フェノール類	四塩化炭素	テトラクロロエチレン	クロロ酢酸	1,4-ジオキサン	ジオスミン、 2-MIB	ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸	ホルムアルデヒド



検査方法

- 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(告示法)

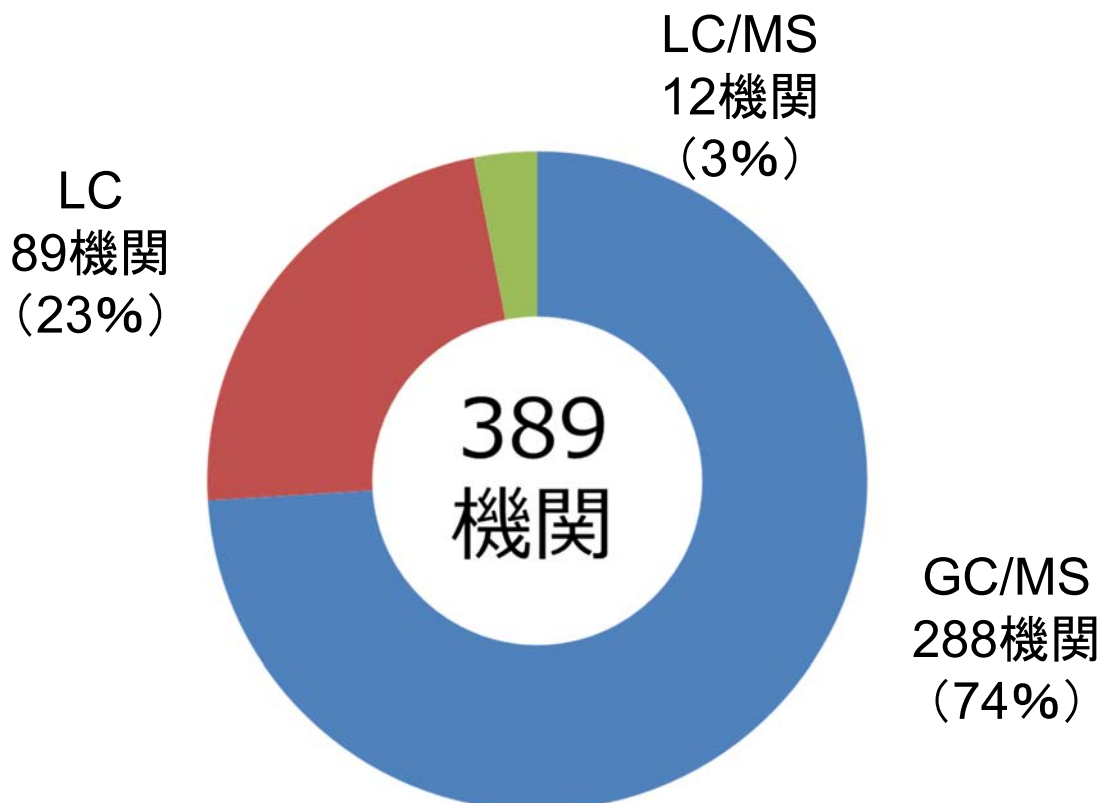
ホルムアルデヒド

- 別表第19(GC/MS)
溶媒抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ－質量分析計(GC/MS)法
- 別表第19の2(平成28年4月1日から;LC)
誘導体化－高速液体クロマトグラフ(LC)法
- 別表第19の3(平成28年4月1日から;LC/MS)
誘導体化－液体クロマトグラフ－質量分析(LC/MS)法

4



分析方法の割合



5



統計分析結果

試料		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 ($\mu\text{g/L}$)	設定濃度に 対する平均 値の割合 (%)
ロット	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)							
A	40.0	40.9	1.97	4.81	47.3	41.0	35.5	102
B	60.0	61.7	2.53	4.09	70.3	61.5	55.6	103

※ 棄却機関を除く



調査結果(検査機関別)

検査機関	検査 機関数	Grubbs検定 棄却機関数		統計値が一定以上の機関数					
				zスコア ¹⁾		zスコア ²⁾		変動係数 ³⁾	
登録水質 検査機関	212	3	1.4 %	7	3.3 %	0	0.0 %	0	0.0 %
水道事業者等	144	10	6.9 %	9	6.3 %	0	0.0 %	0	0.0 %
衛生研究所等	33	0	0.0 %	3	9.1 %	0	0.0 %	0	0.0 %
合計	389	13	3.3 %	19	4.9 %	0	0.0 %	0	0.0 %

1) zスコアの絶対値が3以上の機関数

2) zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値 \pm 20%の範囲外の機関数

3) 変動係数が20%を超えた機関数



調査結果（試料別）

試料	検査 機関数	Grubbs検定 棄却機関数		統計値が一定以上の機関数					
				zスコア ¹⁾		zスコア ²⁾		変動係数 ³⁾	
試料A (40µg/L)	195	4	2.1 %	11	5.6 %	0	0.0 %	0	0.0 %
試料B (60µg/L)	194	9	4.6 %	8	4.1 %	0	0.0 %	0	0.0 %
合計	389	13	3.3 %	19	4.9 %	0	0.0 %	0	0.0 %

- 1) zスコアの絶対値が3以上の機関数
- 2) zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値±20%の範囲外の機関数
- 3) 変動係数が20%を超えた機関数



調査結果（検査方法別）

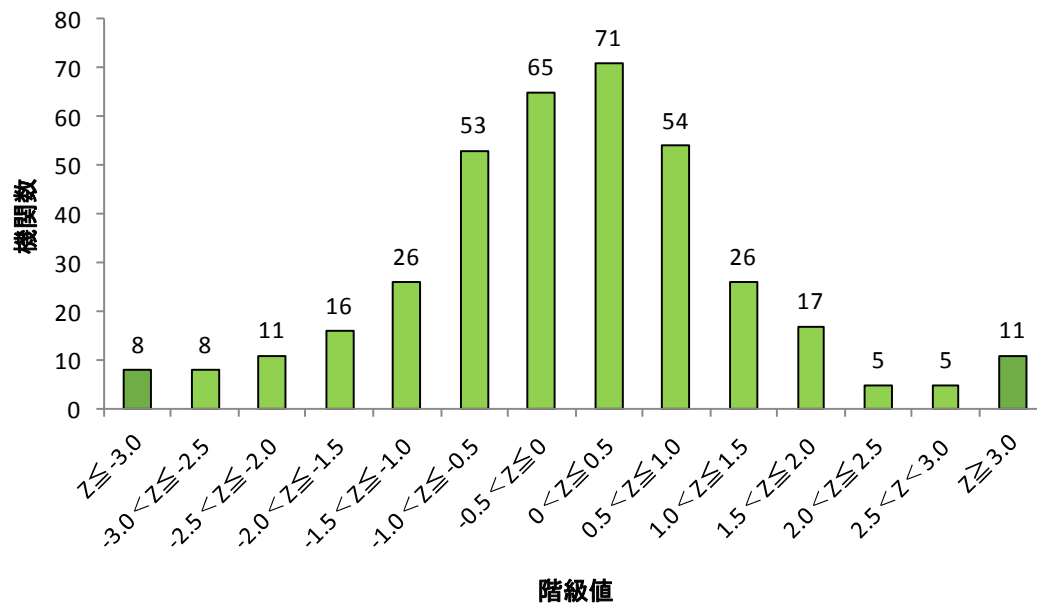
検査方法	検査 機関数	Grubbs検定 棄却機関数		統計値が一定以上の機関数					
				zスコア ¹⁾		zスコア ²⁾		変動係数 ³⁾	
別表第19 (GC/MS)	288	11	3.8 %	16	5.6 %	0	0.0 %	0	0.0 %
別表第19の2 (LC)	89	2	2.2 %	3	3.4 %	0	0.0 %	0	0.0 %
別表第19の3 (LC/MS)	12	0	0.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %
合計	389	13	3.3 %	19	4.9 %	0	0.0 %	0	0.0 %

- 1) zスコアの絶対値が3以上の機関数
- 2) zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値±20%の範囲外の機関数
- 3) 変動係数が20%を超えた機関数



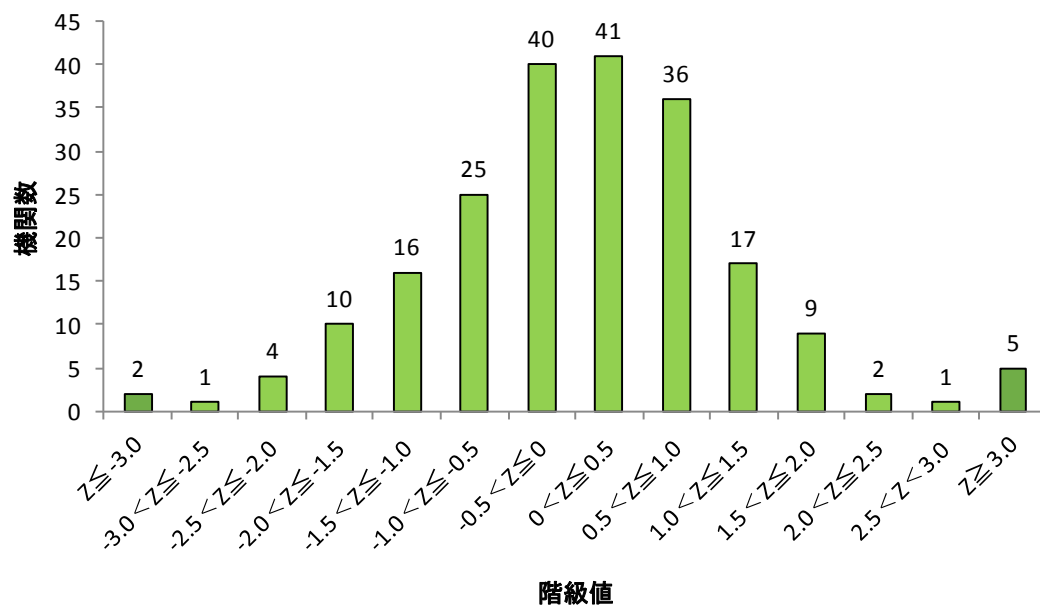
Zスコア(全体)

参加機関全体



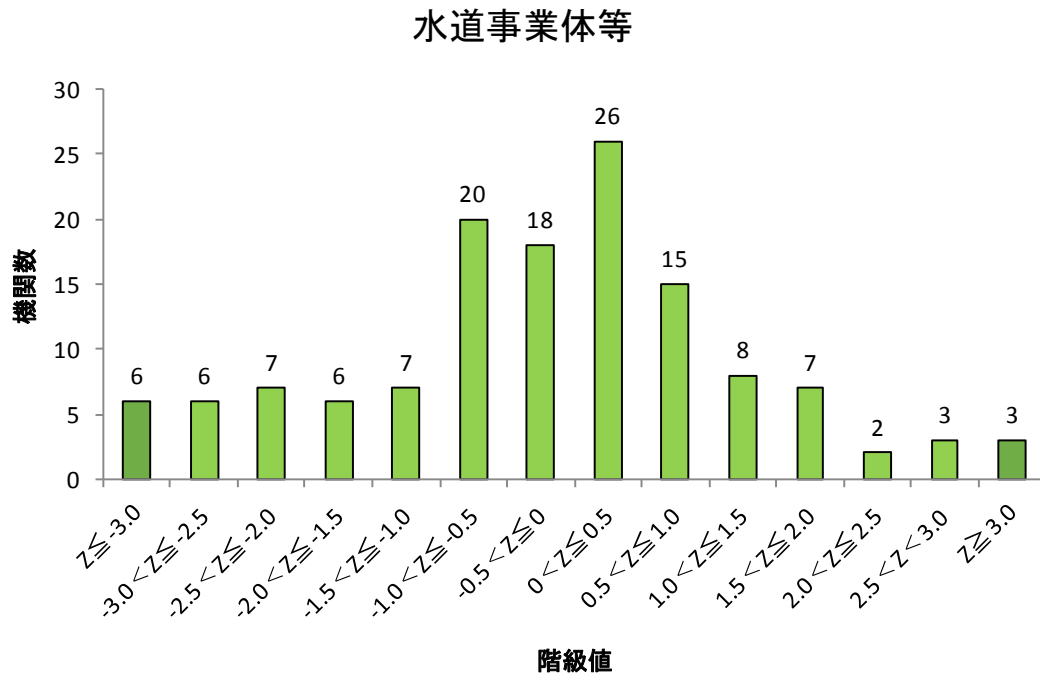
Zスコア(登録水質検査機関)

登録水質検査機関

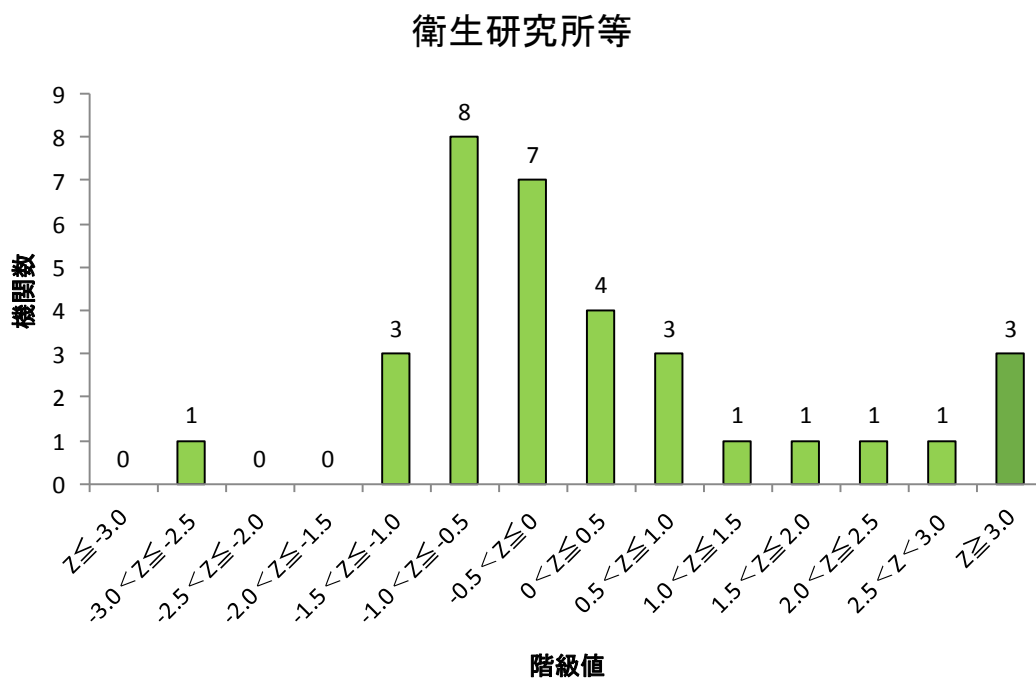




Zスコア(水道事業体等)

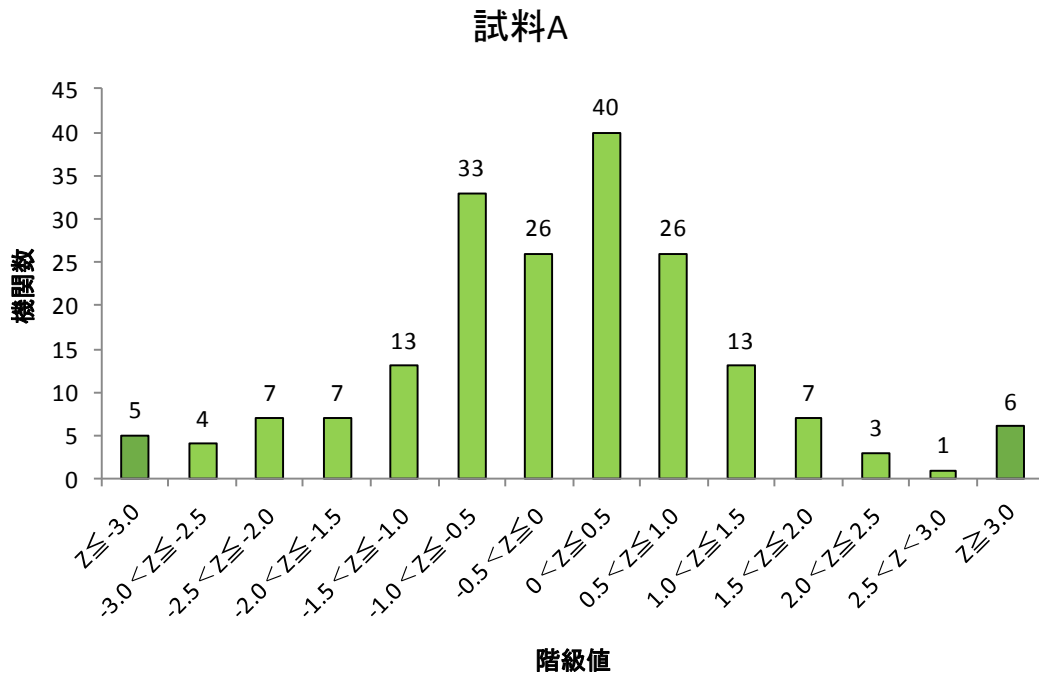


Zスコア(衛生研究所等)

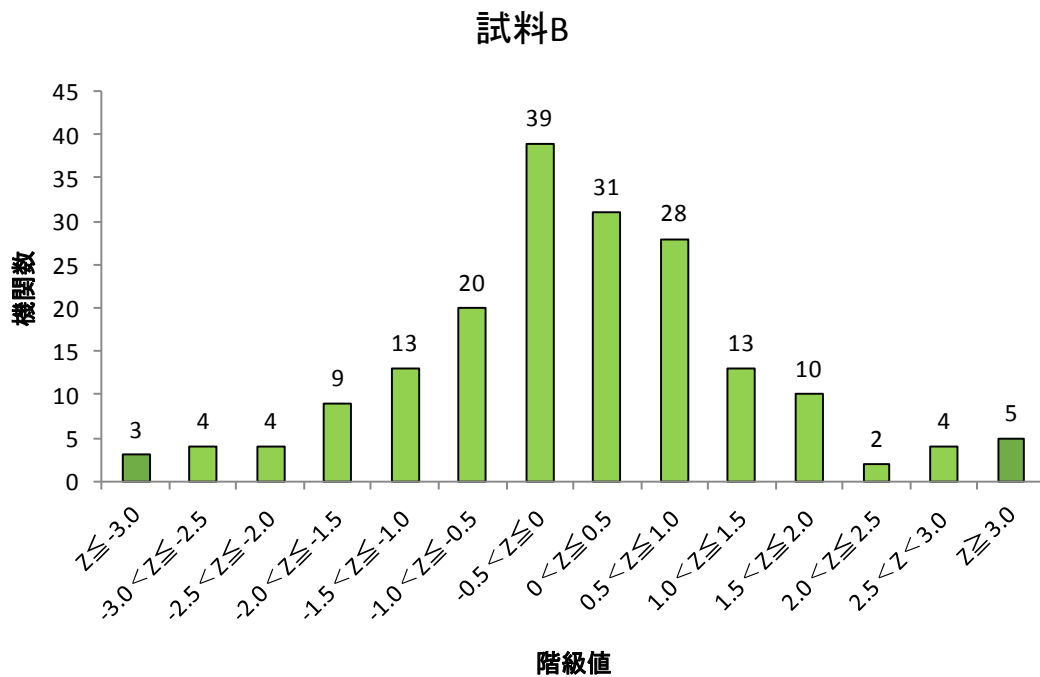




Zスコア (試料A)



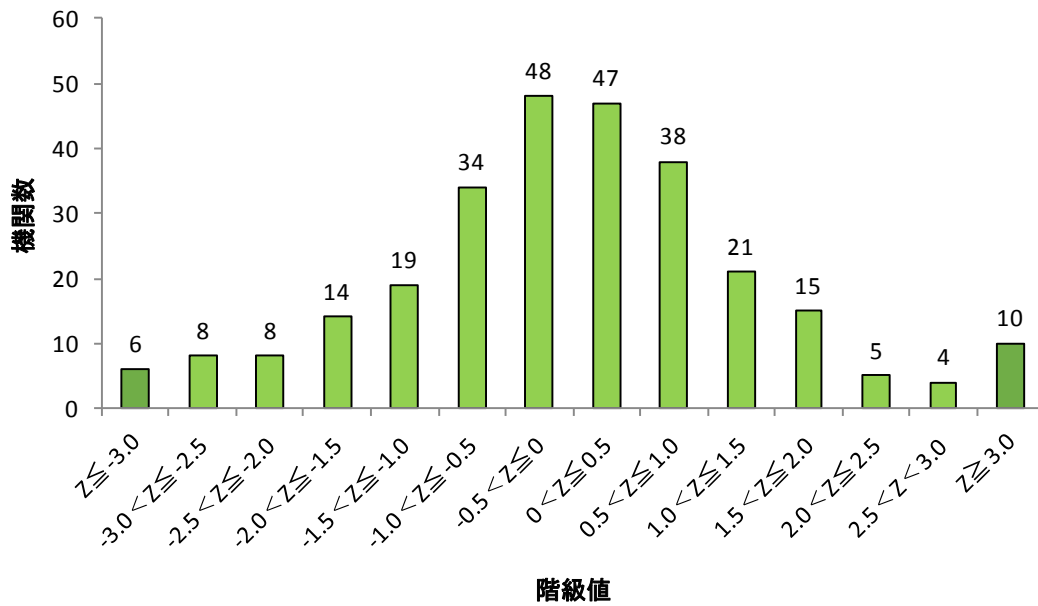
Zスコア (試料B)





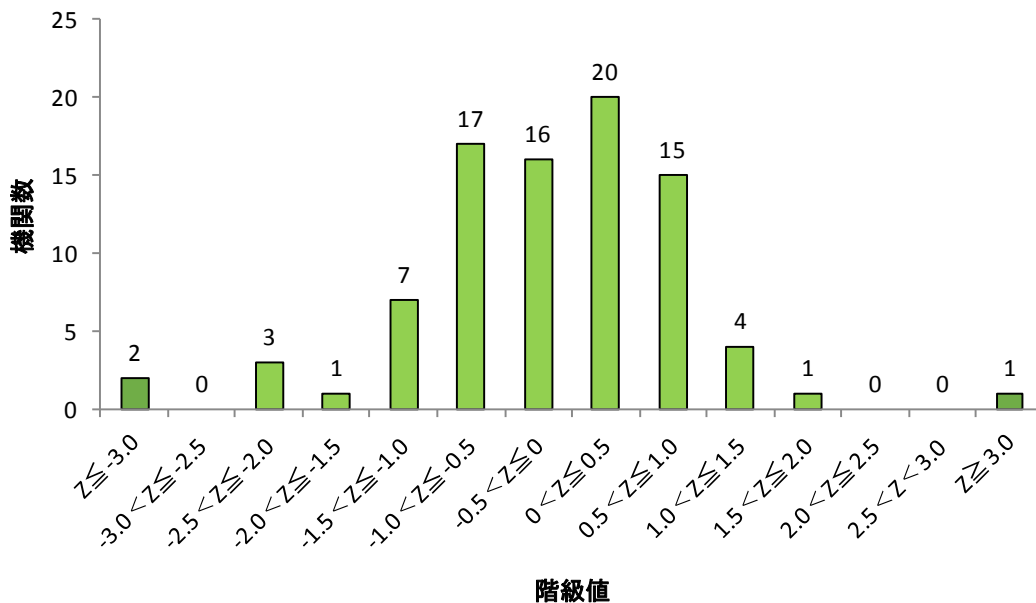
Zスコア (別表第19; GC/MS)

別表第19



Zスコア (別表第19の2; LC)

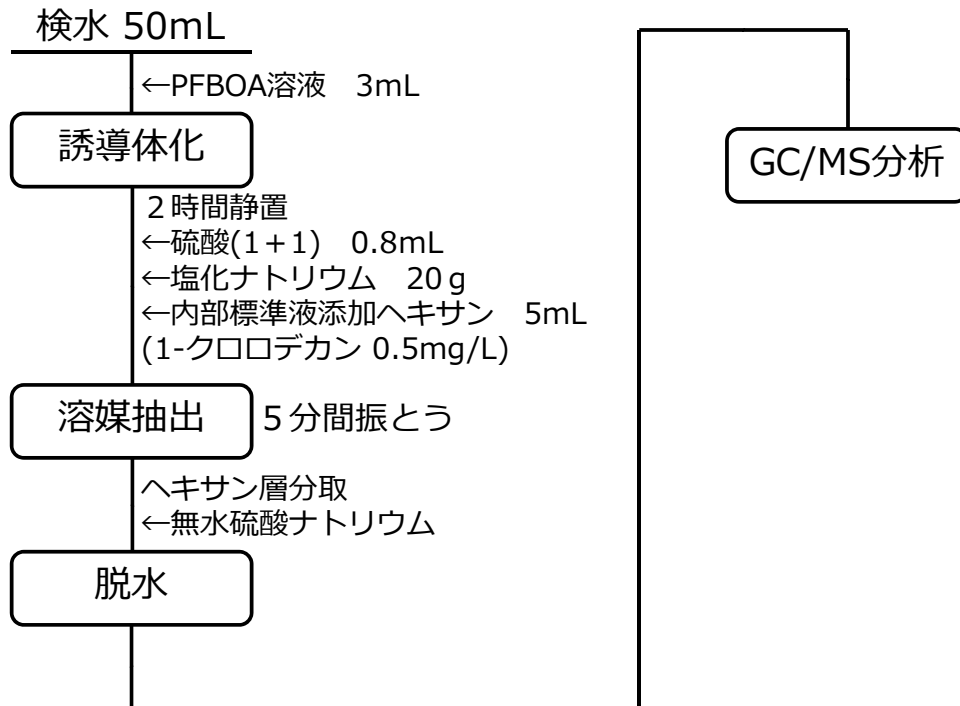
別表第19の2



別表第19の3(LC/MS)を用いて検査した機関は少数(12機関)のためヒストグラムは未作成

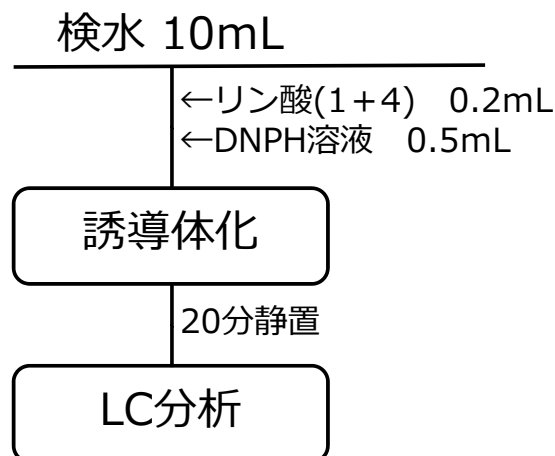
ホルムアルデヒドの測定方法(1/3)

別表第19 溶媒抽出—誘導体化—ガスクロマトグラフ—質量分析法



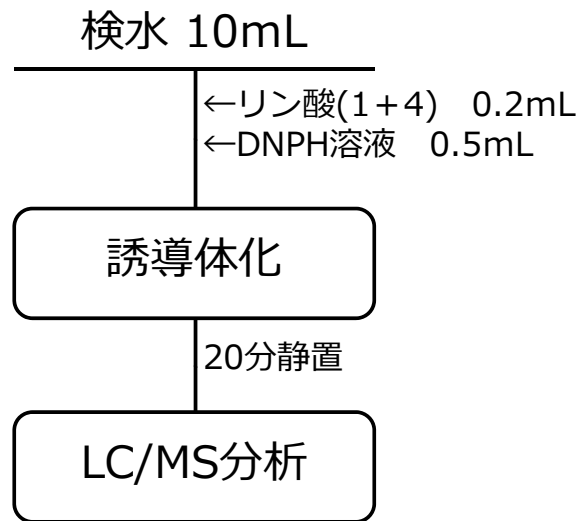
ホルムアルデヒドの測定方法(2/3)

別表第19の2 誘導体化—高速液体クロマトグラフ法



ホルムアルデヒドの測定方法(3/3)

別表第19の3 誘導体化—液体クロマトグラフ—質量分析法



告示法逸脱状況

項目	機関数	告示法逸脱機関数	総数に対する逸脱機関の割合
標準液の用時調製	389	1	0.3 %
溶媒抽出の溶媒種類*	288	0	0.0 %
抽出溶媒量*	288	4	1.4 %
誘導体化試薬種類	389	0	0.0 %
誘導体化試薬添加量	389	2	0.5 %
脱水操作*	288	0	0.0 %
内部標準液種類*	288	0	0.0 %

* 溶媒抽出-誘導体化-GC/MS法のみ



告示法逸脱状況

項目	機関数	告示法逸脱機関数	総数に対する逸脱機関の割合
内部標準原液濃度*	288	0	0.0 %
内部標準液濃度*	288	8	2.8 %
内部標準質量数*	288	0	0.0 %
内部標準液用時調製*	288	4	1.4 %
検査対象物測定波長・質量数	389	0	0.0 %
検量線濃度範囲超過	389	0	0.0 %
空試験	389	0	0.0 %

* 溶媒抽出-誘導体化-GC/MS法のみ

22



告示法逸脱状況(溶媒抽出量)

Zスコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する逸脱機関の割合
		登録水質検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	
$ z < 3$	261	2	2	0	1.5 %
$ z \geq 3$	16	0	0	0	0.0 %
棄却	11	0	0	0	0.0 %
合計	288	2	2	0	1.4 %

* 溶媒抽出-誘導体化-GC/MS法のみ

23



告示法逸脱状況(内部標準液濃度)

Zスコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する逸脱機関の割合
		登録水質検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	
$ z < 3$	261	4	1	1	2.3 %
$ z \geq 3$	16	0	2	0	12.5 %
棄却	11	0	0	0	0.0 %
合計	288	4	3	1	2.8 %

* 溶媒抽出-誘導体化-GC/MS法のみ



告示法逸脱状況(内部標準液用時調製)

Zスコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する逸脱機関の割合
		登録水質検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	
$ z < 3$	261	1	1	0	0.8 %
$ z \geq 3$	16	0	2	0	12.5 %
棄却	11	0	0	0	0.0 %
合計	288	1	3	0	1.4 %

* 溶媒抽出-誘導体化-GC/MS法のみ



実地調査等結果の評価(1)

● 検量線に関すること

- 検量線の面積値が通常より低下していた
⇒ 過去データとの比較を行い、異常がないことを確認する
- 検量線の傾きが小さかった
⇒ 希釈に使用したミネラルウォーターの疑い
- 通常時と異なる検量線範囲内で測定した
⇒ 通常の見量線範囲内で測定
- 検量点の不足から高濃度側の標準試料の誤差影響が大きくなった
⇒ 高濃度側の試料は別途高濃度用の検量線を作成して測定

26



実地調査結果の評価(2)

● 標準液調製に関すること

- 標準液調製時の希釈倍率が高すぎた
⇒ 標準作業手順書における希釈操作の見直し
- 標準液作成に使用する機器が不適切
⇒ 使用機器をマイクロピペットからホールピペットへ変更
- 標準液の調製濃度を誤った
⇒ 他職員がチェックできるような体制構築

● 希釈操作に関すること

- 希釈操作に使用した精製水中のホルムアルデヒド濃度が若干高かった

27



有機物全般に関する留意事項(1)

- 改善点の明確化及び是正処置の実施
 - 的確な是正処置を実施し、適宜、標準作業手順書等に反映
 - 一定期間後に是正処置が適切かどうかの検証
- 標準作業手順書の整備と確実な運用
 - 機関の試験室、分析装置、器具に応じた手順書（クロマトの処理方法など）
 - 機関の検討を盛り込んだ手順書（使用器具等を具体的に）
 - 必要に応じて随時改訂
 - 検査を再現できる検査記録
- 標準作業手順書の検査方法の精度確認
 - 妥当性評価ガイドラインの実施
 - 定量下限値、回収率の確認

28



有機物全般に関する留意事項(2)

- 適切な検量線
 - 適切な濃度範囲と標準列の点数（0を除き4点以上）
（適切な公比、原則4以内）
 - 装置の安定性（一定試料ごとの感度確認試料の測定）
- 標準液の管理
 - 標準原液の管理
 - 精度管理用標準試料の測定

29



有機物全般に関する留意事項(3)

- 試料の採取及び管理
 - 試料が唯一のものとして識別できる管理が必要
 - 試料の廃棄についても記録、規定
- 機器の点検・メンテナンス
 - 日常点検の実施
 - 定期的（必要に応じて機器メーカー）なメンテナンスの実施
- 試薬等の管理
 - 試薬調製に係る記録の実施
 - 毒物・劇物の管理については関係法令を遵守した規定

30



ご静聴ありがとうございました



神奈川県内広域水道企業団
マスコット ウォービー