

2019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

令和2年2月28日(金)

講師:水道水質検査精度管理検討会委員

服部 晋也(大阪市水道局)

はじめに

1. 調査対象機関
2. 調査方法
3. 調査結果
4. 参加機関の分類

1. 調査対象機関

3

表：調査参加機関数の内訳

	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 (4)	168 (25)	40 (13)	421 (42)
試料 別	無機試料	147 (4)	30 (3)	386 (7)
	有機試料	213 (4)	164 (21)	37 (10)

* ()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。

4

2. 調査方法

5

(1) 統一試料調査

1) 調査方法

- 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。
- 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)に従い測定。
- その結果を回収し集計・分析。

※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使用する。

2) 対象検査項目

無機物：臭素酸(基26)

6

対象検査項目の推移(無機物)

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
H30	214	171	40	鉛
R1	209	147	30	臭素酸

* 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

7

3)送付試料

● 無機物試料1と2を各1試料ずつ送付

表:統一試料の概要

測定項目	試料名称	送付容器	個数
臭素酸	無機物試料1	100m L ポリエチレンびん	1
	無機物試料2	100m L ポリエチレンびん	1

表:検査対象項目の設定濃度

測定項目	試料名称	試料ロット	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)	水質基準値 (mg/L)
臭素酸	無機物試料1	A	1.50	0.01
	無機物試料2※	B	7.00	
		C	9.00	

※無機物試料2は試料ロットBまたはCいずれか

4)測定方法

- 「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」に定められた方法を用いて測定すること。

表：臭素酸の検査方法

測定項目	検査方法
臭素酸	別表18 イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法
	別表18の2 液体クロマトグラフィー質量分析法

9

(2)結果に問題があった機関に対する原因究明及び改善策の報告(1)

表：測定結果に問題があった機関数

項目	判断基準	機関数
無機物	測定値が中央値±10%の範囲外の機関	31
有機物	測定値が中央値±20%の範囲外の機関	29
合計		58(重複2)

原因と改善策について文書による回答

10

(2) 結果に問題があった機関に対する原因究明及び改善策の報告(2)


実施要領及び細則並びに検査方法告示からの逸脱が見られ、水質検査の実施体制に一部疑義があると判断した項目

- ①【測定波長・質量数】 告示と不一致
 - ・ 全機関が測定波長268nm付近の測定波長を用いていた。
- ②【検量線】 濃度範囲超過
 - ・ 全機関で検量線上限0.020mg/L以下であった。
- ③【空試験】 操作無し
 - ・ 全機関で空試験実施済みとの回答であった。

11

(3) 実地調査等

「測定結果に問題があった機関」(要改善機関)の登録検査機関26機関のうち5機関について、実地調査を日常業務確認調査と併せて実施した。



実地調査を実施しなかった21機関に対しては、統一試料の問題点や是正処置等の状況について、改善報告書の確認を行った。

12

3. 調査結果

13

調査結果(1)

臭素酸の調査における統計分析結果

項目	送付試料			測定結果			設定濃度に対する平均値の割合(%)
	試料名	ロット	設定濃度(μg/L)	中央値(μg/L)	最大値(μg/L)	最小値(μg/L)	
臭素酸	無機物試料1	A	1.50	1.50	8.71	1.01	100
	無機物試料2	B	7.00	7.01	9.09	1.46	100
		C	9.00	9.01	11.4	1.51	100

ロットA、B、Cの設定濃度に対して、測定結果の中央値の割合はいずれのロットも100%と良好な結果であった。

14

調査結果(2)

臭素酸の調査における測定値の範囲外について

項目	測定結果			範囲外	
	試料名	ロット	中央値 ($\mu\text{g/L}$)	上限 ($\mu\text{g/L}$)	下限 ($\mu\text{g/L}$)
臭素酸	無機物試料1	A	1.50	1.66以上	1.34以下
	無機物試料2	B	7.01	7.72以上	6.30以下
		C	9.01	9.92以上	8.10以下

15

調査結果(検査機関別)

測定値が中央値 $\pm 10\%$ の範囲外の機関数及び割合

検査機関	検査機関数	測定値が中央値 $\pm 10\%$ の範囲外の機関数及び割合					
		無機物試料1		無機物試料2		いずれかあるいは両方	
登録水質検査機関	209	13	6.2%	6	2.9%	15	7.2%
水道事業者等	147	8	5.4%	5	3.4%	10	6.8%
衛生研究所等	30	6	20%	2	6.7%	6	20%
合計	386	27	7.0%	13	3.4%	31	8.0%

衛生研究所において、範囲外の機関の割合が最も多い傾向がみられたが、登録水質検査機関、水道事業者に大きな違いはみられなかった。

調査結果(ロット別)

測定値が中央値±10%の範囲外の機関数及び割合

項目	試料名 送付試料	ロット	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)	検査 機関数	測定値が中央値 ±10%の範囲外の機 関数及び割合	
臭素酸	無機物試料1	A	1.50	386	27	7.0%
	無機物試料2	B	7.00	192	8	4.2%
		C	9.00	194	5	2.6%

低濃度の試料の方が高濃度の試料よりも測定値が範囲外の機関の割合が大きい傾向が見られた。特に最低濃度のロットAについて、範囲外の機関が多かった。

調査結果(検査方法別)

測定値が中央値±10%の範囲外の機関数及び割合

検査機関	検査 機関数	測定値が中央値±10%の範囲外の機関数 及び割合					
		無機物試料1		無機物試料2		いずれかある いは両方	
別表18	327	22	6.7%	10	3.1%	24	7.3%
別表18の2	59	5	8.5%	3	5.1%	7	11.9%
合計	386	27	7.0%	13	3.4%	31	8.0%

別表18の2(LC-MS)を用いて検査した機関の方が、別表18(IC-PC)Cを用いて検査した機関よりも範囲外の機関の割合が多い傾向が見られた。

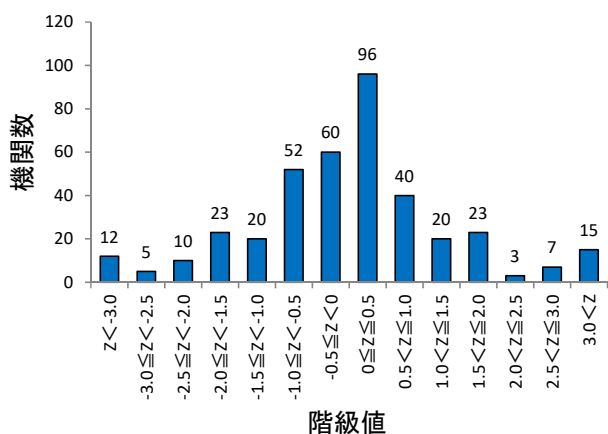
臭素酸の調査におけるzスコアのヒストグラム

(a)

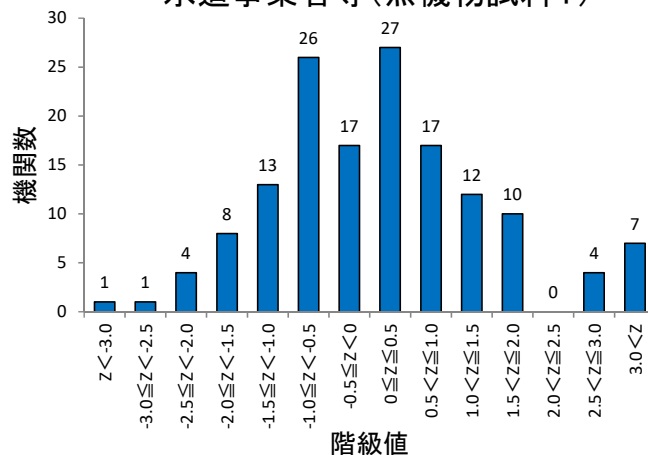
(検査機関別)

19

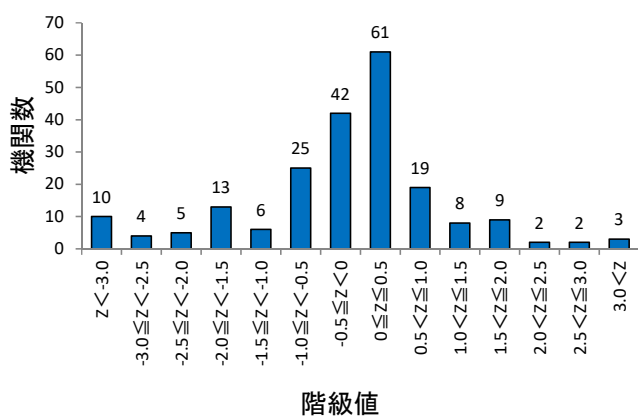
参加機関全体(無機物試料1)



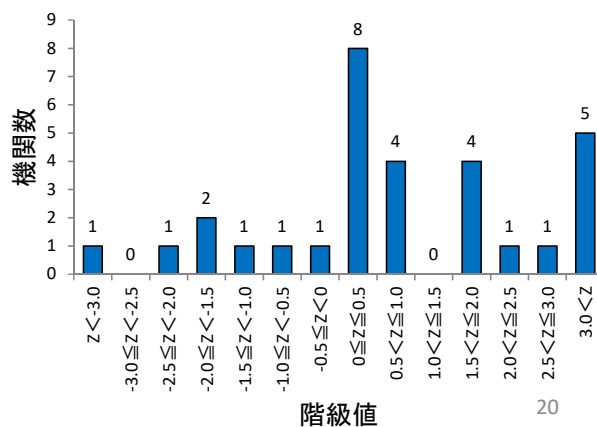
水道事業者等(無機物試料1)



登録水質検査機関(無機物試料1)

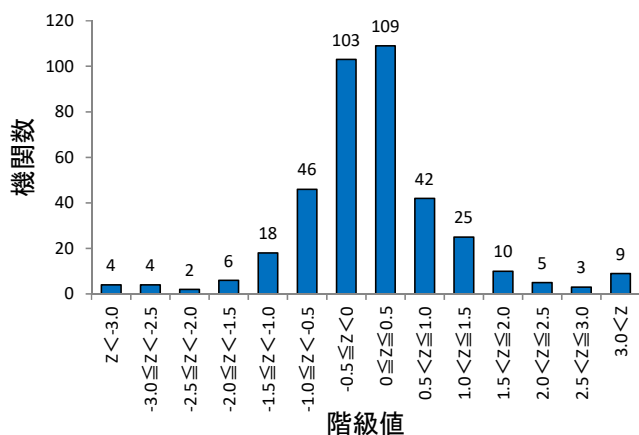


衛生研究所等(無機物試料1)

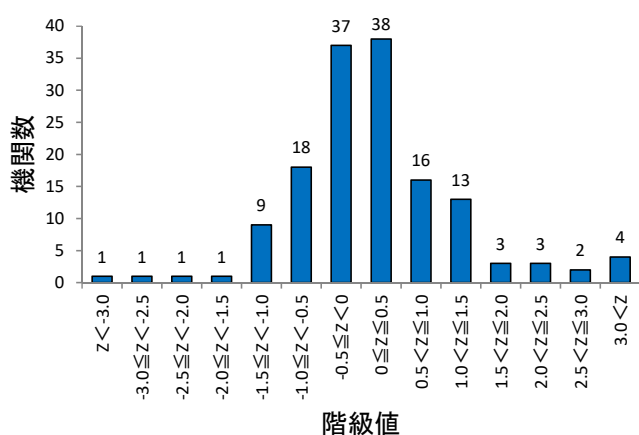


20

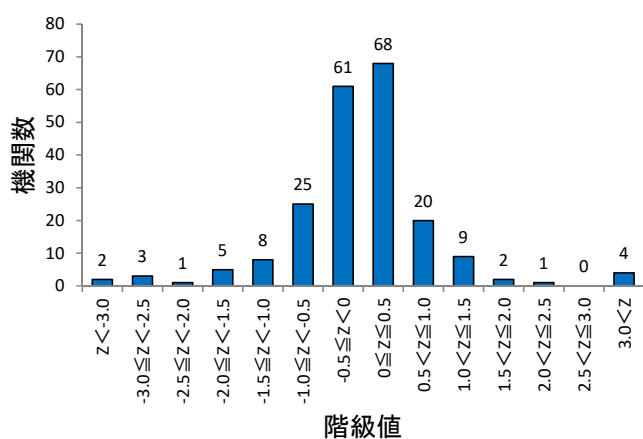
参加機関全体(無機物試料2)



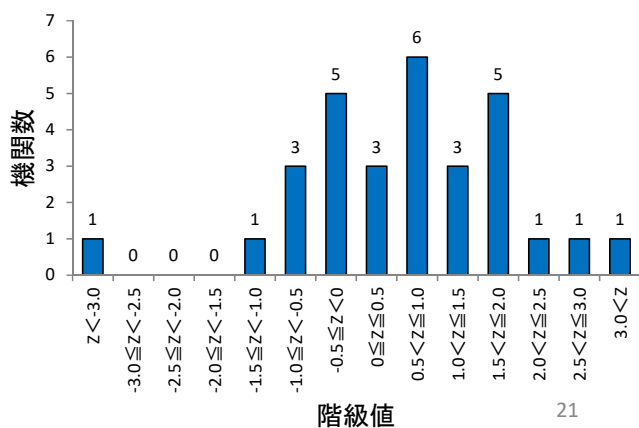
水道事業者等(無機物試料2)



登録水質検査機関(無機物試料2)



衛生研究所等(無機物試料2)

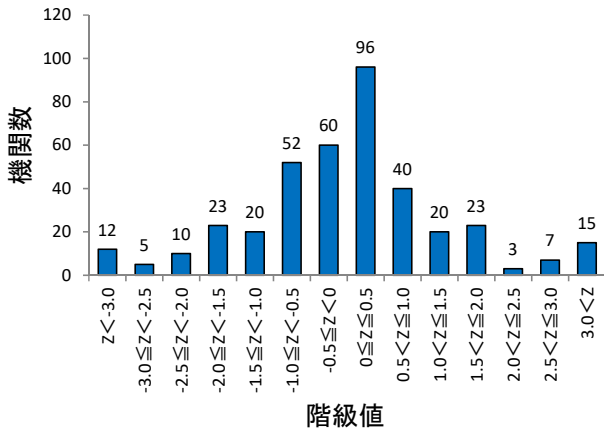


臭素酸の調査におけるzスコアのヒストグラム

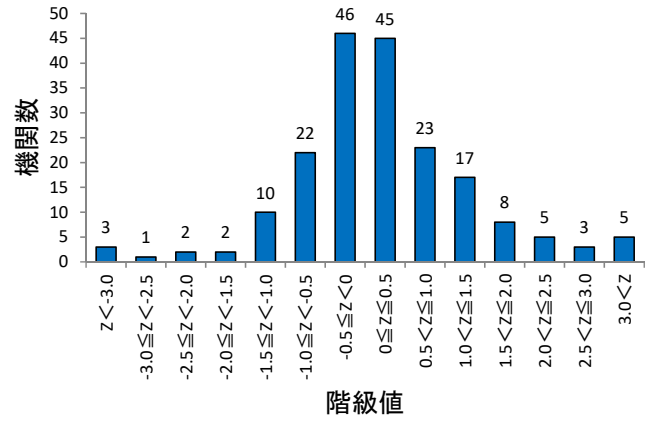
(b)

(試料ロット別)

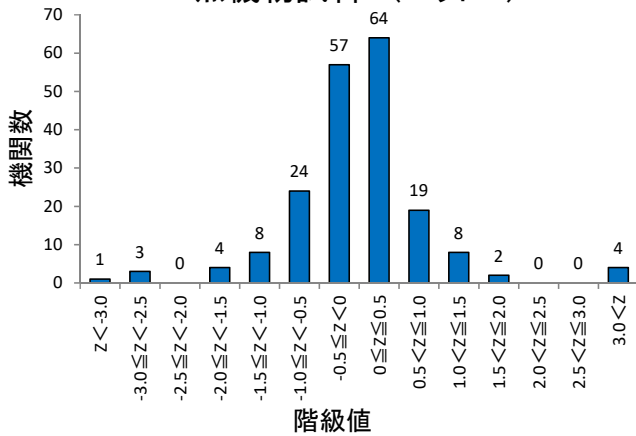
無機物試料1(ロットA)



無機物試料2(ロットB)



無機物試料2(ロットC)

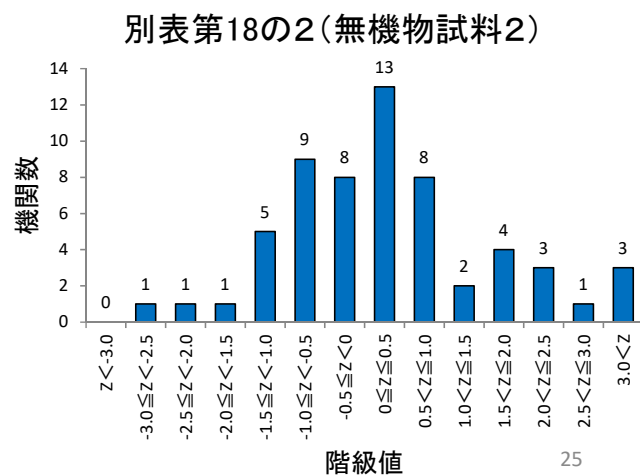
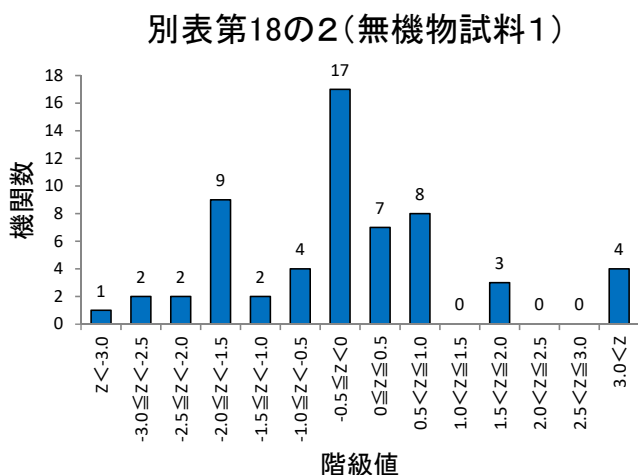
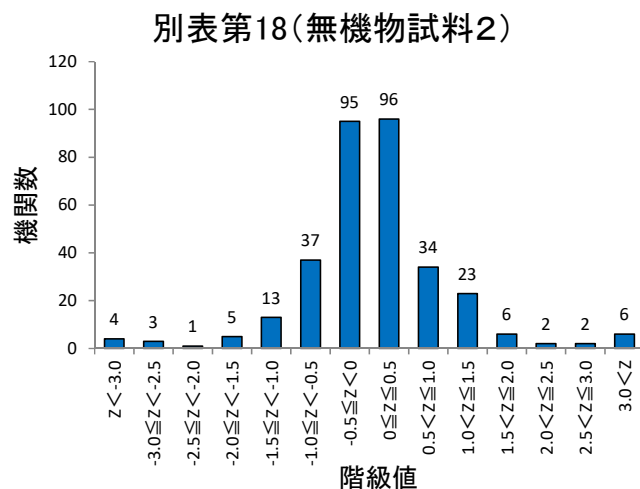
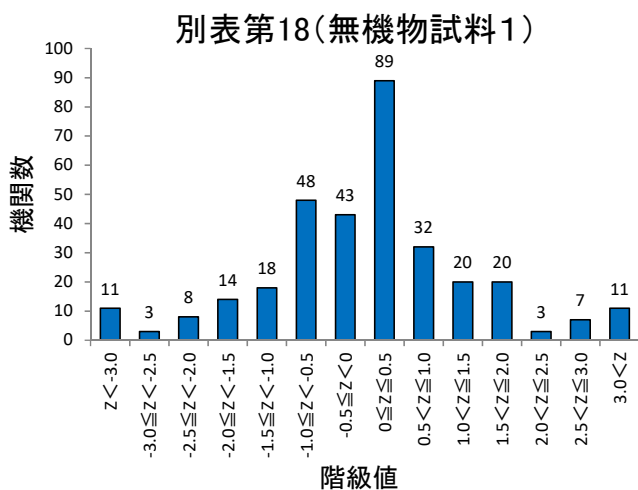


設定濃度が低い無機物試料1(ロットA)の方が分布の幅が大きくなる傾向が見られた

臭素酸の調査におけるzスコアのヒストグラム

(C)

(検査方法別)



令和元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)

調査対象機関

- 無機物試料で測定値が中央値±10.0%の範囲外、あるいは有機物試料で測定値が中央値±20.0%の範囲外の機関、又は水質検査の実施体制に一部疑義があると判断された登録水質検査機関**26機関**のうち**5機関**を対象に、実地調査を日常業務確認調査と併せて実施した。実地調査においては、水質検査の信頼性を確保するための適切な取組が行われているかを確認した。
- 実施調査の対象としなかった**21機関**に対し、統一試料調査時の測定状況及びその問題点や是正処置等の状況について改善報告書の確認を実施した。

● 実地調査評価項目

実地調査において「評価項目一覧表」に基づき、以下の8項目について評価した。

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。

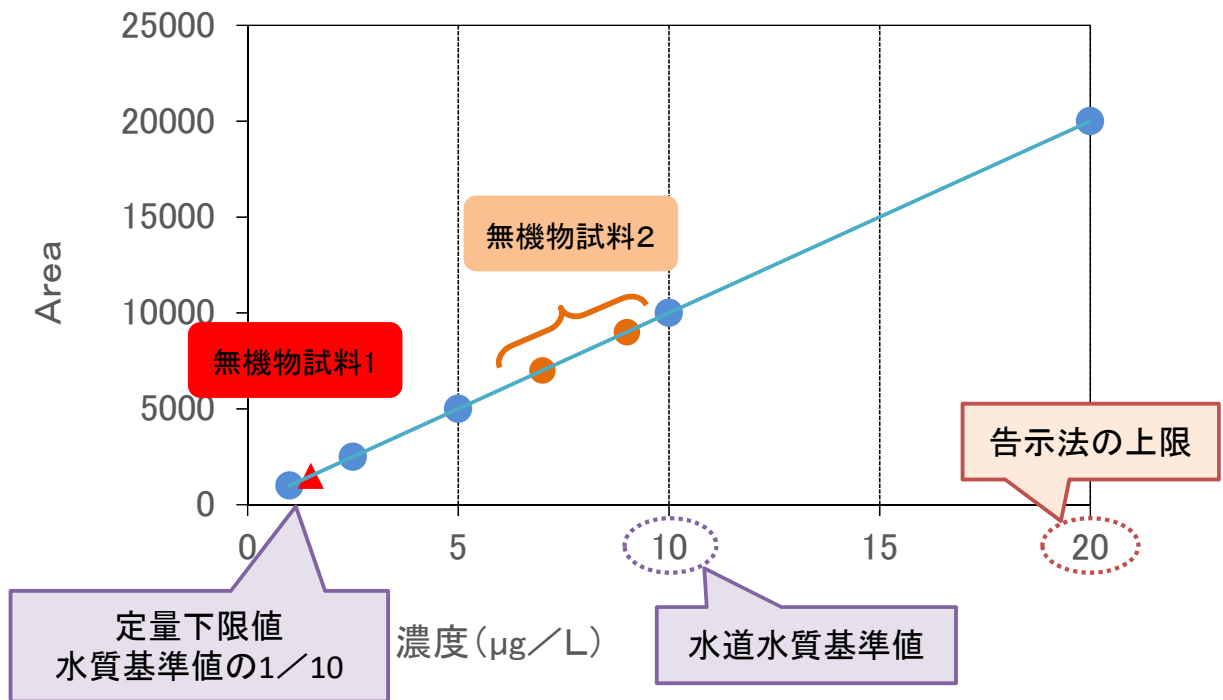
27

令和元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)

表：原因と考えられた事項及びその対策の概要

原因と考えられた事項	その対策
検量線の濃度範囲が広がった	検量線濃度範囲の見直し
機器の不具合	プランジャーの交換
装置の不具合	ランプ寿命
検量線の濃度間隔の公比	検量線濃度の見直し、カラム交換、装置日常維持管理方法
標準列調整方法	標準液の採取、希釈方法
試料1と2の取り違い	
低濃度域の異常、注入ポンプの汚れ	
カラムの劣化(2件)	
分離カラムの劣化、反応液ポンプの老朽化	
解析方法(波形処理)	波形処理の改善
標準列の不具合(低濃度)	検量線の評価方法の見直し
反応液調整ミス、妥当性評価の結果がSOPに反映されていない	
装置の安定化時間(ベースラインの乱れ)	

検量線の濃度範囲の設定



試料濃度レベルに合わせて、検量線の濃度レベルの設定が必要

装置等の不具合

- 分析装置のポンプ関係の不具合
- 消耗品のカラムやランプの寿命

改善対策

定期的な保守点検

消耗品の交換

例: 「使用前点検記録表」

【臭素酸】	
EGC	測定前のKOHカートリッジの残存率は1%以上であるか
溶離液用ポンプ	ポンプ圧力が3000psi以下であるか
溶離液用ポンプ	ポンプ圧力の変動がポンプ圧力の90psi以下であるか
UV検出器	エラー表示が出ていないか
反応液用ポンプA	測定に十分な反応液の残量があるか
反応液用ポンプA	ポンプ圧力の変動が0.1MPa以下であるか
反応液用ポンプB	測定に十分な反応液の残量があるか
反応液用ポンプB	ポンプ圧力の変動が0.1MPa以下であるか
反応オープン	設定温度(40°C)になっているか
ベースラインノイズ幅	UVノイズレベルが0.5mAU以下になっているか
ベースラインドリフト	UVドリフトが10mAU/h以下になっているか

測定する前に「使用前点検記録表」を用いて分析機器の状態を把握

4. 参加機関の分類

参加機関の分類(1)

統一試料の測定結果を踏まえ、以下の3段階で全参加機関を「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	統一試料の測定結果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	統一試料の測定結果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	統一試料の測定結果が統計分析において不良と判定された機関

参加機関の分類(2)

令和元年度 参加機関の分類(無機物)

分類	登録検査機関	水道事業者	衛生研究所	合計	
				機関数	割合(%)
第1群	194	137	24	355	92
第2群	0	0	0	0	0
要改善	15	10	6	31	8
合計	209	147	30	386	100