令和元年度水道水質検査精度管理に関する研修会

精度管理調査結果について
(2)有機物

講師：水道水質検査精度管理検討会委員

埼玉県企業局水質管理センター
藤原　孝治

概要

1　統計処理結果

2　要改善機関への対応

3　精度管理の留意点

1　統計処理結果

2　要改善機関への対応

3　精度管理の留意点

調査参加機関数

		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(4)	168(25)	40(13)	421(42)
試料別	無機試料	209	147(4)	30(3)	386(7)
	有機試料	213(4)	164(21)	37(10)	414(35)

※（）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

調査概要

参加機関に対して測定対象項目を一定濃度に調製した統一試料を送付する。

参加機関は通常の水質検査業務と同様の方法（ただし、検査方法告示に示された方法であること）の前処理操作以降の全ての試験操作を行い、測定結果を一つだけ報告書に記載する。

その結果を回収し、集計解析する。

調査対象項目

測定項目	名称	試料ロット	設定濃度(μg/L)	水質基準値(mg/L)	備考
トリクロロエチレン	有機物試料1	A	2.00	0.01	テトラクロロエチレンを2 μg/Lとなるよう添加
	有機物試料2	B	6.00		

注）各機関はA,Bの2ロットについて測定を実施

調査対象項目（有機）の推移

H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21
シマジン、チオベンカルブ	シマジン、チオベンカルブ	総トリハロメタン	テトラクロロエチレン、ブロモジクロロメタン、ブロモホルム	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	ジェオスミン、2－MIB	ホルムアルデヒド
H22	**H23**	**H24**	**H25**	**H26**	**H27**	**H28**	**H29**	**H30**	**R1**
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	ジェオスミン、2－MIB	ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸	ホルムアルデヒド	クロロホルム、ブロモジクロロメタン	トリクロロエチレン

統計分析結果

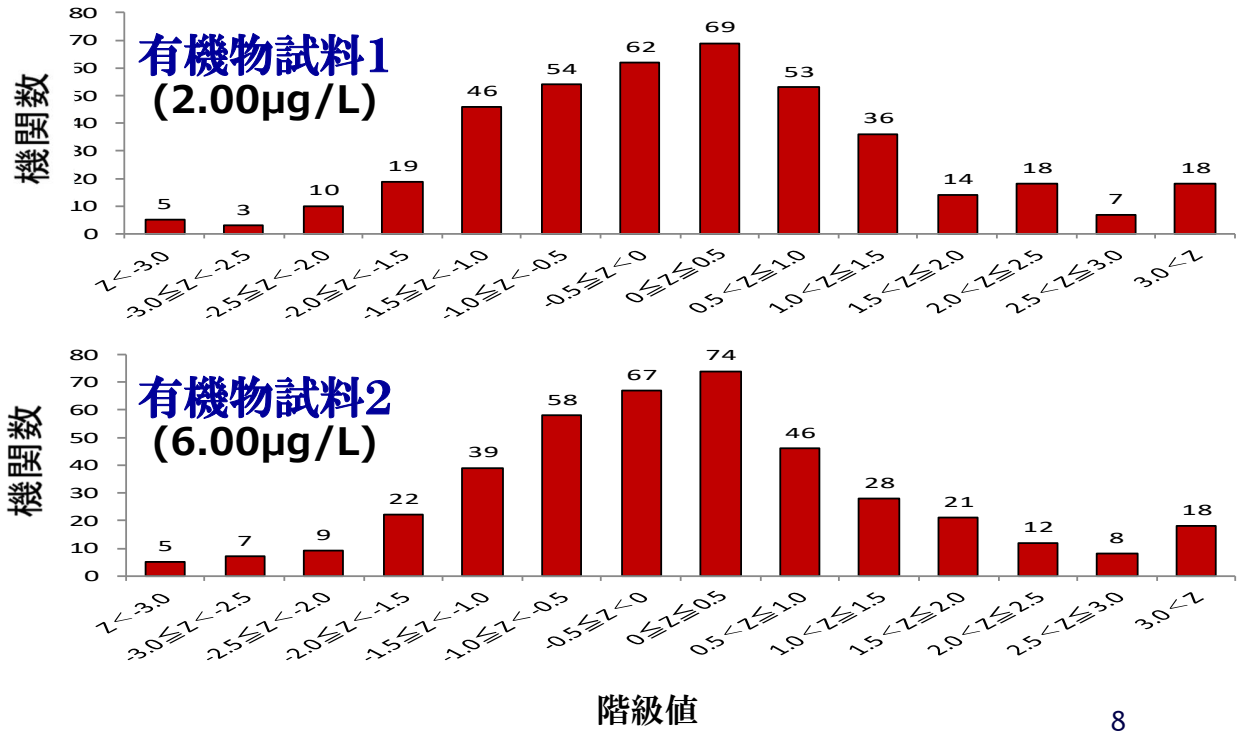
項目	試料		測定結果			
	名称	設定濃度（μg/L）	最大値（μg/L）	中央値（μg/L）	最小値（μg/L）	中央値／設定濃度（%）
トリクロロエチレン	有機物試料1	2.00	3.04	2.01	0.978	101
	有機物試料2	6.00	8.71	5.895	3.06	98.3

中央値と設定濃度の比から、今回の試料調製に問題はなかったと考えられる。

統計分析結果

zスコアのヒストグラム（全データ）

中央値からのずれが20%のとき、zスコア=3



統計分析結果

測定値が中央値±20.0%の範囲外の機関数

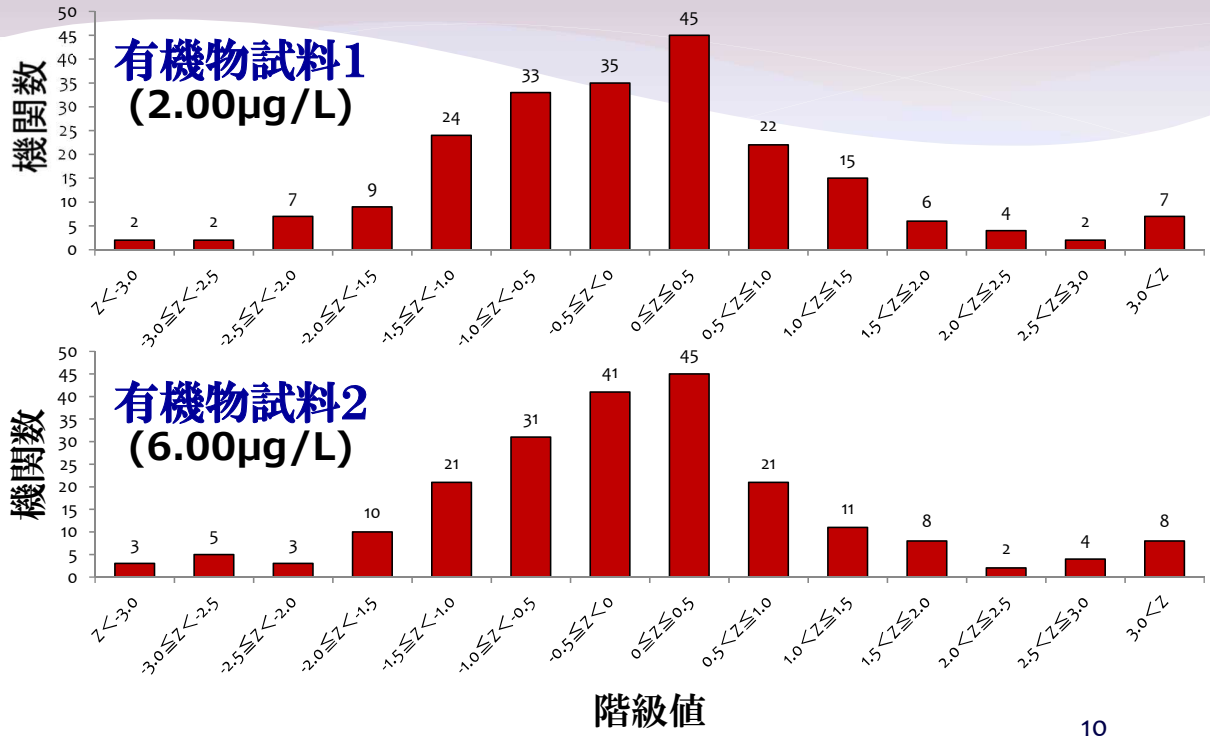
検査機関種別

検査機関	検査機関数	測定値が中央値±20％の範囲外の機関数及び割合					
		有機物試料1		有機物試料2		いずれかあるいは両方の試料	
登録水質検査機関	213	9	4.2%	11	5.2%	12	5.6%
水道事業者等	164	12	7.3%	11	6.7%	15	9.1%
衛生研究所等	37	2	5.4%	1	2.7%	2	5.4%
合　　計	414	23	5.6%	23	5.6%	29	7.0%

zスコア3超過した機関は、水道事業者等が若干高く、登録水質検査機関と衛生研究所では大きな違いは見られなかった。

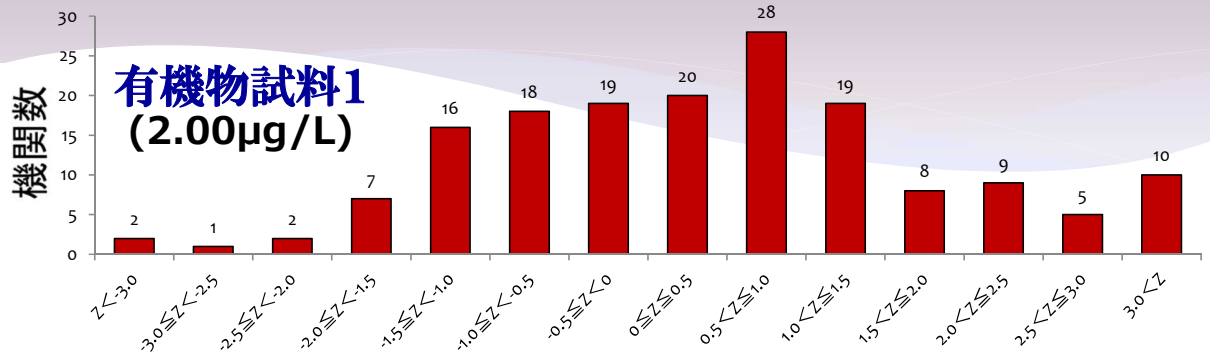
統計分析結果

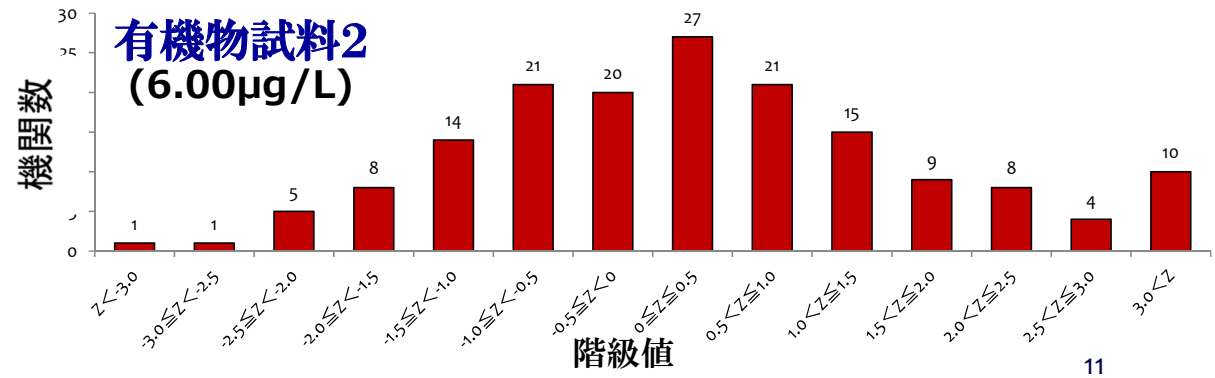
zスコアのヒストグラム（登録水質検査機関　213機関）



統計分析結果

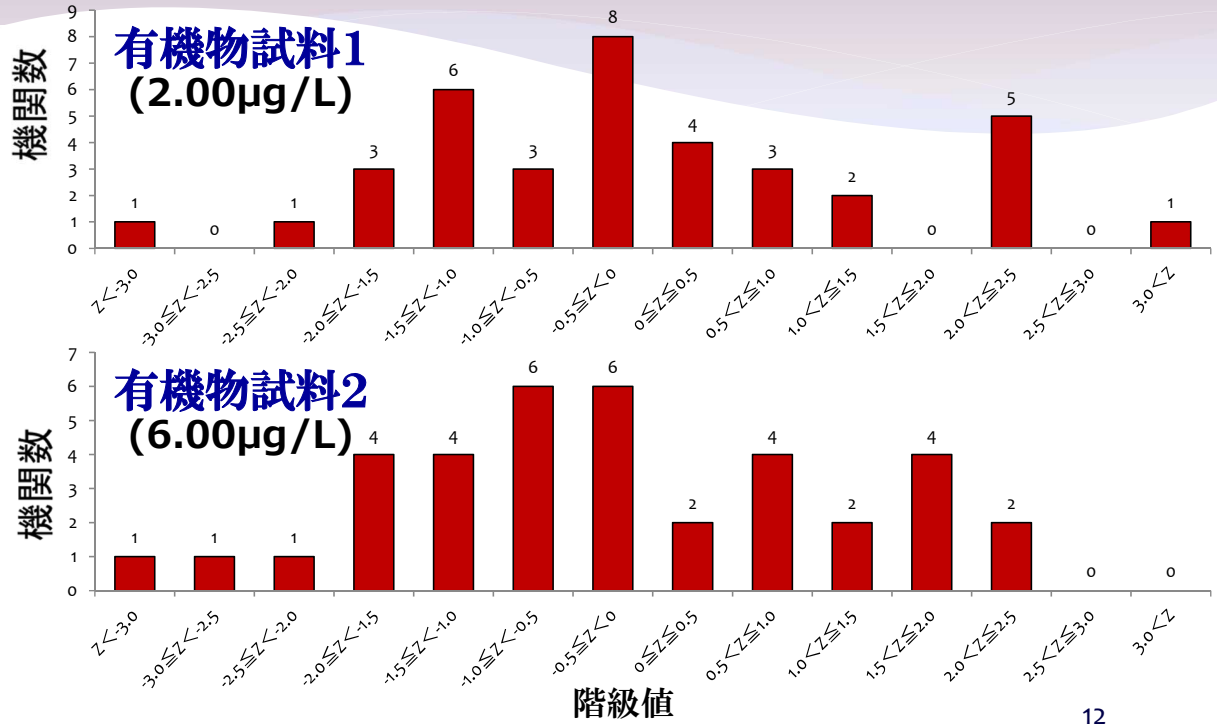
zスコアのヒストグラム（水道事業者　164機関）





統計分析結果

zスコアのヒストグラム（衛生研究所　37機関）



統計分析結果

測定値が中央値±20.0%の範囲外の機関数

検査方法別

検査方法	検査機関数	測定値が中央値±20％の範囲外の機関数及び割合					
		有機物試料1		有機物試料2		いずれかあるいは両方の試料	
別表第14	208	17	8.2%	18	8.7%	23	11.1%
別表第15	206	6	2.9%	5	2.4%	6	2.9%
合　　計	414	23	5.6%	23	5.6%	29	7.0%

別表第14：パージ・トラップ―ガスクロマトグラフ―質量分析計による一斉分析法
別表第15：ヘッドスペース―ガスクロマトグラフ―質量分析計による一斉分析法

別表第14の方が範囲外の機関の割合が多い。

統計分析結果【参考】

測定値が中央値±20.0%の範囲外の機関数

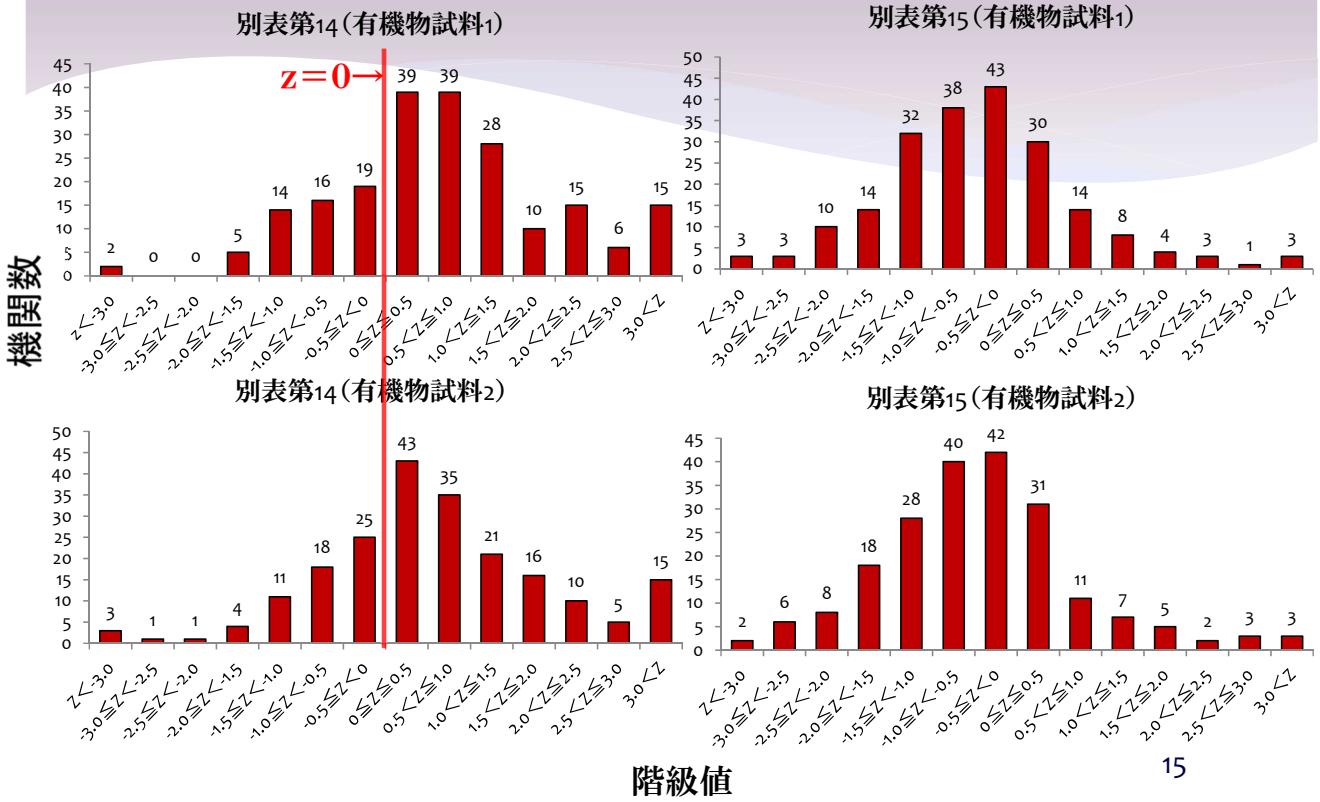
検査方法別（昨年度）

検査方法	機関数	クロロホルム		ブロモジクロロメタン	
別表第14 (PT-GC/MS)	203	13	6.4%	12	5.9%
別表第15 (HS-GC/MS)	208	11	5.3%	9	4.3%
合計	411	24	5.8%	21	5.1%

どちらの方法でも大きな差は見られなかった。

統計分析結果

zスコアのヒストグラム（検査方法別）



告示法からの逸脱状況

重度の逸脱と判断した項目

項目	機関数	逸脱機関数
標準液、用時調製せず	**414**	**1**
塩析操作なし＊	206	0
内標物質違い	414	0
内標質量数違い	414	0
測定質量数違い	**414**	**2**
検量線濃度範囲外で定量	414	0
空試験なし	414	0

＊HS-GC/MS法のみ該当

参加機関の分類

分類方法(昨年度から変更なし)

第１群	**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	**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	**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

分類	登録検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	合計
第１群	200機関	149機関	34機関	383機関 (92.5%)
第２群	1機関	0機関	1機関	2機関 (0.5%)
要改善	12機関	15機関※	2機関	29機関 (7.0%)
合計	213機関	164機関	37機関	414機関

※1機関は第2群かつ要改善のため、要改善へ繰り入れ

1　統計処理結果

2　要改善機関への対応

3　精度管理の留意点

要改善機関への対応

○実地調査

有機物試料において、測定値が中央値±20.0%の範囲外の登録水質検査機関12機関のうち1機関を対象に実地調査を実施した。

○文書確認

実地調査の対象としなかった11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措置等の状況について改善報告書により確認した。

実地調査等の結果

○調査結果

報告された原因及びその対策は以下の通り。

現象・原因	対策
装置感度低下	スパージ管の交換
内部標準物質のピーク面積低下	内部標準物質添加量変更 標準列調製用溶媒の変更
標準列調製方法（8機関） ・マイクロシリンジのサイズ ・40mLバイアル調製時溢水 ・調製時液温	 ・適正サイズの使用 ・液量調整 ・液温の冷却
装置条件	データポイント数の変更
測定後に希釈し、再測定	予め希釈検体を用意

※各機関の考察によるものであり、この対策が必ずしも有効であるとは限らない。

1　統計処理結果

2　実地調査等の結果

3　精度管理の留意点

VOC分析における留意点

～今回の統一試料調査・実地調査から～

・標準列、検体調製方法が適切か
（定量、定容器具）

・効率的な手順となっているか
（揮発性有機化合物）

・見やすい手順書として整備されているか
（実作業と手順書との乖離）

・機器が整備されているか
（メンテ後に調子が悪くなることも・・・）

VOC分析における留意点

・雰囲気からの汚染に注意

汚染された場所からVOC作業場所への空気の流れに注意。
ドラフトで陰圧になった結果、外部から引き込むことも。
非イオン界面活性剤の分析を行っている部屋ではトルエンの、農薬分析を行っている部屋ではジクロロメタンの汚染に特に気をつける必要がある。

作業者が汚染したら、汚染が拡散する。

清浄な部屋を用意できない場合は、クリーンベンチ等を用いることにより、汚染回避が可能。

汚染された空気中に置かれた器具類も汚染されている。
使用前に加熱や清浄な溶媒による洗浄で汚染を除去してから使用する。

VOC分析における留意点

・成分の揮散に注意

検体を採取した際に、容器中に空気が入っていると気相中にVOCが出て行ってしまう。満水に採水する。
試験室における分取作業中にも揮散が起きるので、作業は手早く。
水や有機溶媒の冷却も効果的（オートピペットも冷やす）。

検体瓶の空隙が大きいほど濃度低下が起こる。再検査の可能性を考慮し、最初の分取時に、予備の試料を密閉できる容器（PT用バイアル等）に満水に採取しておくと、再検査が可能となる。

VOC分析における留意点

•標準溶液の添加方法

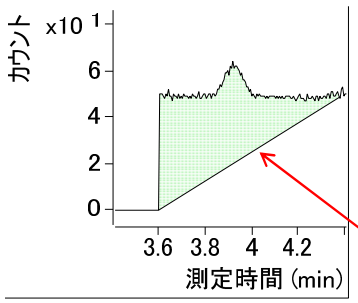
精製水に標準溶液を添加する際は、必ずシリンジの針先（ピペットの先端）を精製水の中に入れて注入する。先端が空中にある状態で注入すると成分が揮散し、ピーク面積が減少することがある。

HS法では特に添加する標準液量が少ないので（精製水10mLあたり2μL）、マイクロシリンジの扱いに注意。

機器分析一般における留意点

①ピークのベースラインの引き方に注意

ピークのベースライン処理を機械任せ（自動波形処理）にしていると、正しい処理が行われていないことがある。特にSIM分析におけるセグメントの切り替え直後や直前の小さいピークやイオンクロマトのウォーターディップ周辺のピーク。必ず目視で確認し、必要なら手動処理すること。



このような切りかたになっていることが往々にしてあります。

機器分析一般における留意点

②検査機器のメンテナンスは適切に行われているか？

ユーザーが機器のメンテナンスをすべて行うことは現実的ではない。メーカーにメンテナンスしてもらう必要があるが、「故障・不調になったらメーカーを呼ぶ」では、故障直前の検査結果は正しくない可能性も。
きちんと、日常点検・定期点検・保守を実施すること。
メンテナンス後に調子が悪くなることもあるので、かならず確認をすること。

信頼性保証体制の確立

- SOPは告示法から逸脱していないか？
- ノウハウを盛り込んだ実効性のあるSOPか？
- 妥当性評価は実施されているか？
- SOPに沿った作業が行われているか？
- 精度管理結果、是正措置は検査体制に適切にフィードバックされているか？
- 分析機器、試薬、標準物質、試料等は適切に管理、保管されているか？
- 検査記録は適切に管理、保管されているか？
- 適切な教育訓練はなされているか？
- 審査部門の審査能力は確保されているか？

過去の調査結果

http://www.nihs.go.jp/dec/water/results.html

過去の精度管理の改善事例等参考にしてください

ご清聴ありがとうございました