

令和2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3年3月19日(金)

講師:水道水質検査精度管理検討会委員

金子 史恵(東京都水道局)

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

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		209 (0)	163 (28)	33 (11)	405 (39)
試 料 別	無機物試料	209 (0)	162 (27)	32 (10)	403 (37)
	有機物試料	209 (0)	136 (1)	23 (1)	368 (2)

* ()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。

2. 調査方法

(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: 六価クロム化合物(基8)

今年度 基準値 0.05mg/L→0.02mg/L

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*1	水質基準項目等の変更事項
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	追加及び除外により46項目から50項目
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	塩素酸を基準項目に追加
H21	213	140	42	鉛、アルミニウム	1.1ジクロロエチレン基準項目から除外、TOC基準値強化、シス-1.2ジクロロエチレンをシス-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変更
H22	220	139	44	カドミウム	カドミウム基準値を強化
H23	219	185	52	鉄	トリクロロエチレン基準値を強化
H24	215	186	54	ヒ素	
H25	214	160	48	ホウ素	
H26	210	184	54	マンガン	亜硝酸態窒素を基準値に追加
H27	212	156	54	亜硝酸性窒素	ジクロロ酢酸・トリクロロ酢酸基準値を強化
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	
R2	209	162	32	六価クロム	六価クロム基準値を強化

*1 「~及びその化合物」は省略している

3) 送付試料

- 無機物試料1と2を各1試料ずつ送付
- 試料2については、参加機関をランダムに半数に分け、どちらか1本を送付

表：統一試料の内容及び検査対象項目の設定濃度

測定項目	試料名称	形状と本数	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)	試料 ロット	水質基準値 (mg/L)
六価 クロム	無機物試料1	500mlポリ瓶1本	2.5	A	0.02
	無機物試料2	500mlポリ瓶1本	5.5	B	
		500mlポリ瓶1本	7.5	C	

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：六価クロムの検査方法

測定項目	検査方法
六価 クロム	別表第3 フレームレス-原子吸光光度計による一斉分析法
	別表第5 誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法
	別表第6 誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法

3. 調査結果

調査結果(1)

六価クロム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)	
六価クロム	無機物試料1	A	2.50	2.49	2.94	2.03	100
	無機物試料2	B	5.50	5.47	6.01	4.57	99
		C	7.50	7.45	13.7	6.26	99

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99～100%と良好な結果であった。

調査結果(2)

六価クロム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 ($\mu\text{g/L}$)
六価 クロム	無機物試料1	A	2.49	2.74以上	2.24以下
	無機物試料2	B	5.47	6.02以上	4.92以下
		C	7.45	8.20以上	6.70以下

調査結果（検査機関別）

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	
				ロットB		ロットC			
登録水質検査機関	209	4	1.9%	1	1.0%	2	1.9%	7	3.3%
水道事業者等	162	2	1.2%	0	0%	1	1.2%	3	1.9%
衛生研究所等	32	3	9.4%	0	0%	2	13%	3	9.4%
合計	403	9	2.2%	1	0.5%	5	2.5%	13	3.2%

衛生研究所において、範囲外の機関の割合が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。昨年度と比較すると範囲外の機関数は少ない。

調査結果(ロット別)

測定値が中央値 $\pm 10\%$ の範囲外の機関数及び割合

項目	試料名 送付試料	ロット	中央値 ($\mu\text{g/L}$)	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	
六価 クロム	無機物試料1	A	2.49	403	9	2.2%
	無機物試料2	B	5.47	201	1	0.5%
		C	7.45	202	5	2.5%

$\pm 10\%$ の範囲を超えた機関数を、ロット別で比較しても大きな差はなかった。

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

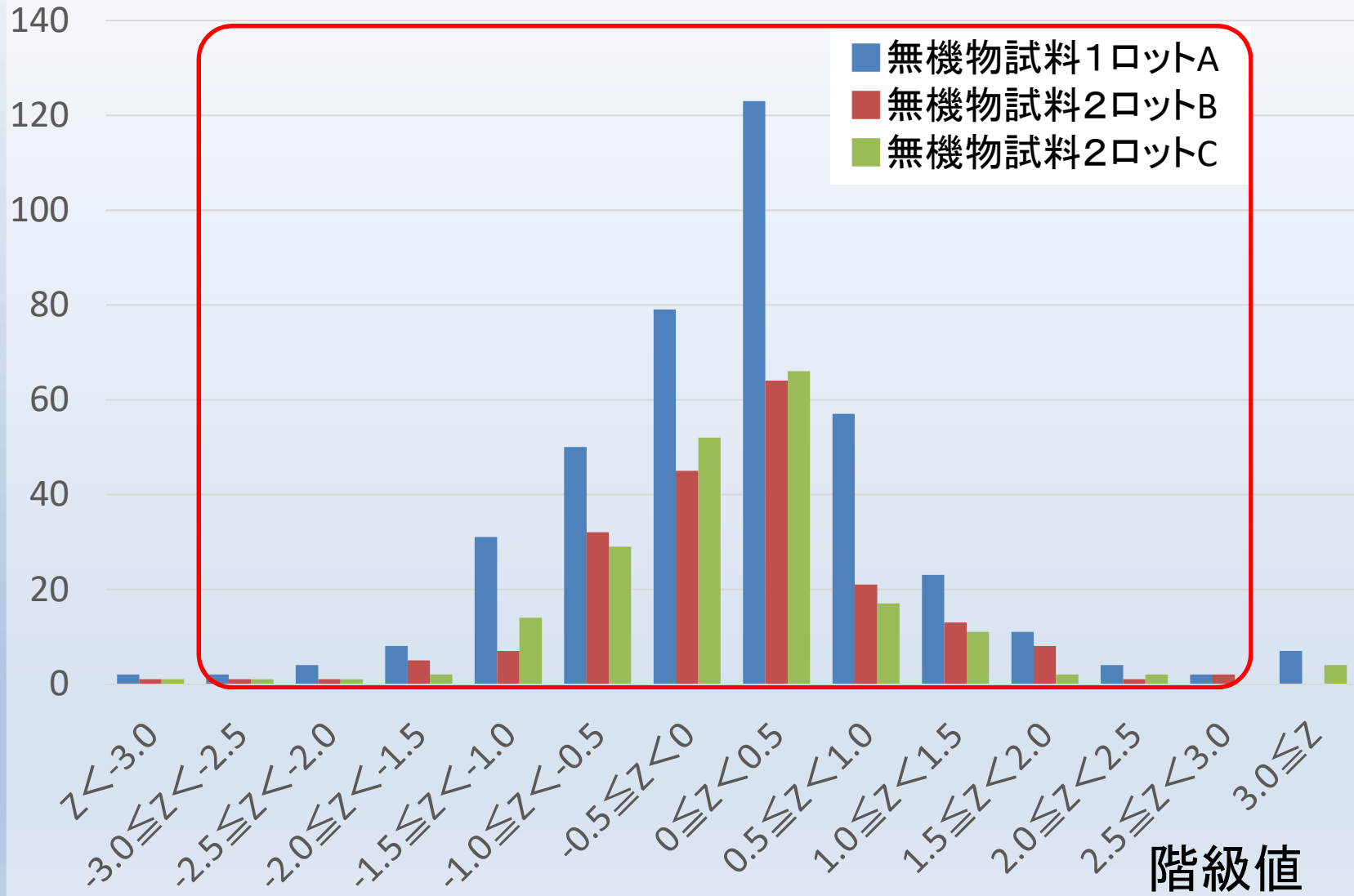
検査機関	測定値が中央値±10%の範囲外の機関数及び割合 (検査機関数)							
	無機物 試料1		無機物試料2				いずれかあるい は両方	
			ロットB		ロットC			
別表第3	0(12)	0%	0(5)	0%	1(7)	14%	1	8.3%
別表第5	3(18)	17%	0(11)	0%	1(7)	14%	3	17%
別表第6	6(373)	1.6%	1(185)	0.5%	3(188)	1.6%	9	2.4%
合計	9(403)	2.2%	1(201)	0.5%	5(202)	2.5%	13	3.2%

別表第6(ICP-MS)を用いて検査した機関が大多数で(93%)、ほかの2つの方法を用いて検査した機関よりも範囲外の機関の割合が低かった。

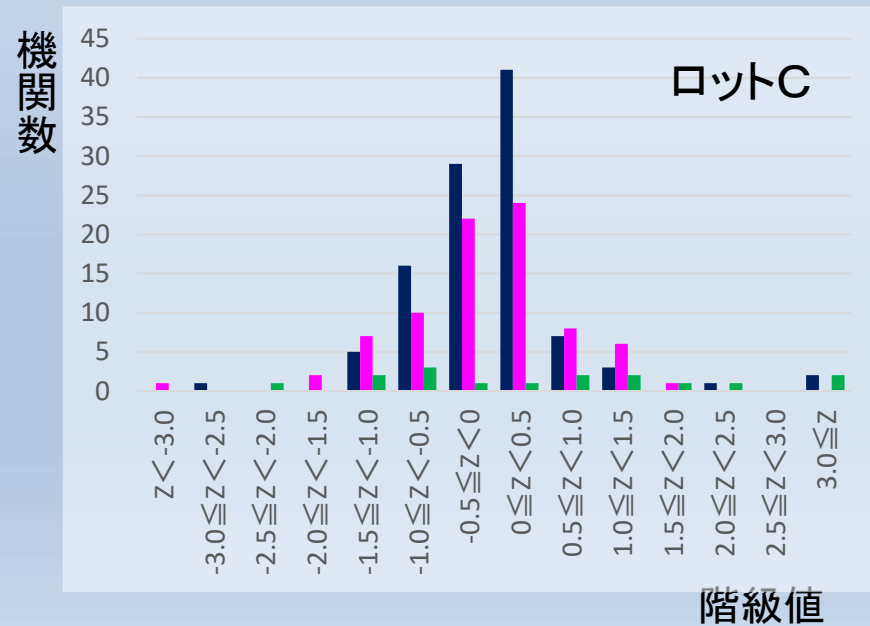
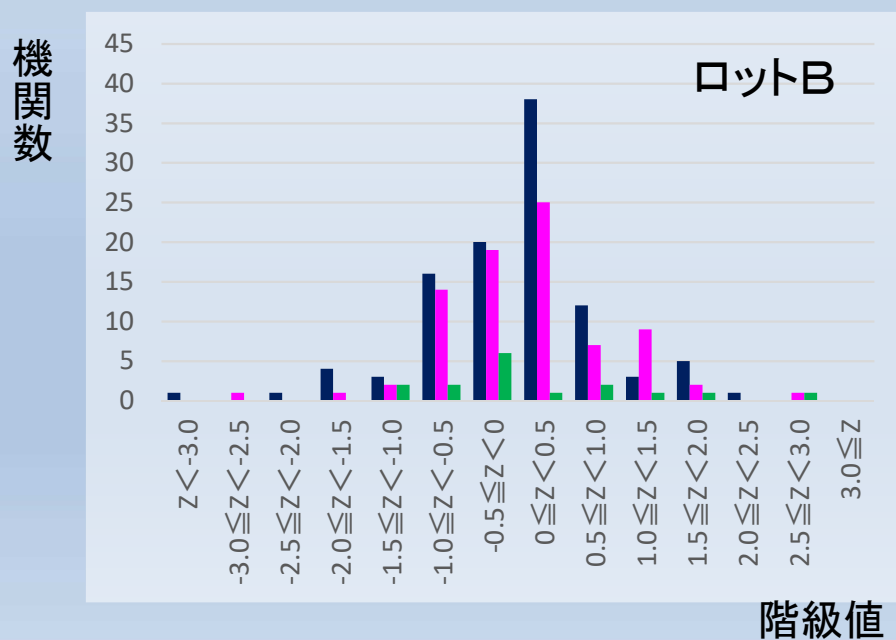
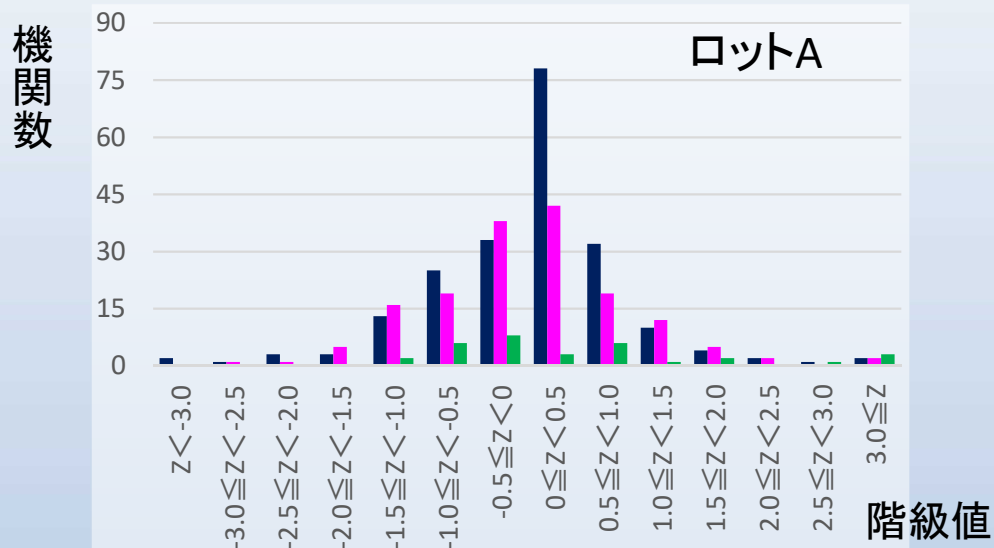
六価クロムの調査における zスコアのヒストグラム

検査機関全体のヒストグラム

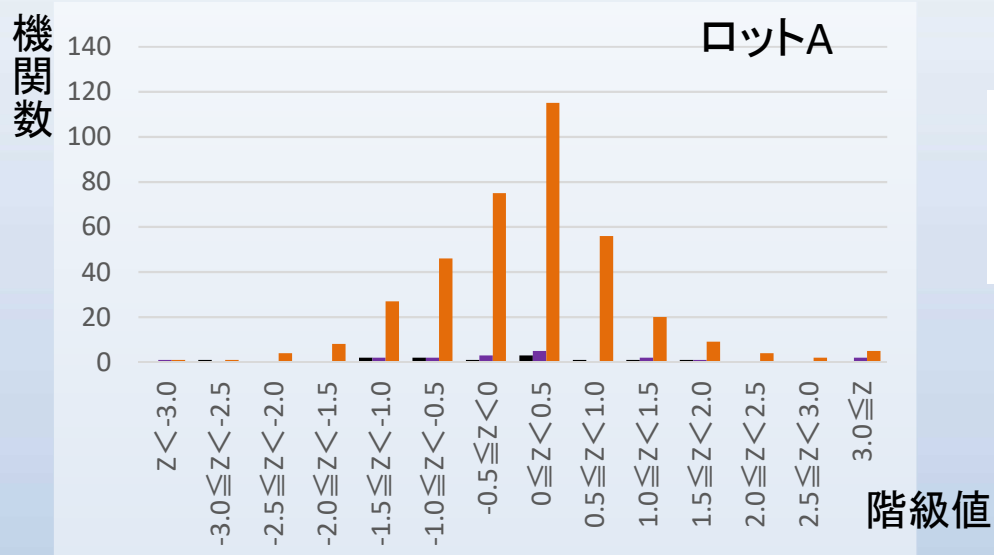
機関数



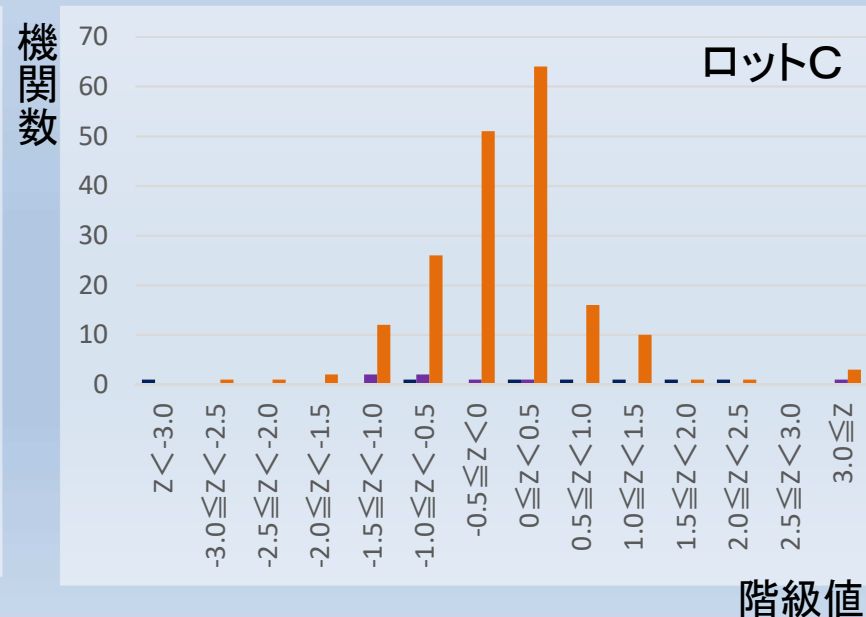
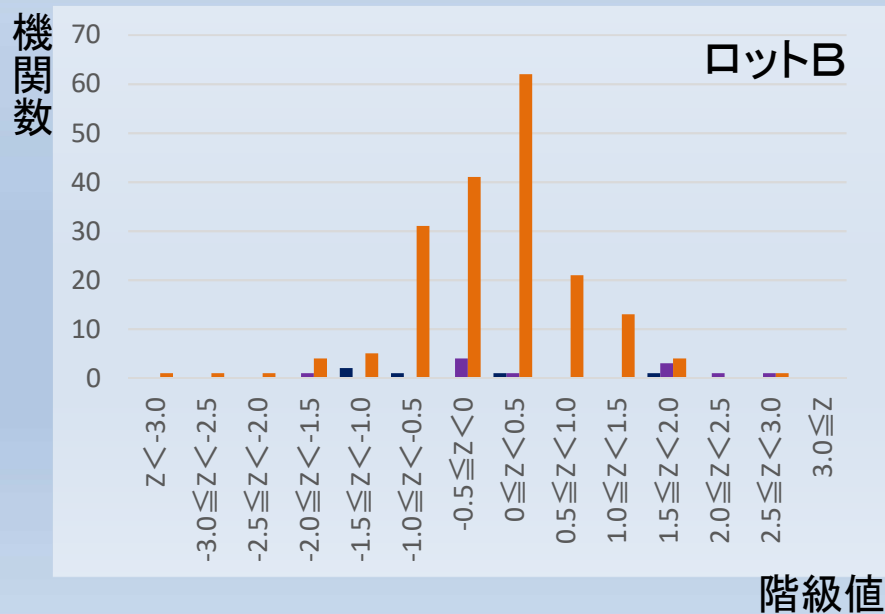
検査機関別のヒストグラム



試験方法別のヒストグラム



- 別表第3 (フレームレス-原子吸光)
- 別表第5 (ICP-発光)
- 別表第6 (ICP-MS)



(3) 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	13
有機物	測定値が中央値±20%の範囲外の機関	40
合計		51(重複2)

原因と改善策について文書による回答


令和2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

表：原因と考えられた事項及びその対策の概要（登録機関）

原因と考えられた事項	その対策
器具の管理不具合	マイクロピペットの容量管理を使用の都度行う。検査する人の研修実施
加熱処置における コンタミネーション	加熱時間の短縮、ドラフトのフード開閉をしない。
感度不足	測定波長の変更
検量線作成方法に問題あり 2機関	・ブランク試料を含まない検量線とした。 ・最も高い濃度点を削除(範囲が広すぎたため)
高濃度試料の希釈ミス	複数の希釈倍率で結果の整合性を確認
標準原液の不十分な 管理	開封操作を削減する調製方法に見直した

(4) 実地調査等(無機物試料について)

「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7機関のうち1機関について、実地調査を日常業務確認調査と併せてオンライン会議で実施した。



実地調査を実施しなかった6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。

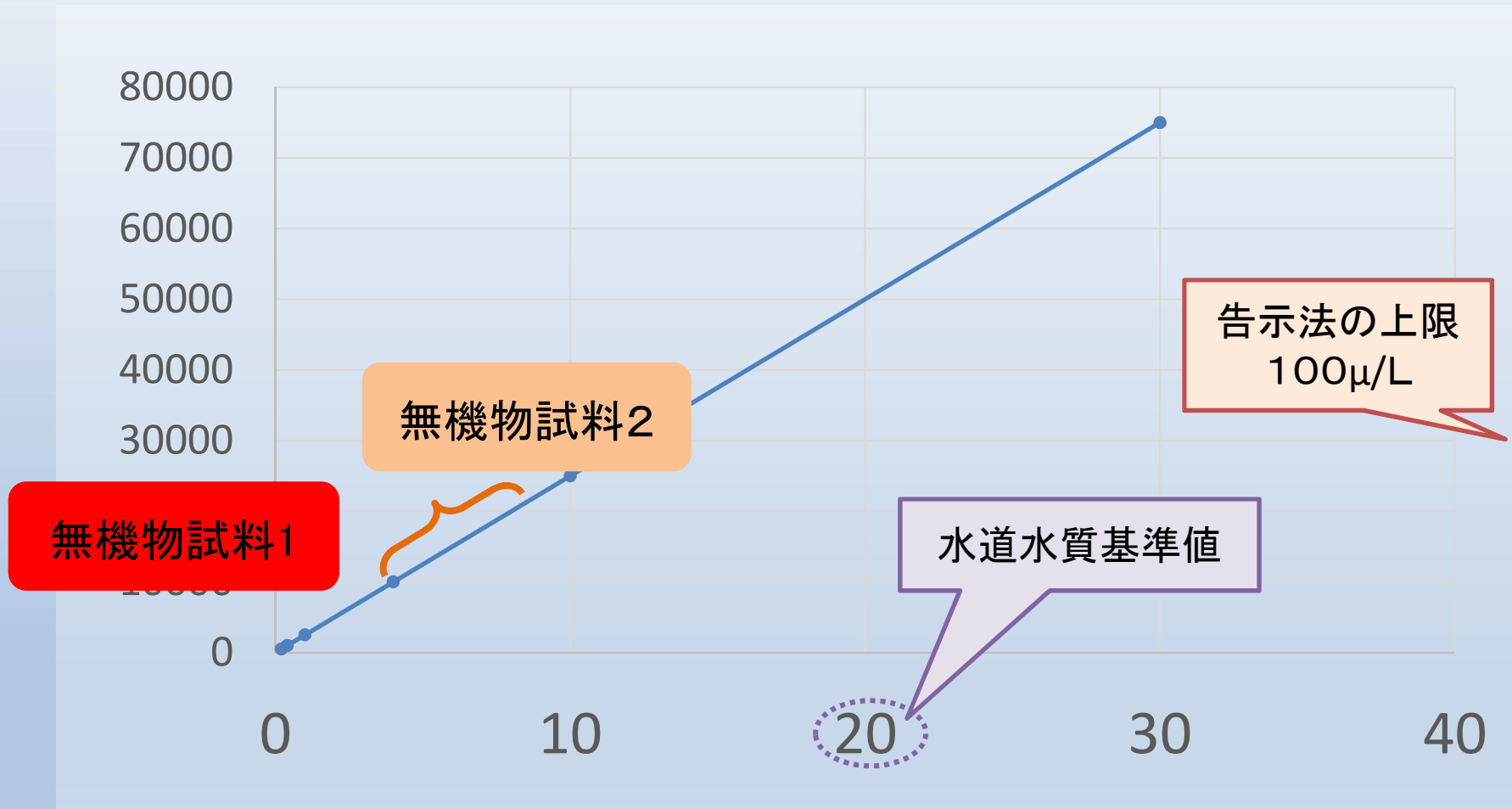
● 実地調査評価項目

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。

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

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2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	202	157	29	388	96.3
第2群	0	2	0	2	0.5
要改善	7	3	3	13	3.2
合計	209	162	32	403	100

告示からの逸脱状況

【告示からの逸脱と判断した項目】

- 1) 内部標準物質が異なっている
- 2) 加熱処理の操作を実施していない
- 3) 対象物質の測定波長・質量数が異なっている
- 4) 検量線の濃度範囲を超過している
- 5) 空試験を実施していない