

埼玉県水道水質管理計画に基づく令和5年度精度管理の結果について

1 実施方法

「令和5年度精度管理実施計画」(以下「実施計画」という。)を策定し、これに基づき塩化物イオン及び金属類(亜鉛及びその化合物、マンガン及びその化合物)を精度管理対象項目として実施した。

2 参加機関

公的検査機関、水道事業体及び埼玉県内を営業区域とする水道法第20条第3項の登録水質検査機関合わせて38 機関が本精度管理に参加した(表1)。項目別の参加機関数は、塩化物イオン38 機関、金属類32 機関であった。

表1 参加機関一覧

公的検査機関 (3機関)	埼玉県衛生研究所 さいたま市健康科学研究センター	川越市保健所
水道事業体 (8機関)	埼玉県大久保浄水場 埼玉県庄和浄水場 埼玉県水質管理センター さいたま市水道局	坂戸、鶴ヶ島水道企業団 越谷・松伏水道企業団 所沢市上下水道局 上尾市上下水道部
登録水質検査 機関 (27機関)	(一社)群馬県薬剤師会環境衛生試験センター (一社)埼玉県環境検査研究協会 内藤環境管理(株) (株)江東微生物研究所 平成理研(株) (株)群馬分析センター 環境未来(株) オーヤラックスクリンサービス(株) (株)メイキョー (一財)日本食品分析センター 前澤工業(株) (株)那須環境技術センター (株)総合水研究所 三菱ケミカルアクア・ソリューションズ(株)	(株)総研 芝浦セムテック(株) (株)ビー・エム・エル アクアス(株) (株)新環境分析センター (株)環境技研 (株)ユーベック (株)保健科学東日本 (株)総合環境分析 (株)日立産機ドライブ・ソリューションズ 日本総合住生活(株) (株)日本分析 (株)イオ

3 実施期日

- (1)試料の配付 令和5年8月30日(水)
(2)報告書の提出期限 令和5年9月22日(金)

4 精度管理対象項目及び配付試料の概要

各検査機関に配付した試料は表2及び表3のとおりである。

表2 塩化物イオン分析試料概要

配付容器	設定濃度 (mg/L)	備考
1L ポリエチレン瓶 1本	80	水溶液

表3 金属類(亜鉛及びその化合物、マンガン及びその化合物)試料概要

配付容器	設定濃度 (mg/L)	備考
1L ポリエチレン瓶 1本	【亜鉛及びその化合物】 0.2	1%硝酸水溶液
	【マンガン及びその化合物】 0.01	

5 評価方法

実施計画に基づき、検査精度が「良好」か「良好でない」かを判断した。

(1) 評価の対象としない機関(以下、「無効機関」という。)

- ① 提出期限までに回答がない機関
- ② 塩化物イオン及び金属類について、5回測定を行っていない機関
- ③ 必要な書類が添付されていない機関

(2) 無効機関を除く機関の評価方法

次の機関については検査精度が「良好でない」と判断し、改善報告書の提出を求めたこととした。

- ① 5回繰り返し測定結果の変動係数が10%を超えた機関。
- ② ①の機関を除いた機関を対象に、5回の測定結果の平均値(以下、「機関内平均値」という。)を用いてGrubbs検定を行い、検定統計量が5%棄却限界を超えた機関を検定棄却機関、その他を検定採択機関とする。その後、検定採択機関の機関内平均値を用いて中央値及 zスコアを算出し、得られた中央値に対して、検定棄却機関及び検定採択機関の機関内平均値の誤差率を算出したとき、
 - ・ 検定棄却機関のうち中央値からの誤差率が±10%を超えた機関
 - ・ 検定採択機関のうちzスコアの絶対値(以下「|z|」という。)が3以上かつ中央値からの誤差率が±10%を超えた機関

6 統計解析結果及び評価

(1) 塩化物イオン

機関別基本統計量(平均、標準偏差等)を表4に、機関間基本統計量を表5に、経験年数別の基本統計量を表6に示した。また、濃度のヒストグラムを図1に、zスコアのヒストグラムを図2に示した。

ア 無効機関

無効機関はなかった。

イ 分析方法

参加38機関全てが、イオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法を採用していた。

ウ 経験年数

1年未満が7機関、1年以上3年未満が16機関、3年以上10年未満が12機関、10年以上が3機関であった。

エ 機関内変動係数(各機関の5回の測定結果の変動係数)

最大値は2.48%であり、10%を超えた機関はなかった。

オ Grubbs検定

機関内平均値(範囲76.6 mg/L~82.3 mg/L)についてGrubbs検定を行ったところ、棄却された機関はなかった(検定採択機関38機関)。

カ 機関間変動係数(各機関のGrubbs検定後「機関内平均値」の変動係数)

1.39%であった。

キ zスコア及び誤差率

検定採択機関38機関における中央値は 79.9 mg/Lであった。

|z|が3に該当する濃度は、77.07 mg/L及び 82.69 mg/Lであった。|z|が3以上の機関は、1機関であった。

誤差率が±10%に該当する濃度は、71.89 mg/L及び 87.87 mg/Lであった。誤差率±10%を超えた機関はなかった。

ク 検査精度を「良好でない」と判断した機関

機関内変動係数が10%を超えた機関及び検定棄却機関はなかった。検定採択機関38機関のうち、|z|が3以上の機関が1機関あったが、誤差率が±10%未満(-4.06%)であったため、良好でないと判断する機関にはならなかった。

(2)金属類

【亜鉛及びその化合物】

機関別基本統計量(平均、標準偏差等)を表7に、機関間基本統計量を表8に、経験年数別基本統計量を表9に示した。また、濃度のヒストグラムを図3に、zスコアのヒストグラムを図4に示した。

ア 無効機関

無効機関はなかった。

イ 分析方法

参加32機関のうち、誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法(以下、「ICP-AES法」という。)採用機関が1機関、誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法(以下、「ICP-MS法」という。)採用機関が31機関であった。

ウ 経験年数

1年未満が4機関、1年以上3年未満が7機関、3年以上10年未満が12機関、10年以上が9機関であった。

エ 機関内変動係数(各機関の5回の測定結果の変動係数)

最大値は8.24%であり、10%を超えた機関はなかった。

オ Grubbs検定

機関内平均値(範囲0.040 mg/L~0.226 mg/L)について、Grubbs検定を行ったところ、検定で1機関が棄却された(検定棄却機関1機関、検定採択機関31機関)。

カ 機関間変動係数

Grubbs検定後の「機関内平均値」の変動係数は4.34%であった。Grubbs検定前の変動係数は

15.18%であった。

キ zスコア及び誤差率

検定採択機関31機関における中央値は 0.199 mg/Lであった。

|z|が3に該当する濃度は、0.1819 mg/L及び 0.2165 mg/Lであった。検定採択機関のうち、|z|が3以上の機関は、3機関であった。

誤差率が±10%に該当する濃度は、0.1793 mg/L及び 0.2191 mg/Lであった。参加32機関のうち、誤差率±10%を超えた機関は4機関(検定採択機関3機関、検定棄却機関1機関)であった。

ク 検査精度を「良好でない」と判断した機関

機関内変動係数が10%を超えた機関はなかった。

検定棄却機関が1機関あり、誤差率が±10%を超過(-80.02%)したため、良好でないと判断した。

また、検定採択機関のうち|z|が3以上の機関が3機関あり、誤差率はいずれも±10%を超過(-11.35%、12.85%、13.25%)したため、3機関を良好でないと判断した。

このため、4機関を良好でないと判断し、改善報告書を求めた。

【マンガン及びその化合物】

機関別基本統計量(平均、標準偏差等)を表10に、機関間基本統計量を表11に、経験年数別基本統計量を表12に示した。また、濃度のヒストグラムを図5に、zスコアのヒストグラムを図6に示した。

ア 無効機関

無効機関はなかった。

イ 分析方法

参加32機関のうち、誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法(以下、「ICP-AES法」という。)採用機関が1機関、誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法(以下、「ICP-MS法」という。)採用機関が31機関であった。

ウ 経験年数

1年未満が4機関、1年以上3年未満が7機関、3年以上10年未満が12機関、10年以上が9機関であった。

エ 機関内変動係数(各機関の5回の測定結果の変動係数)

最大値は3.73%であり、10%を超えた機関はなかった。

オ Grubbs検定

機関内平均値(範囲 0.00198 mg/L~0.01039 mg/L)について、Grubbs検定を行ったところ、一回目の検定で1機関が、二回目の検定でさらに1機関が棄却された(検定棄却機関2機関、検定採択機関30機関)。

カ 機関間変動係数

Grubbs検定後の「機関内平均値」の変動係数は2.31%であった。Grubbs検定前の変動係数は14.93%であった。

キ zスコア及び誤差率

検定採択機関30機関における中央値は 0.00998 mg/Lであった。

|z|が3に該当する濃度は、0.009279 mg/L及び 0.010681 mg/Lであった。検定採択機関のうち、|z|が3以上の機関はなかった。

また、誤差率が±10%に該当する濃度は、0.008982 mg/L及び 0.010978 mg/Lであった。参加32機

関のうち、誤差率±10%を超えた機関は2機関(検定棄却機関2機関)であった。

ク 検査精度を「良好でない」と判断した機関

機関内変動係数が10%を超えた機関はなかった。

検定棄却機関が2機関あり、2機関とも誤差率が±10%を超過(-80.14%、-14.73%)したため、良好でないと判断した。

また、検定採択機関のうち $|z|$ が3以上の機関はなかった。

このため、2機関を良好でないと判断し、改善報告書を求めた。

7 分析条件等

(1) 塩化物イオン

① 全分析方法共通(38機関)

分析期間及び分析者情報を表13に、検量線情報を表14に、測定条件を表15に示した。

ア 標準原液又は調製可能標準液

36機関で市販の値付け証明書付き標準原液又は調製可能標準液を使用していた。

イ 検水の希釈

希釈有りが34機関であった。

ウ 空試験

全ての機関が実施していた。

エ 検量線

(ア)点数:全ての機関がブランク試料以外で4点以上採っていた。

(イ)近似式:直線近似を23機関、二次曲線近似を14機関、3次曲線近似を1機関が採用していた。

(ウ)決定係数(r^2):0.997~1.000であった。

(エ)検量線濃度範囲:全ての機関が告示法で示す上限濃度(200 mg/L)以下で作成していた。

② IC法(38機関)

ア ろ過

1機関を除いた37機関で、フィルターろ過(孔径:0.2~0.45 μm)を実施していた。

イ 分離カラム

カラムの内径は4~4.6 mm、長さは100~250 mm、粒子径は3.5~9 μm であった。

ウ 溶離液

溶離液には水酸化カリウムが10機関、炭酸系が28機関であった。濃度条件は、アイソクラティックが28機関、グラジエントが10機関であった。

エ 検出法

検出法として、全ての機関でサプレッサーを用いており、検出器は電気伝導度検出器であった。

(2) 金属類

【亜鉛及びその化合物】

① 全分析方法共通(32機関)

分析期間及び分析者情報を表16に、検量線情報を表17に、測定条件を表18及び19に示した。

フレイムレス—原子吸光光度計による一斉分析及びフレイム—原子吸光光度計による一斉分析を実施した機関はなかった。

- ア 標準原液又は調製可能標準液
31機関が市販の値付け証明書付き標準原液又は調製可能標準液を使用していた。
- イ 空試験
全ての機関が実施していた。
- ウ 試験溶液導入法
30機関が連続噴霧法を、2機関が超音波噴霧法を使用していた。
- エ 検量線
(ア)点数:全ての機関がブランク試料以外で4点以上採っていた。
(イ)近似式:全ての機関が直線近似を採用していた。
(ウ)決定係数(r^2):0.996~1.000であった。
(エ)検量線濃度範囲:全ての機関が告示法で示す上限濃度(2 mg/L)以下で作成していた。
- ② ICP-AES法(1機関)
- ア 加熱処理
告示法のとおり実施していた。
- イ 最終定容量
告示法のとおり50 mLにしていた。
- ウ 内部標準物質
告示法のとおりイットリウムを使用していた。
また、試験溶液中濃度についても、告示法に示された範囲内であった。
- エ 測定波長
告示法に示された測定波長を使用していた。
- オ バックグラウンド補正
バックグラウンド補正は行っていなかった。
- ③ ICP-MS法(31機関)
- ア 加熱処理
31機関全てが告示法のとおり実施していた。
- イ 内部標準物質
31機関全てが告示法に示された内部標準物質を使用していた。その内訳は、コバルトが12機関、ガリウムが17機関、イットリウムが2機関であった。
また、試験溶液中濃度については、27機関が、告示法に示された範囲内であった。
- ウ 測定質量数
31機関全てが、全ての元素で告示法に示された測定質量数を使用していた。
- エ コリジョン/リアクションセル
31機関全ての機器で、コリジョン/リアクションセルを備えており、そのうちの28機関が使用していた。使用したガスは、水素が1機関、ヘリウムが26機関、メタンが1機関であった。

【マンガン及びその化合物】

① 全分析方法共通(32機関)

分析期間及び分析者情報を表20に、検量線情報を表21に、測定条件を表22及び23に示した。

フレイムレス—原子吸光光度計による一斉分析及びフレイム—原子吸光光度計による一斉分析を

実施した機関はなかった。

ア 標準原液又は調製可能標準液

31機関が市販の値付け証明書付き標準原液又は調製可能標準液を使用していた。

イ 空試験

全ての機関が実施していた。

ウ 試験溶液導入法

30機関が連続噴霧法を、2機関が超音波噴霧法を使用していた。

エ 検量線

(ア)点数:全ての機関がブランク試料以外で4点以上採っていた。

(イ)近似式:全ての機関が直線近似を採用していた。

(ウ)決定係数(r^2):0.999~1.000であった。

(エ)検量線濃度範囲:全ての機関が告示法で示す上限濃度(0.1 mg/L)以下で作成していた。

② ICP-AES法(1機関)

ア 加熱処理

告示法のとおり実施していた。

イ 最終定容量

告示法のとおり50 mLにしていた。

ウ 内部標準物質

告示法のとおりイットリウムを使用していた。

また、試験溶液中濃度についても、告示法に示された範囲内であった。

エ 測定波長

告示法に示された測定波長を使用していた。

オ バックグラウンド補正

バックグラウンド補正は行っていなかった。

③ ICP-MS法(31機関)

ア 加熱処理

31機関全てが告示法のとおり実施していた。

イ 内部標準物質

31機関全てが告示法に示された内部標準物質を使用していた。その内訳は、コバルトが17機関、ガリウムが12機関、イットリウムが2機関であった。

また、試験溶液中濃度については、27機関が、告示法に示された範囲内であった。

ウ 測定質量数

31機関全てが、全ての元素で告示法に示された測定質量数を使用していた。

エ コリジョン/リアクションセル

31機関全ての機器で、コリジョン/リアクションセルを備えており、そのうちの28機関が使用していた。使用したガスは、水素が1機関、ヘリウムが26機関、メタンが1機関であった。

8 精度不良の原因及び改善策

改善報告書を求めた機関より、精度不良の原因及び改善策について、次のような報告があった。

(1)検査機関番号5

ア 改善報告対象項目

金属類(亜鉛及びその化合物)

イ 原因

試料を希釈する際、精製水で希釈し、適切な量の硝酸の添加を行わなかった。

ウ 改善策

試料の希釈方法を見直した。

(2)検査機関番号22

ア 改善報告対象項目

金属類(亜鉛及びその化合物、マンガン及びその化合物)

イ 原因

検査の記録、確認及び報告方法の不備により、報告書の濃度欄に、誤って希釈試料の測定値を転記した。

ウ 改善策

- ・記録簿及び結果表に添付する資料を改善した。
- ・報告内容の確認を管理者のみでなく第三者も行うこととした。
- ・所内会議で是正措置について周知し、検査担当者に対する教育を実施した。

(3)検査機関番号32

ア 改善報告対象項目

金属類(亜鉛及びその化合物)

イ 原因

検量線の濃度設定値がZnの基準値に対し低濃度付近であったため、試料を50倍希釈した際に誤差が生じた。

ウ 改善策

- ・検量線の濃度設定を適切な範囲に変更した。
- ・試料を希釈する際に誤差が生じにくいよう、試料の分取量を5mL以上にした。

(4)検査機関番号36

ア 改善報告対象項目

金属類(亜鉛及びその化合物、マンガン及びその化合物)

イ 原因

試料の採取に使用しているピペットの精度不良

ウ 改善策

- ・ピペットの精度点検を1回/年から2回/年に変更した。
- ・濃度が既知の試料を用いて試験を実施し、ピペットの精度不良も含め、検査全体の精度確認を定期的に行うこととした。
- ・会議で当該内容について周知した。

9 告示法に基づく検査の実施状況について

今回の精度管理調査では、評価は測定結果のみに基づいて実施しており、告示法の実施状況による判定は行っていないが、参考情報として報告する。

令和4年度及び令和5年度の「厚生労働省水道水質検査精度管理のための統一資料調査の結果に

ついて」によると、厚生労働省が告示法の逸脱に該当すると判断する内容は、塩化物イオンは①検量線の濃度範囲の上限を超過していること、②空試験を実施していないことの2点、金属類は①検量線の濃度範囲の上限を超過していること、②空試験を実施していないこと、③内部標準物質が異なっていること、④加熱処理の操作を実施していないこと、⑤測定波長・質量数が異なっていることの5点である。

各機関から提出された報告書の記載内容より、これら項目について告示法からの逸脱がないことを確認した。

(1) 塩化物イオン

① 検量線の濃度範囲の上限を超過している機関

全ての機関が告示法で示す上限濃度(200 mg/L)以下で作成しており、該当する機関はなかった。

② 空試験を実施していない機関

全ての機関が空試験を実施しており、該当する機関はなかった。

(2) 金属類

【亜鉛及びその化合物】

① 検量線の濃度範囲の上限を超過している機関

全ての機関が告示法で示す上限濃度(2 mg/L)以下で作成しており、該当する機関はなかった。

② 空試験を実施していない機関

全ての機関が空試験を実施しており、該当する機関はなかった。

③ 内部標準物質が異なっている機関

全ての機関が告示法で示す内部標準物質を使用しており、該当する機関はなかった。

④ 加熱処理の操作を実施していない機関

全ての機関が告示法で示す加熱処理を実施しており、該当する機関はなかった。

⑤ 測定波長・質量数が異なっている機関

全ての機関が告示法で示す測定波長・質量数で実施しており、該当する機関はなかった。

【マンガン及びその化合物】

① 検量線の濃度範囲の上限を超過している機関

全ての機関が告示法で示す上限濃度(0.1 mg/L)以下で作成しており、該当する機関はなかった。

② 空試験を実施していない機関

全ての機関が空試験を実施しており、該当する機関はなかった。

③ 内部標準物質が異なっている機関

全ての機関が告示法で示す内部標準物質を使用しており、該当する機関はなかった。

④ 加熱処理の操作を実施していない機関

全ての機関が告示法で示す加熱処理を実施しており、該当する機関はなかった。

⑤ 測定波長・質量数が異なっている機関

全ての機関が告示法で示す測定波長・質量数で実施しており、該当する機関はなかった。

10 まとめ

(1) 塩化物イオン

参加38機関のうち、機関内変動係数が10%を超えた機関及びGrubbs検定で棄却された機関はなかった。

検定採択機関38機関において、 $|z|$ が3以上の機関が1機関あったが、誤差率が±10%未満 (-4.06%)

であったため、良好でないと判断した機関はなかった。

(2) 金属類

【亜鉛及びその化合物】

参加32機関のうち、機関内変動係数が10%を超えた機関はなかった。Grubbs検定で棄却されかつ誤差率が±10%を超過した機関は1機関であった。

さらに、検定採択機関31機関において、 $|z|$ が3以上かつ誤差率が±10%を超過した機関は3機関であった。

このため、4機関を良好でないと判断し、改善報告書を求めた。

【マンガン及びその化合物】

参加32機関のうち、機関内変動係数が10%を超えた機関はなかった。Grubbs検定で棄却されかつ誤差率が±10%を超過した機関は2機関であった。

さらに、検定採択機関30機関のうち、 $|z|$ が3以上の機関はなかった。

このため、2機関を良好でないと判断し、改善報告書を求めた。なお、当該2機関は、亜鉛及びその化合物においても良好でないと判断されていた。

(3) 総評

埼玉県水道水質管理計画に基づく令和5年度精度管理では、水道水質管理計画精度管理部会により検査精度が良好でないと判断された機関は、金属類の4機関であった。当該機関に対して改善措置の実施と報告を求め、適切な措置が行われたと判断した。

本精度管理の目的である県内で水質検査を実施している機関(公的検査機関、水道事業者及び埼玉県内を営業区域とする水道法第20条第3項の登録水質検査機関)の分析精度の向上が達せられたと言える。