

精度管理の留意点について (1) 無機物

水道水質検査精度管理に関する研修会

平成29年2月24日

講師：水道水質検査精度管理検討会委員

小嶋 隼（埼玉県企業局）

はじめに

1. 今年度の調査結果
2. 検査方法告示に基づく検査の実施状況
3. 棄却原因と改善策

今年度の調査結果

統計分析の結果(無機物)

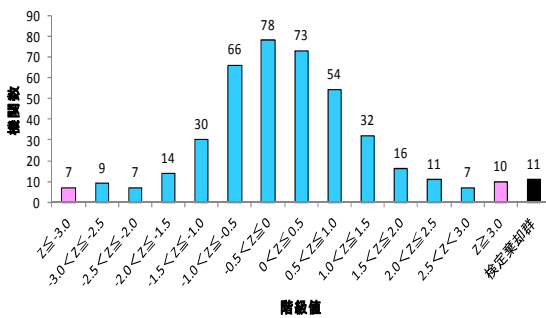
項目	試料		平均値	標準偏差 (SD)	変動係数 (RSD)	最大値	中央値	最小値	設定濃度に対 する平均値の 割合
	ロット	設定 濃度	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	(%)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	(%)
六価クロム化合物	A	5.90	5.93	0.17	2.87	6.49	5.93	5.41	100.5
	B	7.70	7.72	0.24	3.09	8.41	7.70	6.99	100.2
	C	9.50	9.52	0.25	2.62	10.2	9.52	8.92	100.2
銅及び その化合物	A	190	189.7	5.93	3.13	207	190	171	99.8
	B	150	149.8	4.06	2.71	160	150	138	99.9
	C	110	109.5	3.38	3.09	120	109	98.6	99.5

棄却等の機関数(Cr)

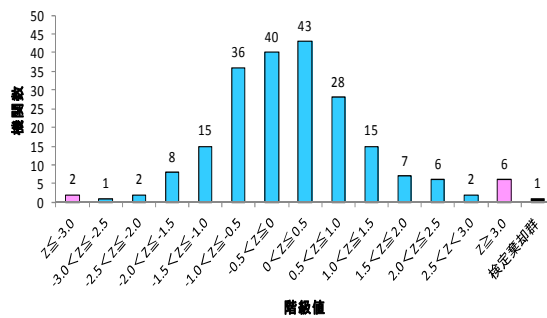
	別表 番号	機関 数	棄却 機関数		z >3		z >3 誤差率≤10%		CV>10%	
			数	割合	数	割合	数	割合	数	割合
登録	3	5	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%
	4	0	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%
	5	29	1	3.4%	3	10.3%	3	10.3%	0	0%
	6	178	0	0%	5	2.8%	5	2.8%	0	0%
水道	3	11	2	18.2%	2	18.2%	2	18.2%	0	0%
	4	0	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%
	5	5	0	0%	1	20.0%	1	20.0%	0	0%
	6	156	5	3.2%	5	3.2%	5	3.2%	0	0%
衛研	3	4	1	25.0%	0	0%	0	0%	0	0%
	4	1	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%
	5	3	1	33.3%	0	0%	0	0%	0	0%
	6	33	1	3.0%	1	3.0%	1	3.0%	1	0%
合計		425	11	2.6%	17	4.0%	17	4.0%	0	0%

zスコアのヒストグラム(Cr 1/3)

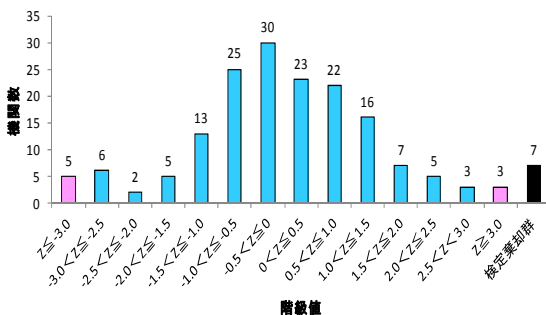
六価クロム・zスコア(全体)



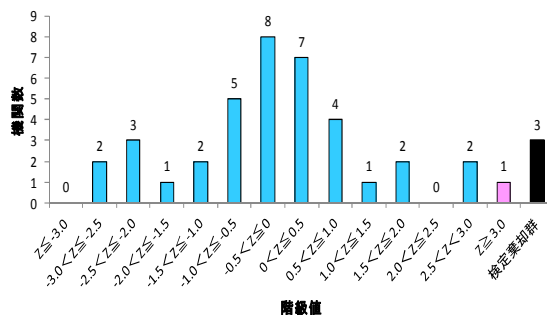
六価クロム・zスコア(登録水質検査機関)



六価クロム・zスコア(水道事業者等)

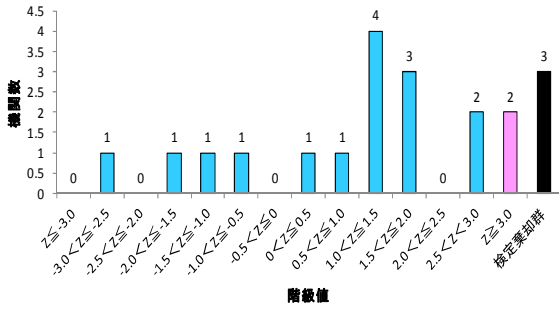


六価クロム・zスコア(衛生研究所等)

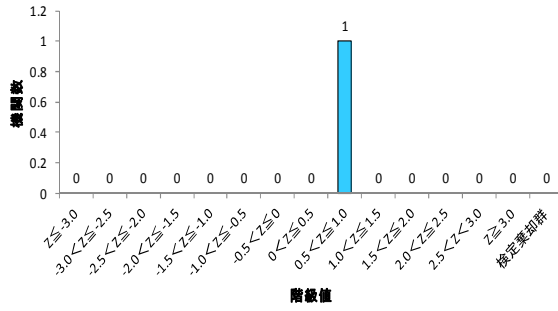


zスコアのヒストグラム(C r 2/3)

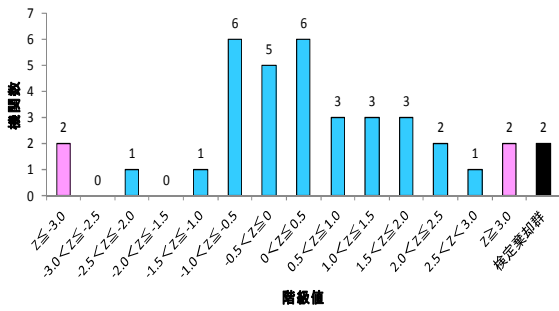
六価クロム・zスコア(別表第3)



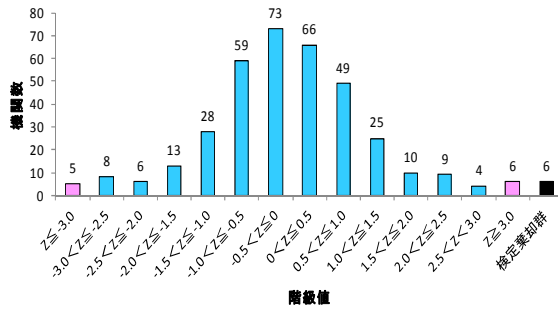
六価クロム・zスコア(別表第4)



六価クロム・zスコア(別表第5)

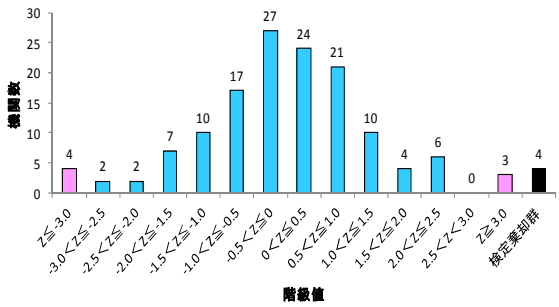


六価クロム・zスコア(別表第6)

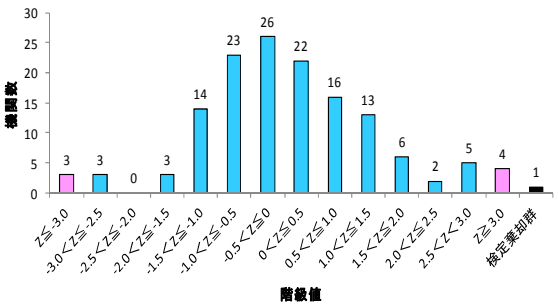


zスコアのヒストグラム(C r 3/3)

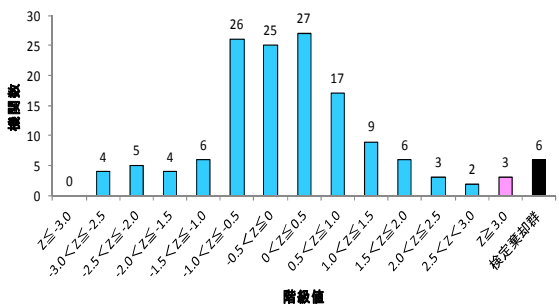
六価クロム・zスコア(試料A)



六価クロム・zスコア(試料B)



六価クロム・zスコア(試料C)

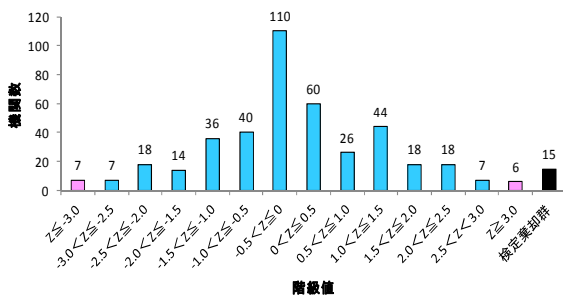


棄却等の機関数(Cu)

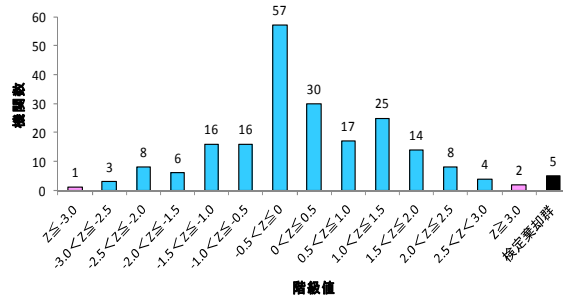
	別表 番号	機関 数	棄却 機関数		z >3		z >3 誤差率≤10%		CV>10%	
			数	割合	数	割合	数	割合	数	割合
登録	3	2	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%
	4	2	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%
	5	31	2	6.5%	1	3.2%	1	3.2%	0	0%
	6	177	3	1.7%	2	1.1%	2	1.1%	0	0%
水道	3	9	1	11.1%	1	11.1%	1	11.1%	0	0%
	4	3	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%
	5	5	1	20.0%	1	20.0%	1	20.0%	0	0%
	6	155	6	3.9%	8	5.2%	8	5.2%	0	0%
衛研	3	2	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%
	4	3	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%
	5	3	1	33.3%	0	0%	0	0%	1	33%
	6	34	1	2.9%	0	0%	0	0%	0	0%
合計		426	15	3.5%	13	3.1%	13	3.1%	1	0.2%

zスコアのヒストグラム(Cu 1/3)

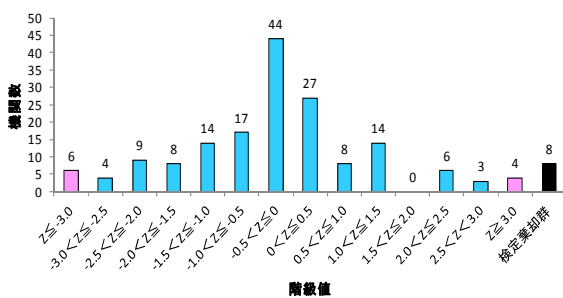
銅・zスコア(全体)



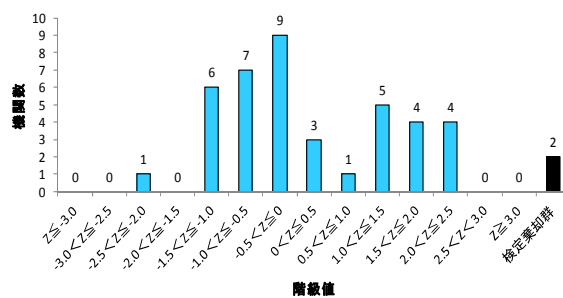
銅・zスコア(登録水質検査機関)



銅・zスコア(水道事業者等)

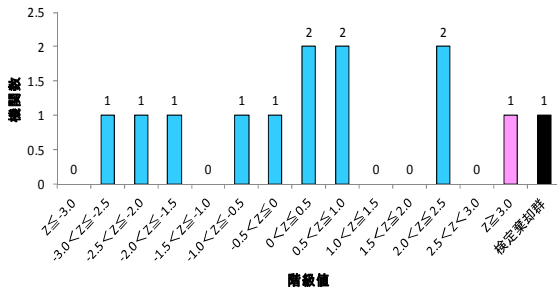


銅・zスコア(衛生研究所等)

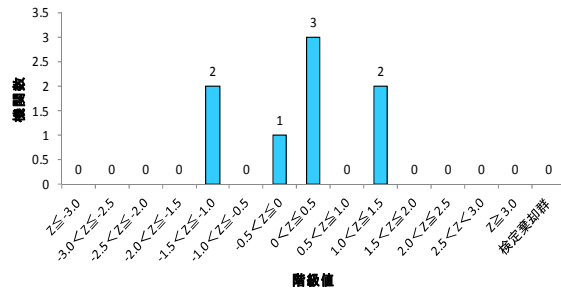


zスコアのヒストグラム(Cu 2/3)

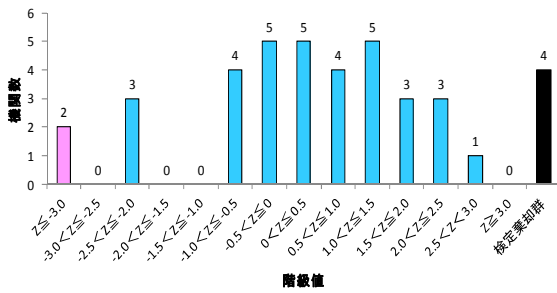
銅・Zスコア(別表第3)



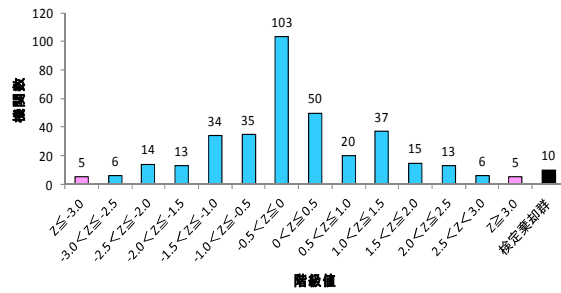
銅・Zスコア(別表第4)



銅・Zスコア(別表第5)

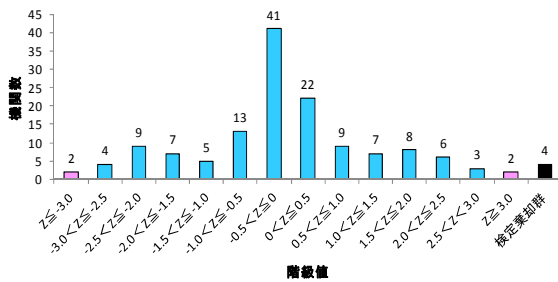


銅・Zスコア(別表第6)

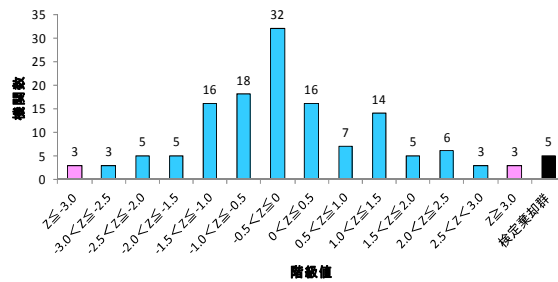


zスコアのヒストグラム(Cu 3/3)

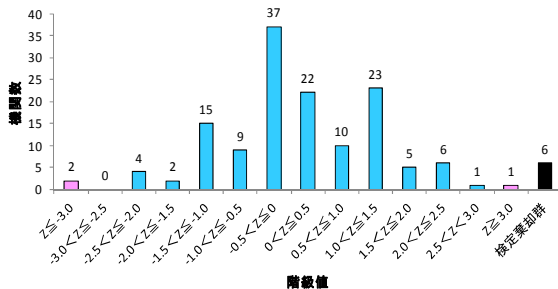
銅・Zスコア(試料A)



銅・Zスコア(試料B)



銅・Zスコア(試料C)



検査方法告示に基づく 検査の実施状況

告示法からの逸脱（1/19）

○ 加熱処理

項目	z スコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			逸脱機関割合(%)
			登録	水道	衛研	
C r	$ z \geq 3$	17	0	0	0	5.9
	$2 < z < 3$	34	0	1	0	2.9
	$ z \leq 2$	363	0	1	0	0.6
	棄却	11	0	1	0	0
	合計	425	0	3	0	0.9

項目	z スコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			逸脱機関割合(%)
			登録	水道	衛研	
C u	$ z \geq 3$	13	0	1	0	5.9
	$2 < z < 3$	50	0	0	1	2.9
	$ z \leq 2$	348	0	2	0	0.6
	棄却	15	0	0	0	0
	合計	426	0	3	1	0.9

告示法からの逸脱（2/19）

○ 加熱処理

項目	分析方法	機関数	告示法逸脱機関数			逸脱機関割合(%)
			登録	水道	衛研	
C r	FL-AAS	20	0	1	0	5.0
	F-AAS	1	0	0	0	0
	ICP-AES	37	0	0	0	0
	ICP-MS	367	0	2	0	0.5
	合計	425	0	3	0	0.7

項目	分析方法	機関数	告示法逸脱機関数			逸脱機関割合(%)
			登録	水道	衛研	
C u	FL-AAS	13	0	1	0	7.7
	F-AAS	8	0	0	0	0
	ICP-AES	39	1	0	0	2.6
	ICP-MS	366	1	0	0	0
	合計	426	2	1	0	0.7

告示法からの逸脱（3/19）

○ 定量法

全ての参加機関で告示法どおり
（絶対検量線法又は内部標準法）

○ 測定波長・質量数

六価クロムのFL-AAS法で、4機関が告示とは異なる波長を使用（水道：3, 衛研：1機関）

銅は全ての参加機関で告示法どおり

○ 内部標準元素

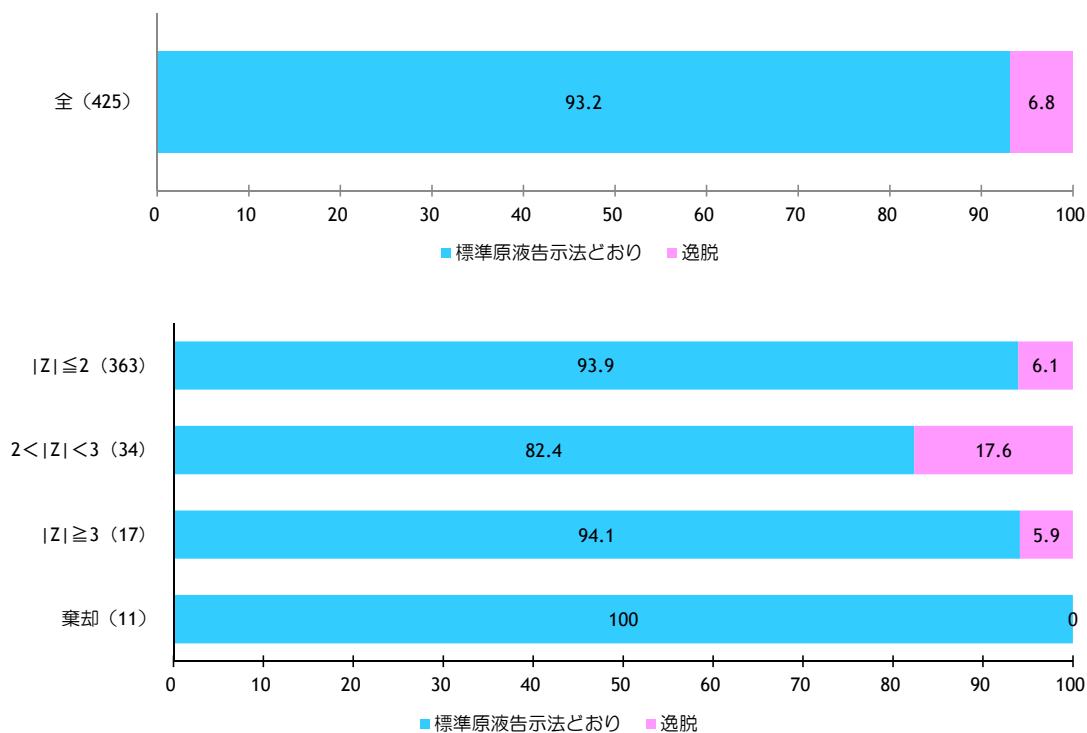
全ての参加機関で告示法どおり

○ 空試験

六価クロム・銅とも、1機関が空試験を実施せず

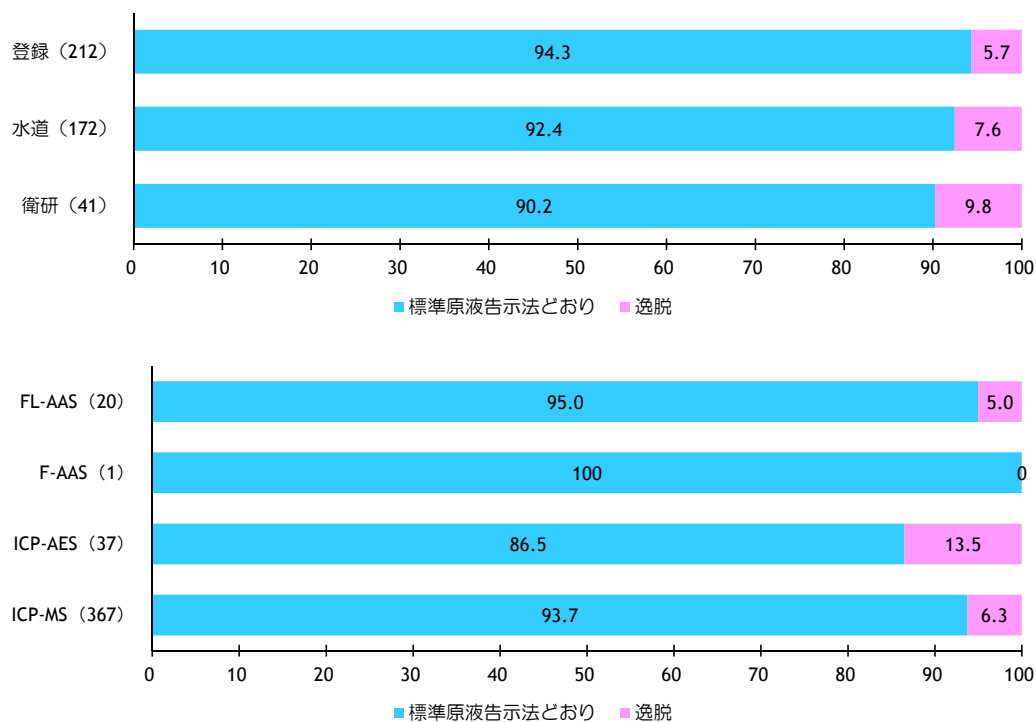
告示法からの逸脱（4/19）

○ 標準原液（Cr）



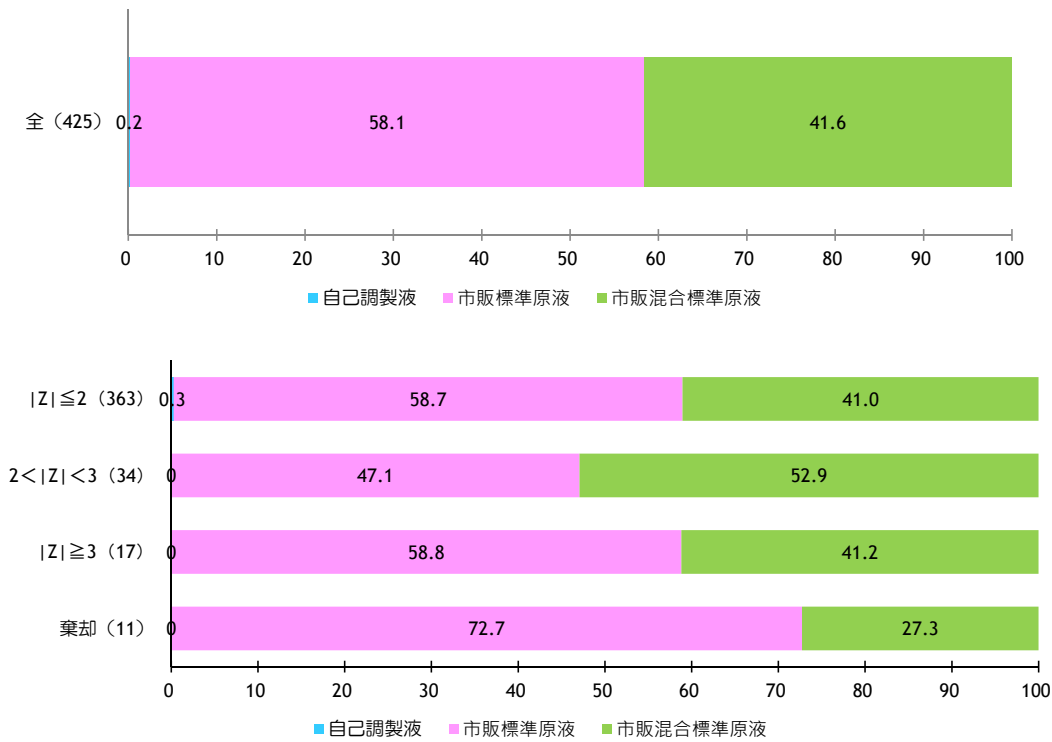
告示法からの逸脱（5/19）

○ 標準原液（Cr）



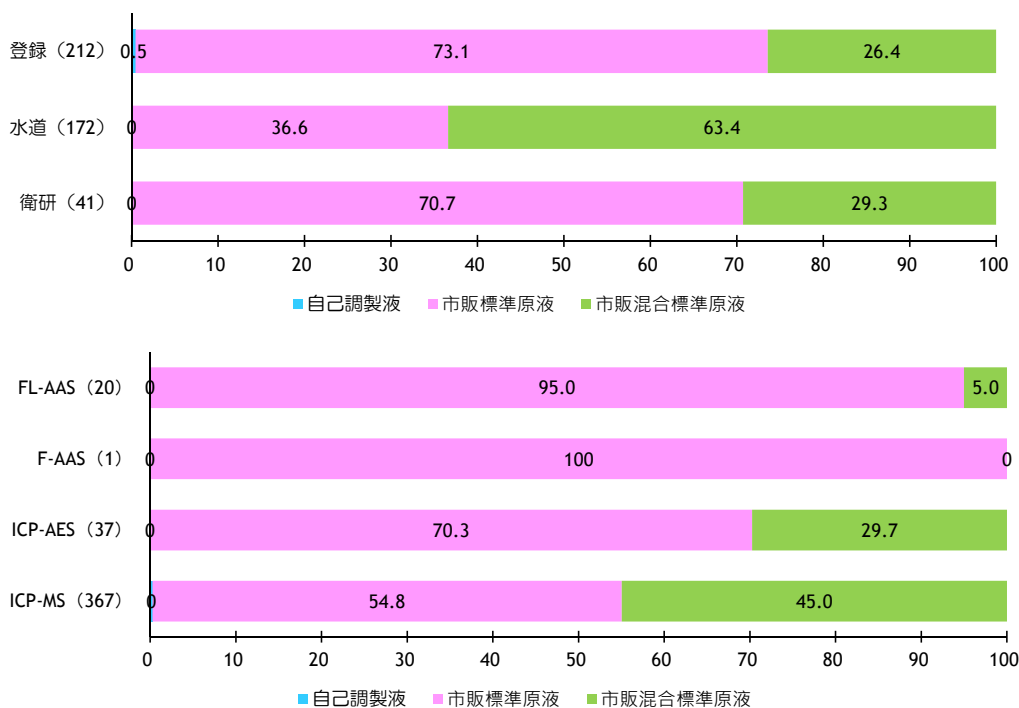
告示法からの逸脱 (6/19)

標準原液の種類 (Cr)



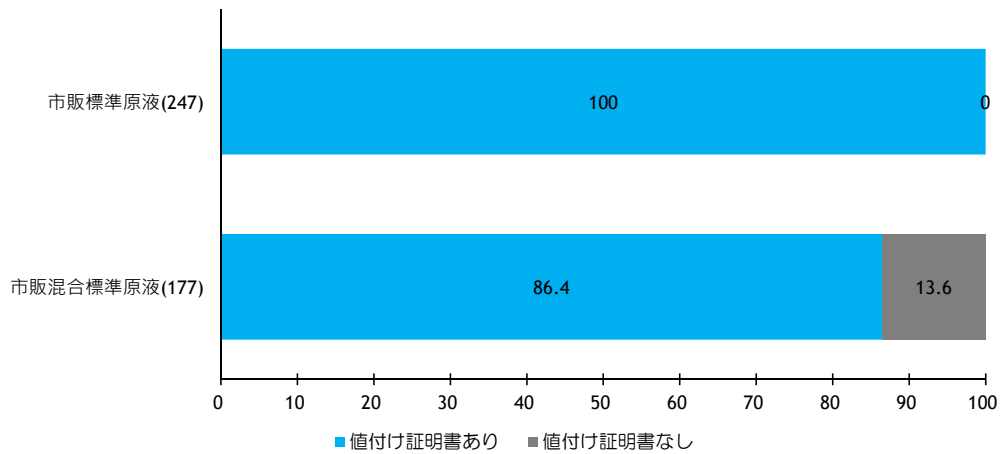
告示法からの逸脱 (7/19)

標準原液の種類 (Cr)



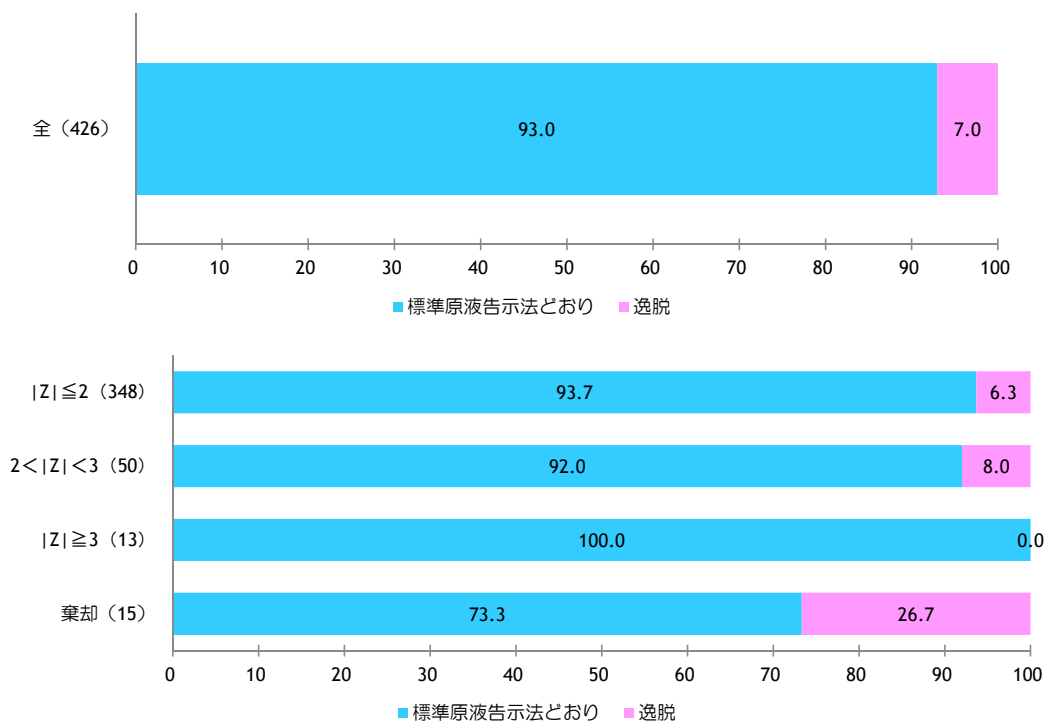
告示法からの逸脱（8/19）

○ 標準原液の種類（Cr）



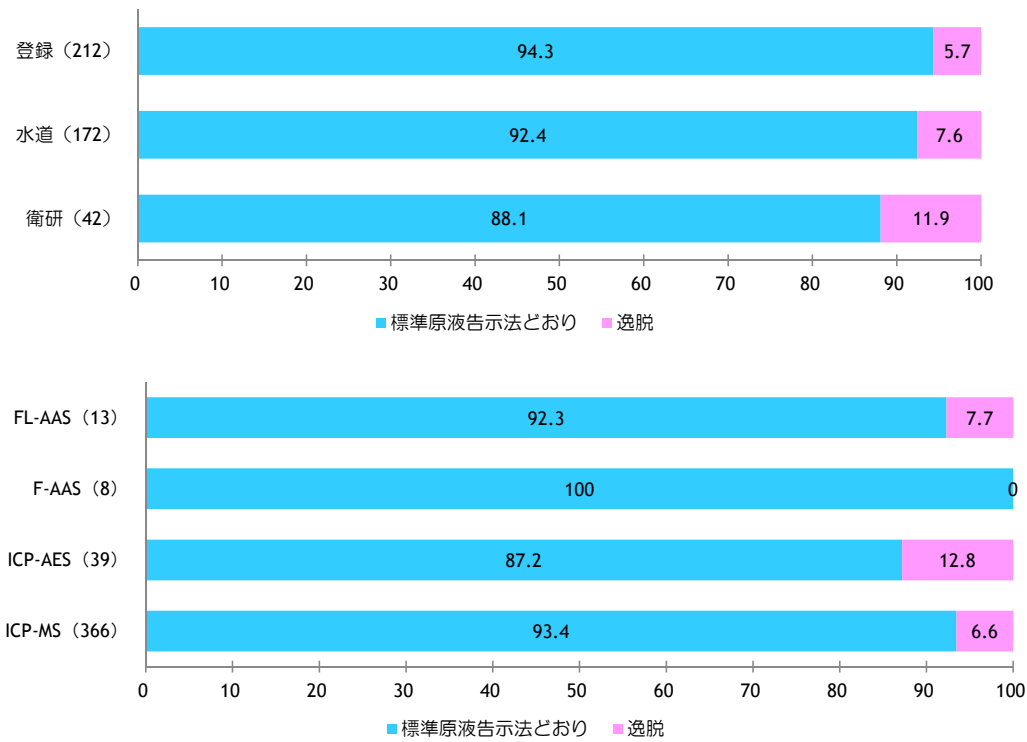
告示法からの逸脱（9/19）

○ 標準原液（Cu）



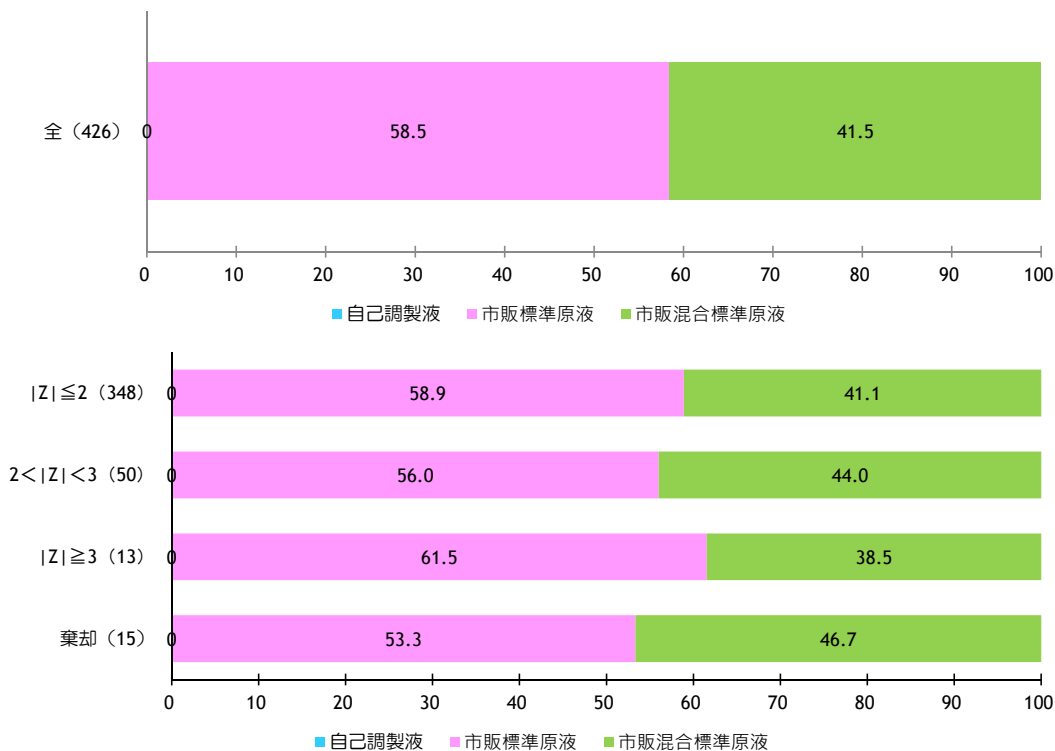
告示法からの逸脱（10/19）

◎ 標準原液（Cu）



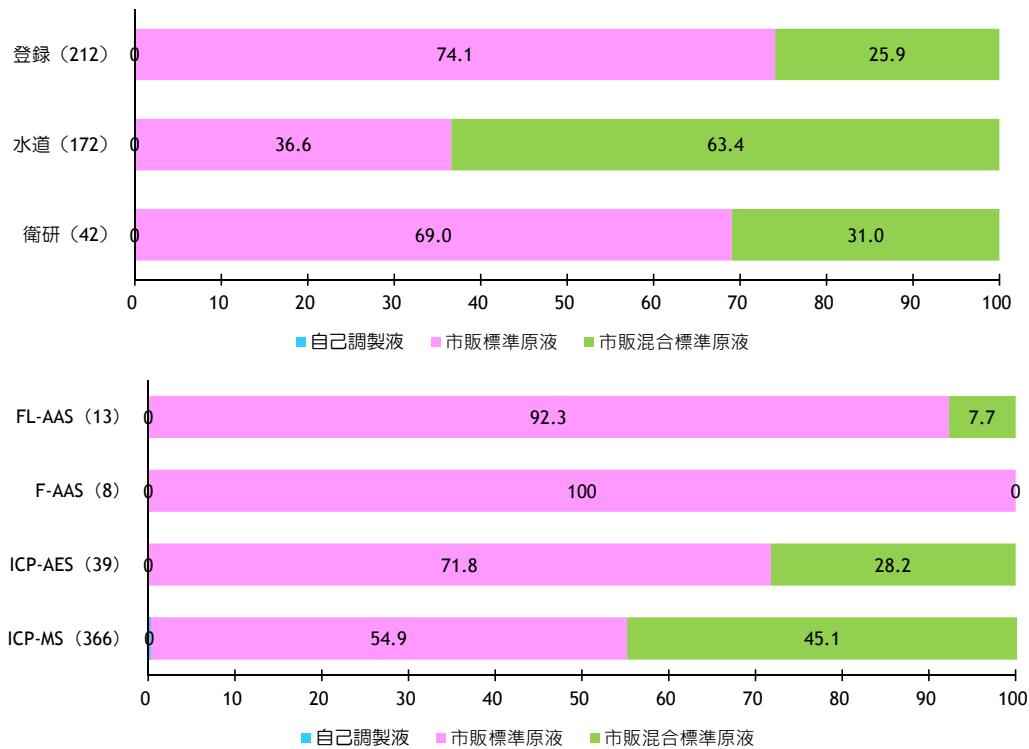
告示法からの逸脱（11/19）

◎ 標準原液の種類（Cu）



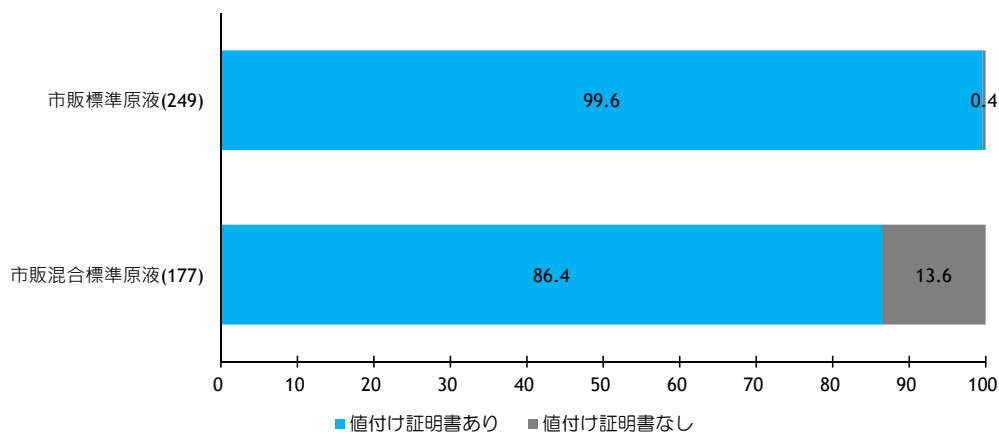
告示法からの逸脱（12/19）

◎ 標準原液の種類（Cu）



告示法からの逸脱（13/19）

◎ 標準原液の種類（Cu）



告示法からの逸脱（14/19）

○ 標準液の用時調製

項目	zスコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			逸脱機関割合(%)
			登録	水道	衛研	
C r	$ z \geq 3$	17	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	34	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	363	1	1	1	0.8
	棄却	11	0	0	0	0
	合計	425	1	1	1	0.7

項目	zスコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			逸脱機関割合(%)
			登録	水道	衛研	
C u	$ z \geq 3$	13	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	50	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	348	0	2	1	0.9
	棄却	15	1	0	0	6.7
	合計	426	1	2	1	0.9

告示法からの逸脱（15/19）

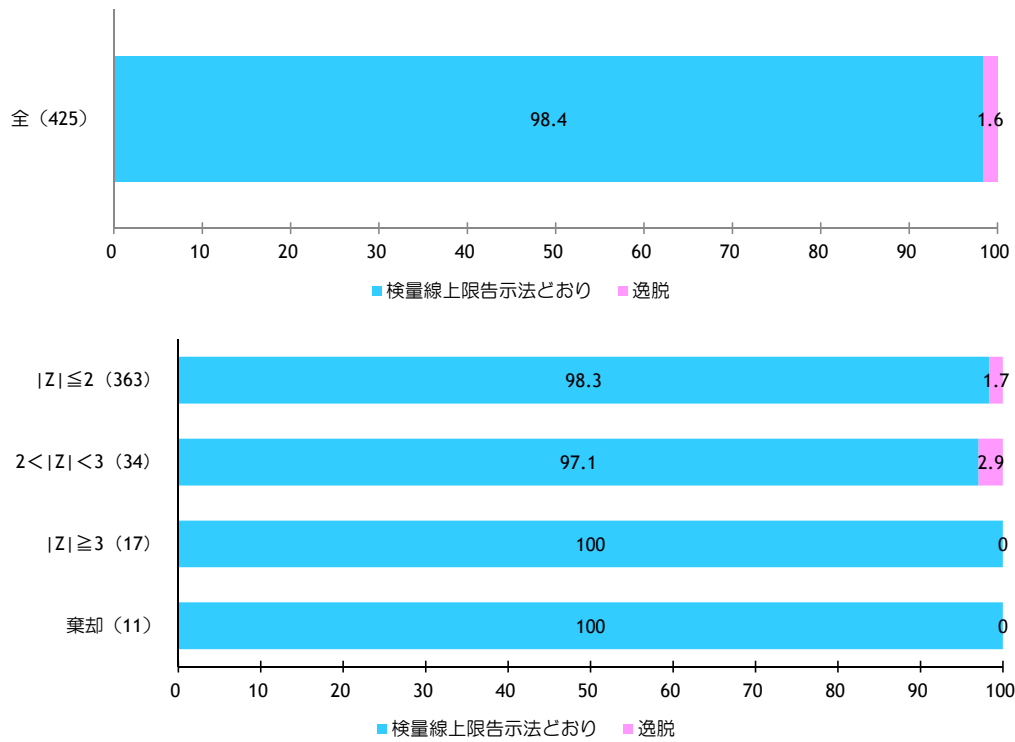
○ 標準液の用時調製

項目	分析方法	機関数	告示法逸脱機関数			逸脱機関割合(%)
			登録	水道	衛研	
C r	FL-AAS	20	0	0	0	0
	F-AAS	1	0	0	0	0
	ICP-AES	37	0	0	0	0
	ICP-MS	367	1	1	1	0.8
	合計	425	1	1	1	0.7

項目	分析方法	機関数	告示法逸脱機関数			逸脱機関割合(%)
			登録	水道	衛研	
C u	FL-AAS	13	0	0	0	0
	F-AAS	8	0	0	0	0
	ICP-AES	39	0	0	0	0
	ICP-MS	366	1	2	1	1.1
	合計	426	1	2	1	0.9

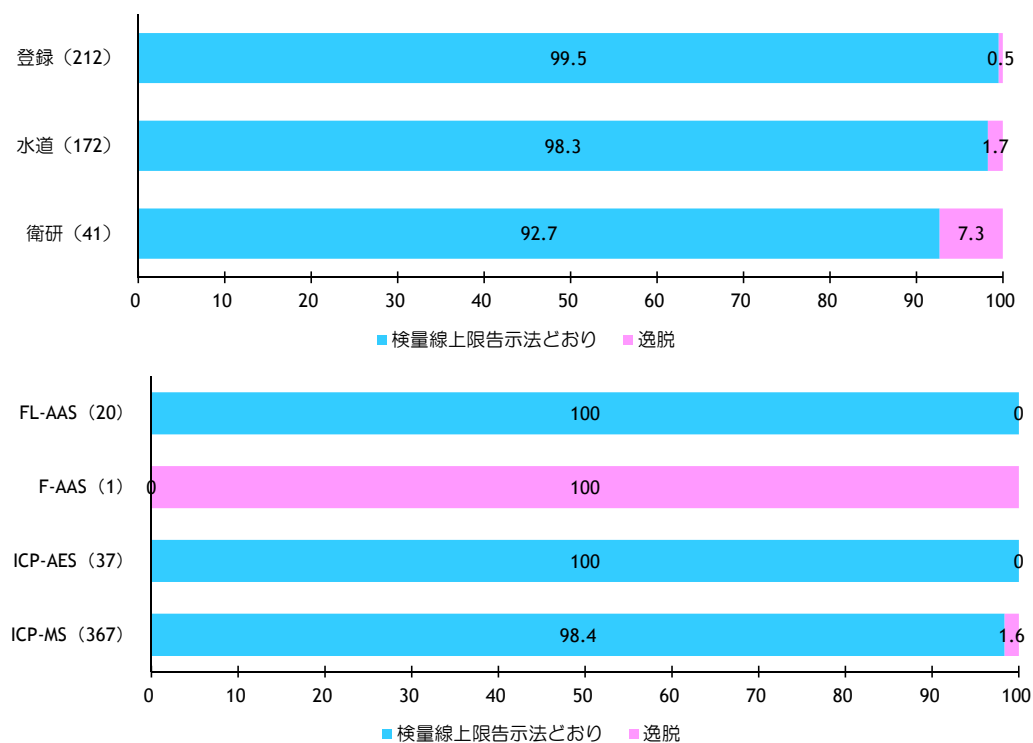
告示法からの逸脱（16/19）

○ 検量線の濃度範囲（C r）



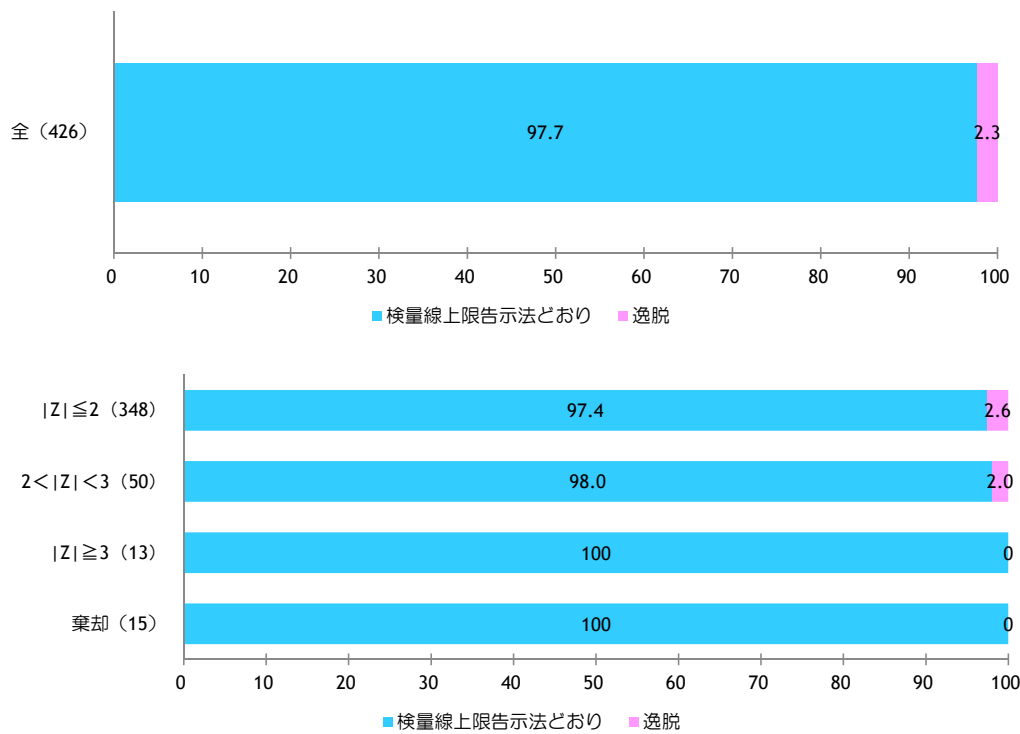
告示法からの逸脱（17/19）

○ 検量線の濃度範囲（C r）



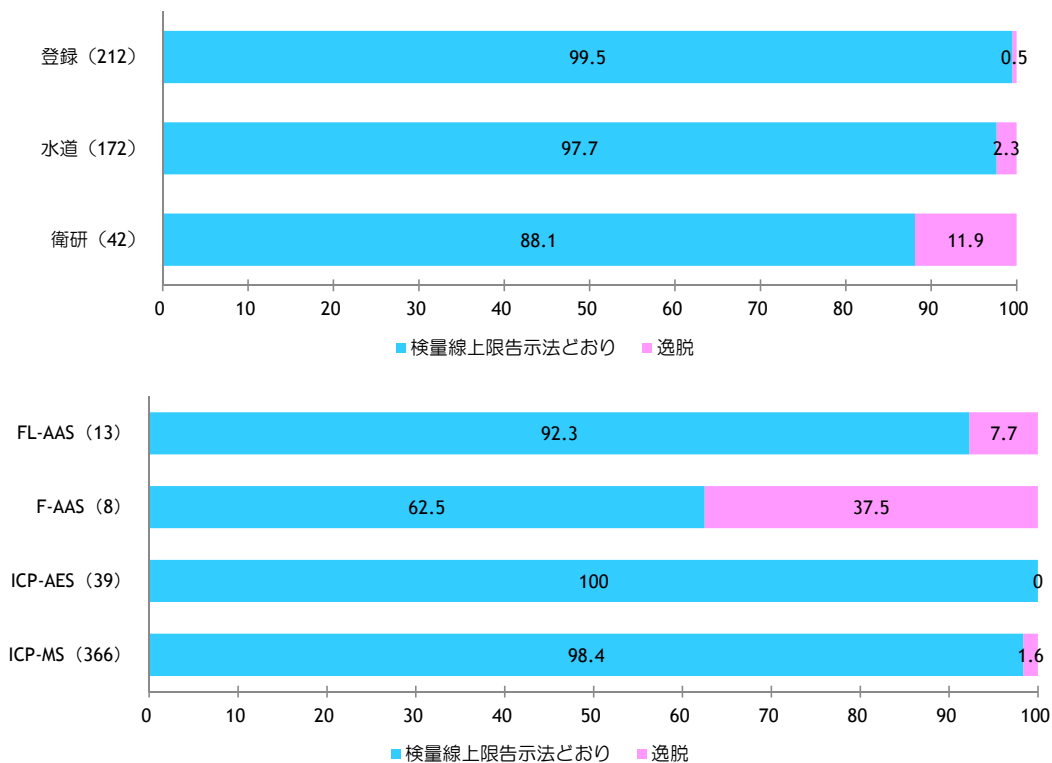
告示法からの逸脱（18/19）

○ 検量線の濃度範囲（Cu）

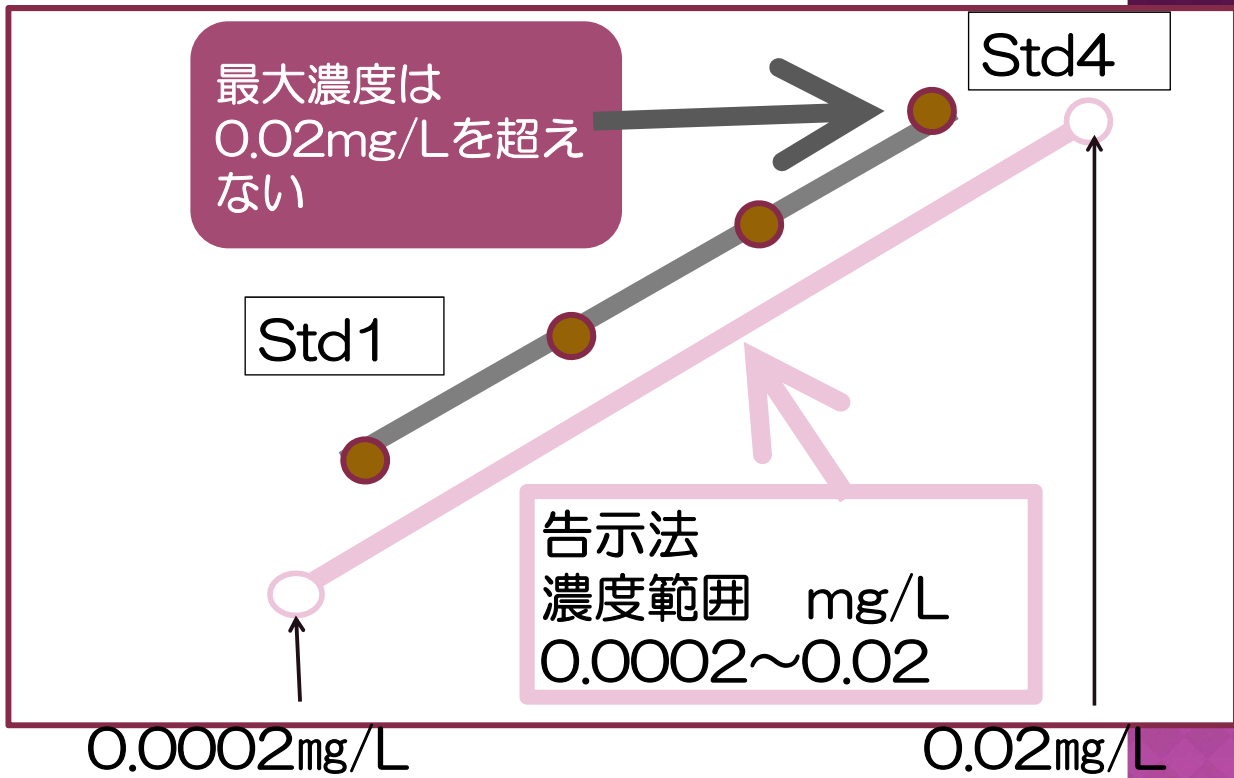


告示法からの逸脱（19/19）

○ 検量線の濃度範囲（Cu）



検量線の濃度範囲（ICP-MSの例）



33

棄却原因と改善策

対象機関が考える棄却原因と改善策(1/2)

- ◎ 棄却原因：告示法から逸脱した標準作業書
検量線の原点通過、希釈時の計算間違い
標準液の調製ミス
→ 改善策：標準作業書の見直し
- 棄却原因：標準作業書からの逸脱
外部精度管理試料の特別扱い
→ 改善策：操作確認の徹底

35

対象機関が考える棄却原因と改善策(2/2)

- ◎ 棄却原因：
サンプリングコーン・超音波ネブライザ等
部品の不良
装置のメンテナンス不足
→ 改善策：分析機器の保守点検整備の頻度を上げる
定期的に部品の清掃及び交換を実施

36

精度向上のために組織として取り組むべき事

- ◎ 検査方法告示に基づき、かつ機関毎のノウハウを反映した実効性のある標準作業書の整備。
- ◎ 標準作業書に基づく検査の確実な実施と、その実施状況をチェックする体制の充実。
- ◎ 検査結果の確認に際して、チェック担当者が検査実施状況を追跡できるような記録の作成。
- ◎ 是正処置の適切な取組及びその周知による技術力及び信頼性の向上。
- ◎ 内部・外部精度管理結果の検査体制・標準作業書へのフィードバック。
- ◎ 計量器具類を含む検査機器、試薬類及び標準物質の適切な保守管理。
- ◎ 教育訓練による水質検査及びその精度管理に対する知識の蓄積と意識の向上。

37

告示改正（予定）に係る留意事項

- ◎ 別表第5（ICP-AES）及び別表第6（ICP-MS）において、標準液の保存が認められるようになる。
- ◎ 標準液自体の保存性については、検討会で確認済み。ただし、低濃度になるほど、周囲からの汚染による影響が大きくなる。
→これまで以上に、標準液を汚染しないような使用方法の徹底が求められる。
- ◎ 各検査機関において、一定期間使用後の標準液と未開封の標準液との濃度比較の確認試験を行い、データに基づき使用期限を設定することも有効。

38

ご清聴ありがとうございました。

