

精度管理の留意点について

(2) 有機物

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
齋藤 信裕（仙台市水道局）

調査概要

- 統一試料の検査
 - 検査対象物質を一定濃度に調製し、混入させた統一試料を参加機関に送付し、告示法で検査を5回実施、その結果を回収し集計解析
- 検査対象項目（水質基準値）
 - ジクロロ酢酸（ $0.03 \text{ mg/L} = 30 \text{ }\mu\text{g/L}$ ）
 - トリクロロ酢酸（ $0.03 \text{ mg/L} = 30 \text{ }\mu\text{g/L}$ ）

調査対象機関数

		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		212	172 (21)	48 (21)	432 (42)
試料別	無機試料	212	172 (21)	42 (15*)	426 (36)
	有機試料	212	151	33 (6)	396 (6)

※括弧内の数値は、一部項目のみで調査に参加した機関数（内数）を示す。

* 銅のみ参加の1機関を含む。

検査対象項目の推移

H14	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28
総トリハロメタン	テトラクロロエチレン、 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	ジエオスミン、2-MIB	ホルムアルデヒド	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	ジエオスミン、2-MIB	ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸

検査方法

- 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（告示法）

クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸
(ハロ酢酸)

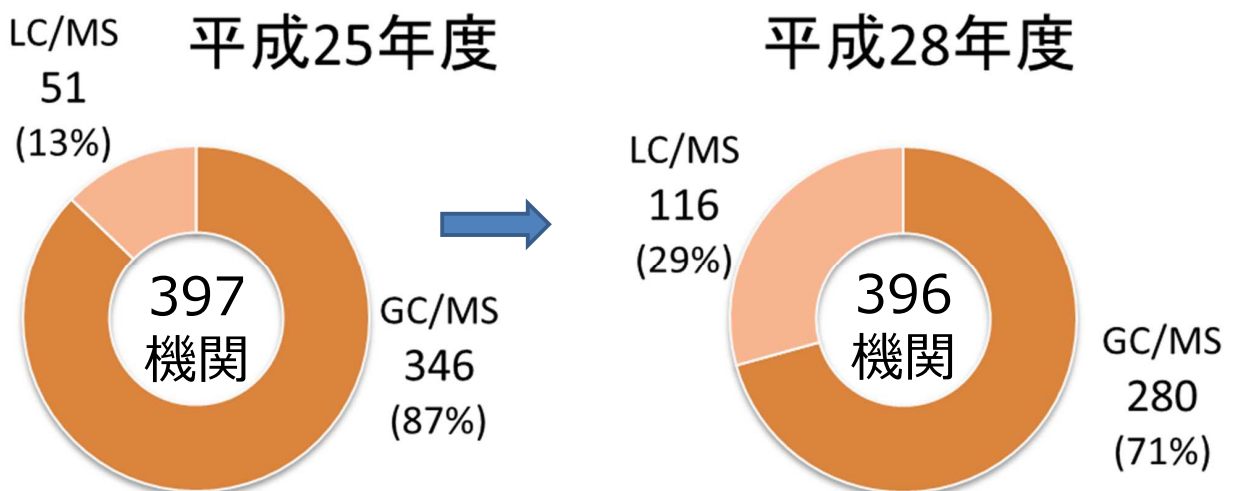
- 別表第17

溶媒抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ－質量分析計（SE-D-GC/MS）による一斉分析法

- 別表第17の2

液体クロマトグラフ－質量分析計（LC/MS）による一斉分析法

分析方法の割合（平成25年度との比較）



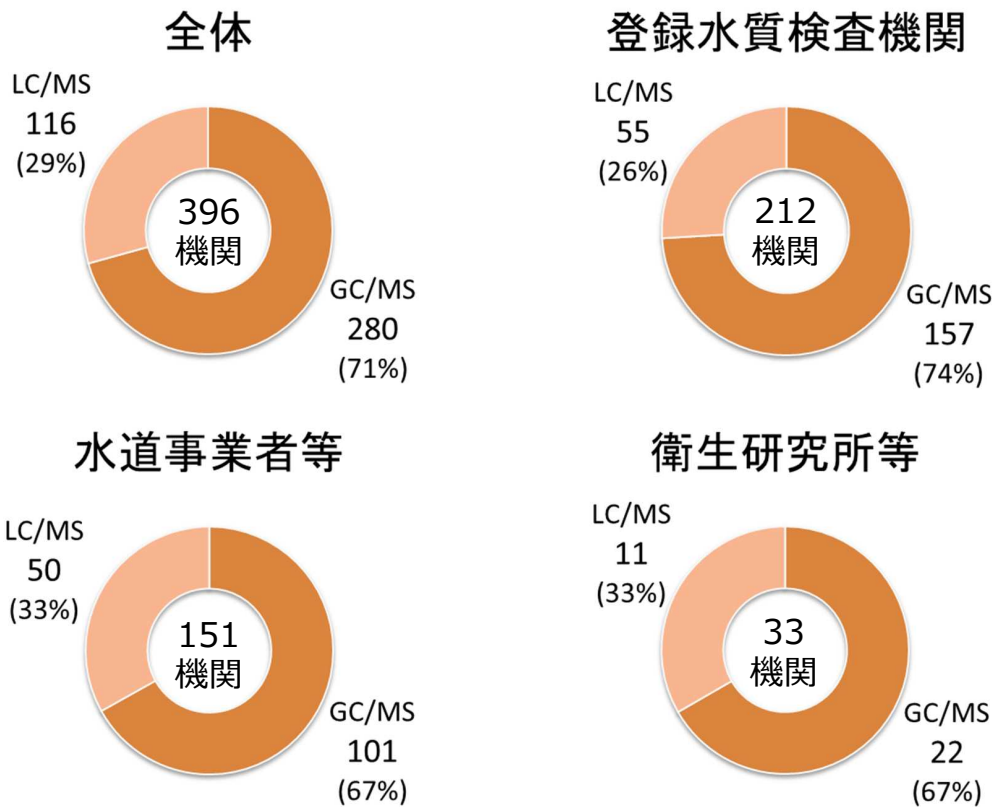
検査対象項目：

クロロ酢酸

検査対象項目：

ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸

分析方法の割合（機関別）



統計分析結果

ジクロロ酢酸

試料		平均値 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)	最大値 ($\mu\text{g/L}$)	中央値 ($\mu\text{g/L}$)	最小値 ($\mu\text{g/L}$)	設定濃度に対する平均値の割合 (%)
ロット	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)							
A	6.80	6.75	0.34	4.98	7.86	6.74	5.71	99.3
B	4.50	4.62	0.33	7.21	5.75	4.60	3.53	102.8

トリクロロ酢酸

試料		平均値 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)	最大値 ($\mu\text{g/L}$)	中央値 ($\mu\text{g/L}$)	最小値 ($\mu\text{g/L}$)	設定濃度に対する平均値の割合 (%)
ロット	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)							
A	4.50	4.47	0.25	5.64	5.23	4.49	3.65	99.4
B	6.80	6.92	0.41	5.94	8.12	6.89	5.66	101.7

※ 棄却機関を除く

ジクロロ酢酸の調査結果

全体

分析方法	検査機関数	Grubbs検定 棄却機関数		統計値が一定以上の機関数					
				zスコア ¹⁾		zスコア ²⁾		変動係数 ³⁾	
GC/MS法	280	8	2.9%	10	3.6%	10	3.6%	0	0.0%
LC/MS法	116	2	1.7%	2	1.7%	2	1.7%	0	0.0%
合計	396	10	2.5%	12	3.0%	12	3.0%	0	0.0%

1) zスコアの絶対値が3以上の機関数

2) zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値 \pm 20%以内の機関数

3) 変動係数が20%を超えた機関数

ジクロロ酢酸の調査結果

登録水質検査機関

分析方法	検査機関数	Grubbs検定 棄却機関数		統計値が一定以上の機関数					
				zスコア ¹⁾		zスコア ²⁾		変動係数 ³⁾	
GC/MS法	157	5	3.2%	5	3.2%	5	3.2%	0	0.0%
LC/MS法	55	1	1.8%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%
合計	212	6	2.8%	5	2.4%	5	2.4%	0	0.0%

1) zスコアの絶対値が3以上の機関数

2) zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値 \pm 20%以内の機関数

3) 変動係数が20%を超えた機関数

ジクロロ酢酸の調査結果

水道事業体等

分析方法	検査 機関数	Grubbs検定 棄却機関数		統計値が一定以上の機関数					
				zスコア ¹⁾		zスコア ²⁾		変動係数 ³⁾	
GC/MS法	101	3	3.0 %	5	5.0 %	5	5.0 %	0	0.0 %
LC/MS法	50	0	0.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %
合計	151	3	2.0 %	5	3.3 %	5	3.3 %	0	0.0 %

1) zスコアの絶対値が3以上の機関数

2) zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値±20%以内の機関数

3) 変動係数が20%を超えた機関数

ジクロロ酢酸の調査結果

衛生研究所等

分析方法	検査 機関数	Grubbs検定 棄却機関数		統計値が一定以上の機関数					
				zスコア ¹⁾		zスコア ²⁾		変動係数 ³⁾	
GC/MS法	22	0	0.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %
LC/MS法	11	1	9.1 %	2	18.2 %	2	18.2 %	0	0.0 %
合計	33	1	3.0 %	2	6.1 %	2	6.1 %	0	0.0 %

1) zスコアの絶対値が3以上の機関数

2) zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値±20%以内の機関数

3) 変動係数が20%を超えた機関数

トリクロロ酢酸の調査結果

全体

分析方法	検査機関数	Grubbs検定 棄却機関数		統計値が一定以上の機関数					
				zスコア ¹⁾		zスコア ²⁾		変動係数 ³⁾	
GC/MS法	280	4	1.4%	9	3.2%	5	1.8%	1	0.4%
LC/MS法	116	1	0.9%	1	0.9%	1	0.9%	0	0.0%
合計	396	5	1.3%	10	2.5%	6	1.5%	1	0.3%

1) zスコアの絶対値が3以上の機関数

2) zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値 \pm 20%以内の機関数

3) 変動係数が20%を超えた機関数

トリクロロ酢酸の調査結果

登録水質検査機関

分析方法	検査機関数	Grubbs検定 棄却機関数		統計値が一定以上の機関数					
				zスコア ¹⁾		zスコア ²⁾		変動係数 ³⁾	
GC/MS法	157	2	1.3%	2	1.3%	0	0.0%	1	0.6%
LC/MS法	55	0	0.0%	1	1.8%	1	1.8%	0	0.0%
合計	212	2	0.9%	3	1.4%	1	0.5%	1	0.5%

1) zスコアの絶対値が3以上の機関数

2) zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値 \pm 20%以内の機関数

3) 変動係数が20%を超えた機関数

トリクロロ酢酸の調査結果

水道事業体等

分析方法	検査 機関数	Grubbs検定 棄却機関数		統計値が一定以上の機関数					
				zスコア ¹⁾		zスコア ²⁾		変動係数 ³⁾	
GC/MS法	101	2	2.0 %	7	6.9 %	5	5.0 %	0	0.0 %
LC/MS法	50	0	0.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %
合計	151	2	1.3 %	7	4.6 %	5	3.3 %	0	0.0 %

1) zスコアの絶対値が3以上の機関数

2) zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値±20%以内の機関数

3) 変動係数が20%を超えた機関数

トリクロロ酢酸の調査結果

衛生研究所等

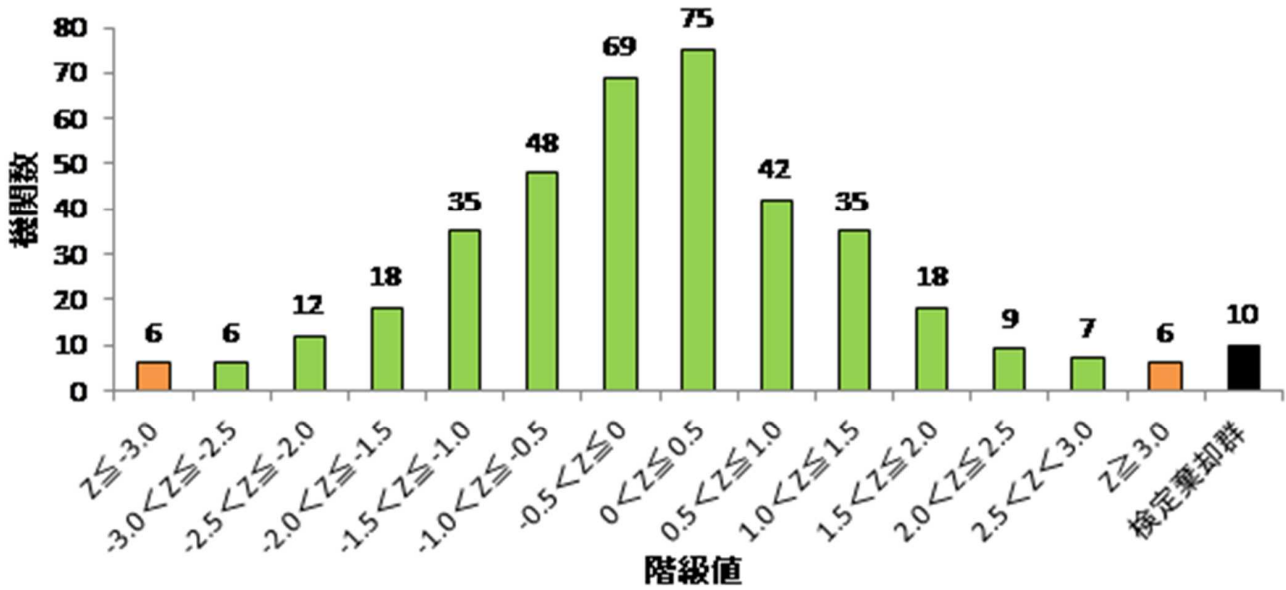
分析方法	検査 機関数	Grubbs検定 棄却機関数		統計値が一定以上の機関数					
				zスコア ¹⁾		zスコア ²⁾		変動係数 ³⁾	
GC/MS法	22	0	0.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %
LC/MS法	11	1	9.1 %	0	0.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %
合計	33	1	3.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %	0	0.0 %

1) zスコアの絶対値が3以上の機関数

2) zスコアの絶対値が3以上かつ測定値が中央値±20%以内の機関数

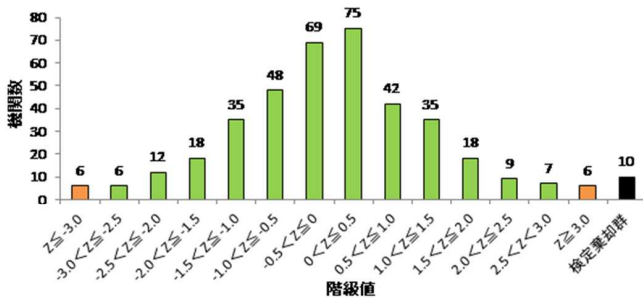
3) 変動係数が20%を超えた機関数

ジクロロ酢酸のzスコア（全体）

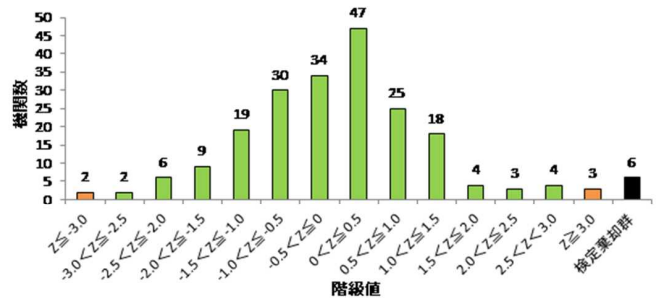


ジクロロ酢酸のzスコア（全体、機関別）

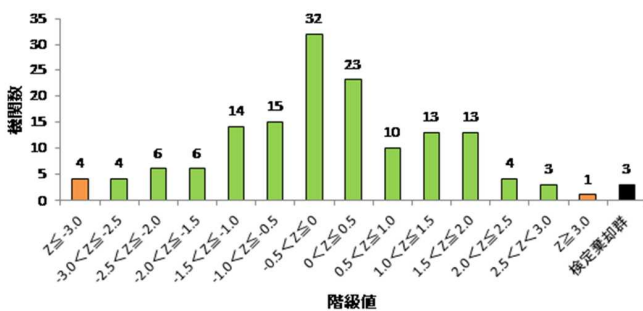
ジクロロ酢酸-zスコア(全体)



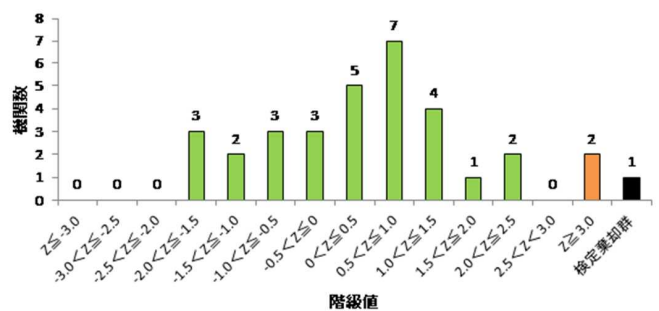
ジクロロ酢酸-zスコア(登録水質検査機関)



ジクロロ酢酸-zスコア(水道事業者等)

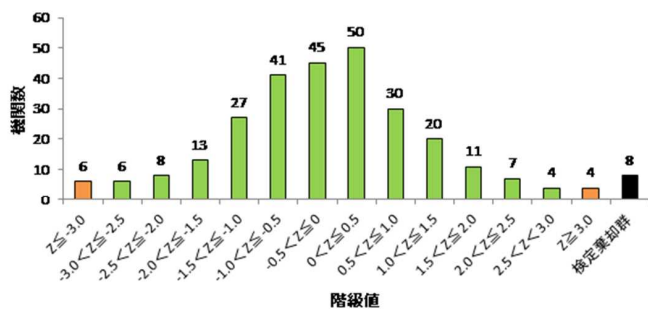


ジクロロ酢酸-zスコア(衛生研究所等)

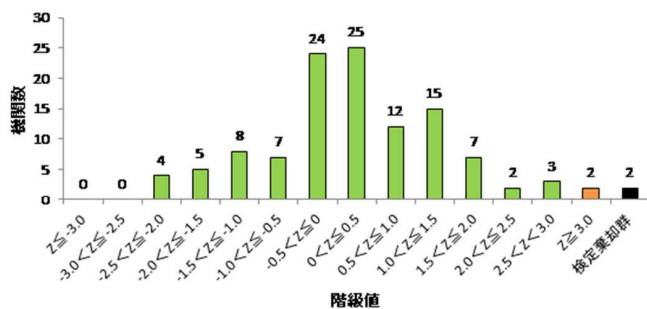


ジクロロ酢酸のzスコア（検査方法別、試料別）

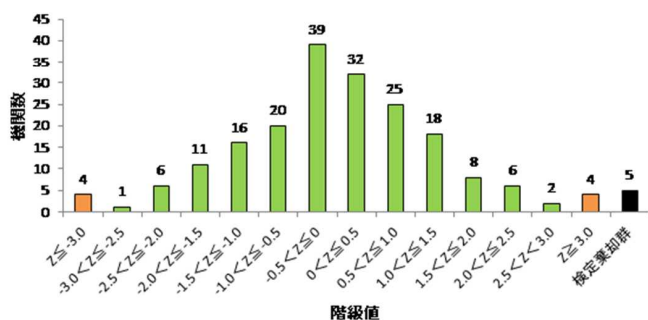
ジクロロ酢酸-zスコア(別表第17)



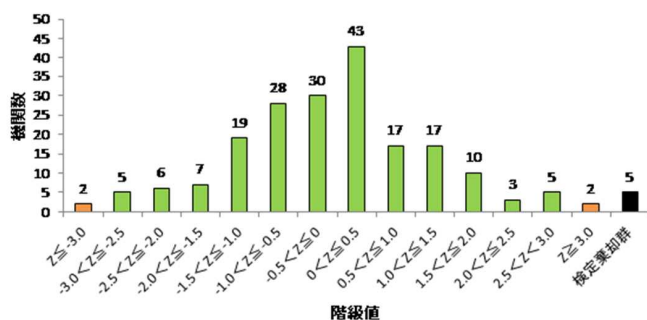
ジクロロ酢酸-zスコア(別表第17の2)



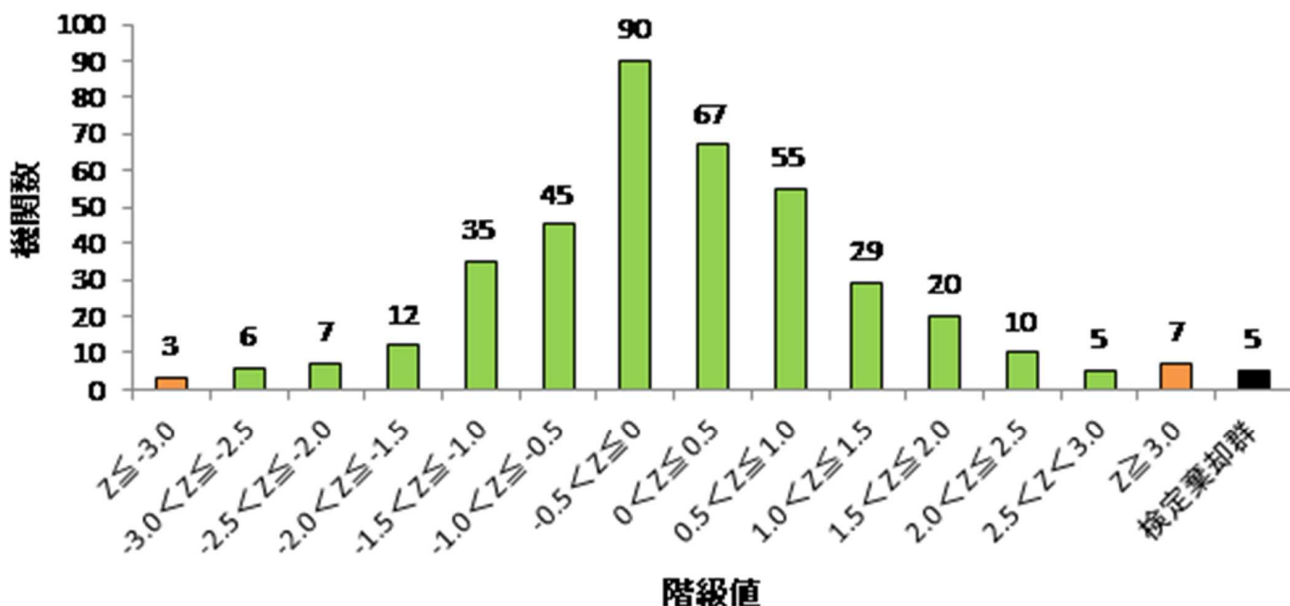
ジクロロ酢酸-zスコア(試料A)



ジクロロ酢酸-zスコア(試料B)

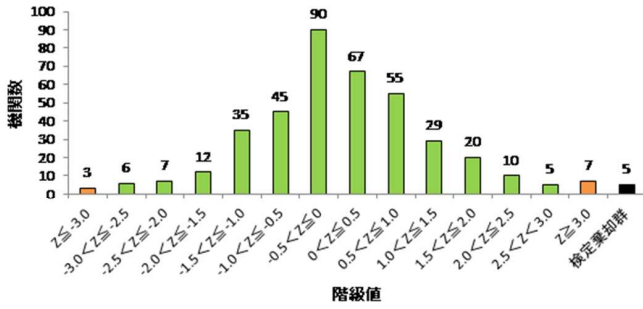


トリクロロ酢酸のzスコア（全体）

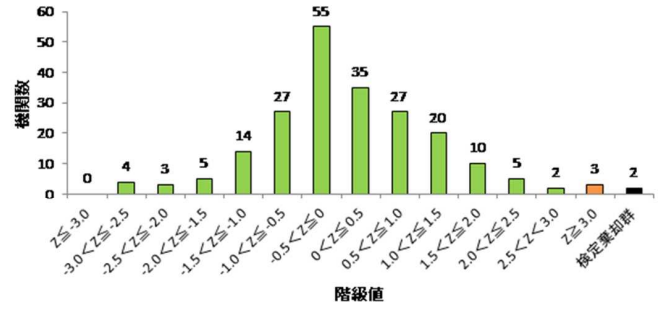


トリクロロ酢酸のzスコア（全体、機関別）

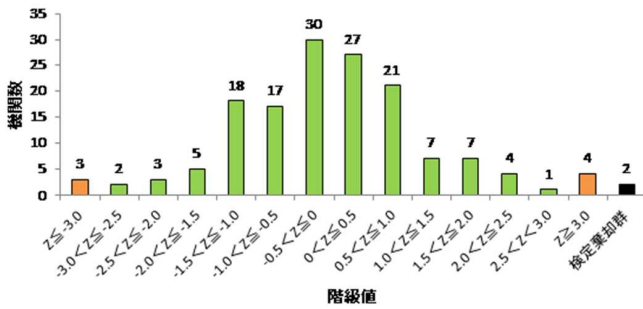
トリクロロ酢酸-zスコア(全体)



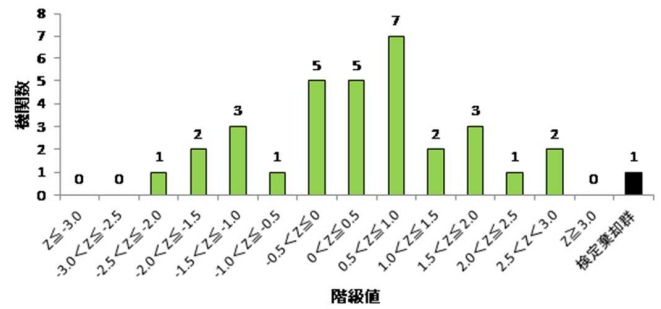
トリクロロ酢酸-zスコア(登録水質検査機関)



トリクロロ酢酸-zスコア(水道事業者等)

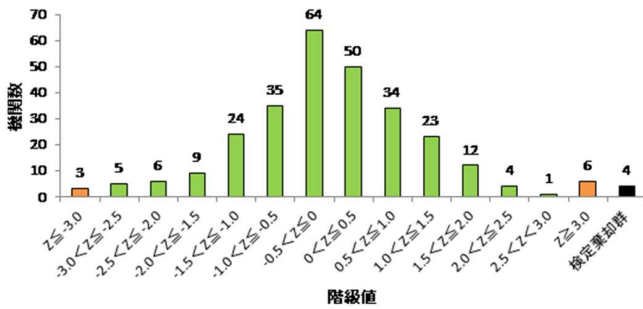


トリクロロ酢酸-zスコア(衛生研究所等)

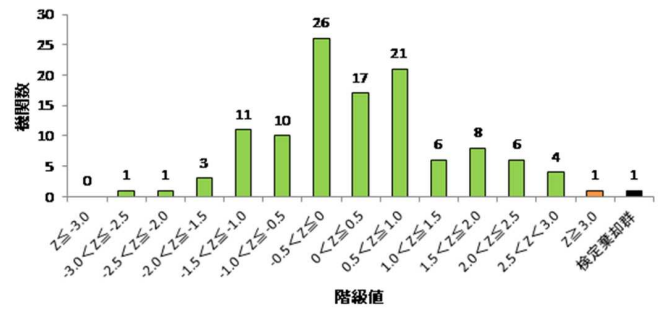


トリクロロ酢酸のzスコア（検査方法別、試料別）

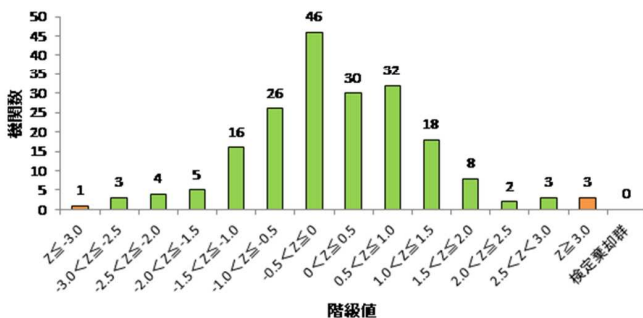
トリクロロ酢酸-zスコア(別表第17)



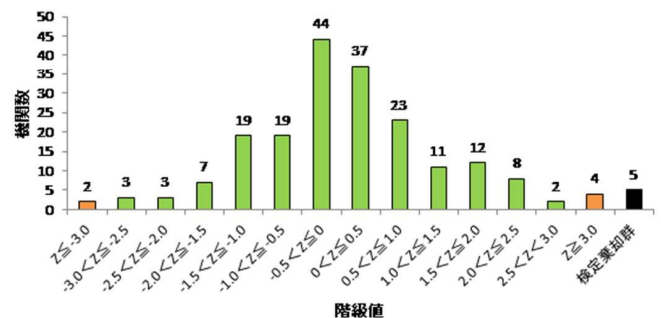
トリクロロ酢酸-zスコア(別表第17の2)



トリクロロ酢酸-zスコア(試料A)

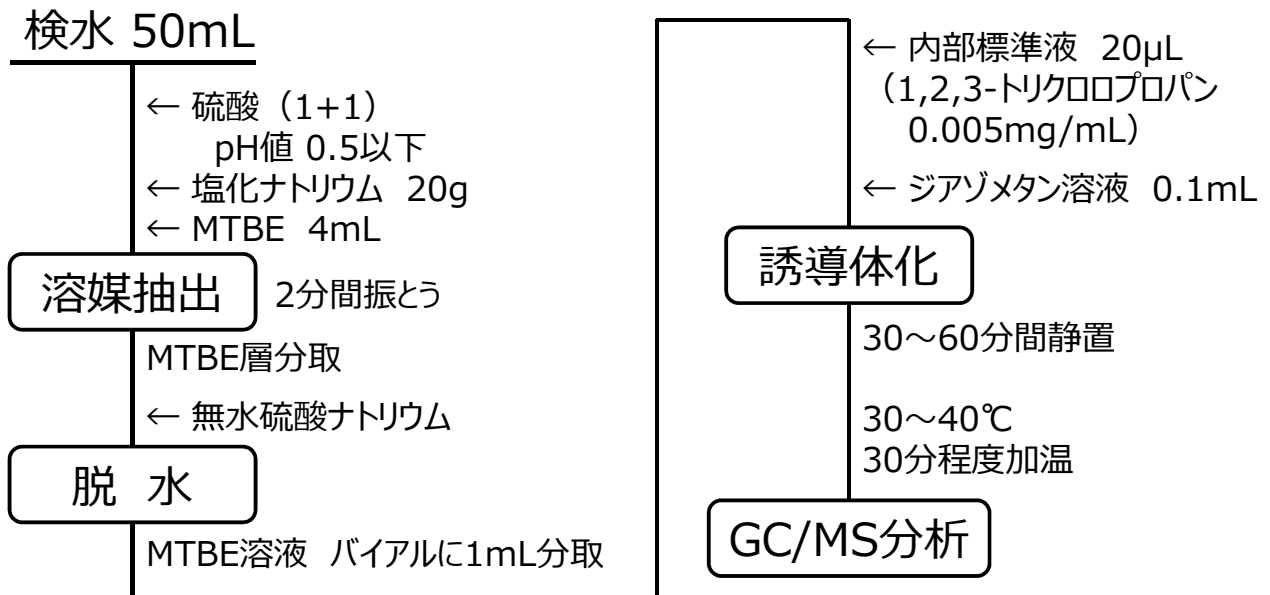


トリクロロ酢酸-zスコア(試料B)



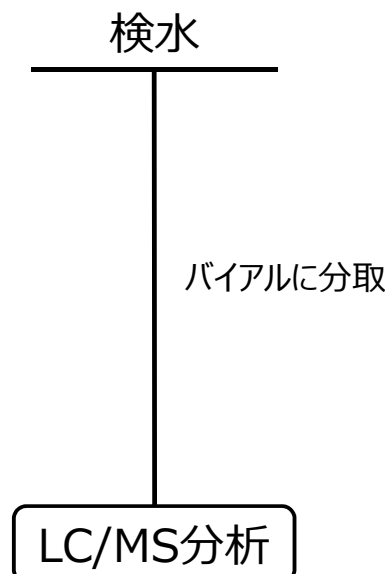
ハロ酢酸の測定方法 (1)

別表第17 溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法
(SE-D-GC/MS法)



ハロ酢酸の測定方法 (2)

別表第17の2 液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法
(LC/MS法)



告示法逸脱機関数

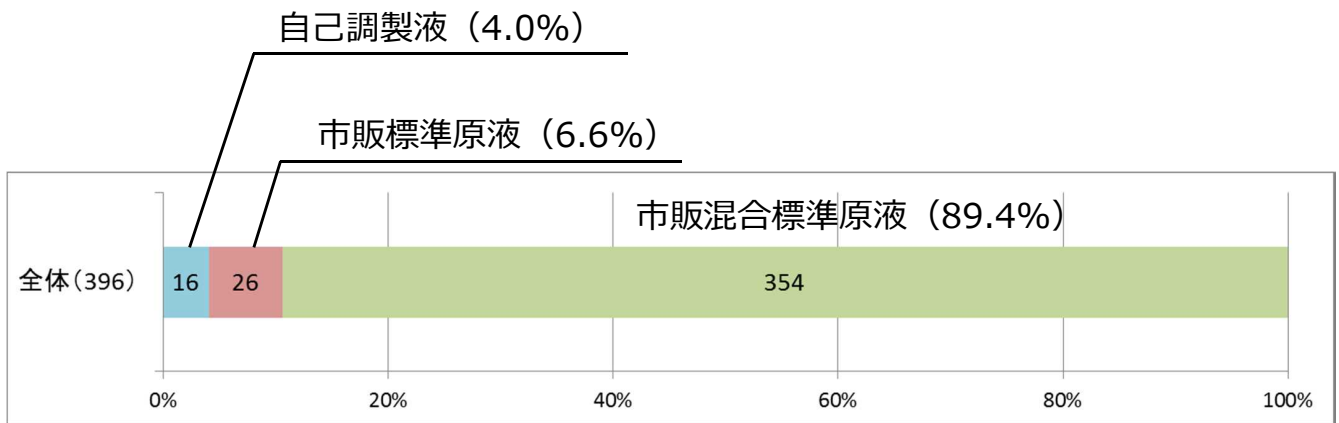
項目	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する逸脱機関の割合
		登録水質検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	
塩析試薬添加量*	280	0	2	0	0.7 %
脱水*	280	1	1	0	0.7 %
抽出溶媒量*	280	0	1	0	0.4 %
誘導体化試薬添加量*	280	1	1	0	0.7 %
内部標準原液/内部標準液濃度*	280	11	15	3	10.4 %
標準原液	396	91	85	17	48.7 %
標準液の用時調製	396	2	1	2	1.3 %
検量線の濃度範囲	396	8	0	0	2.0 %

* SE-D-GC/MS法のみ

標準原液

- 告示法どおりの濃度
- 値付け証明書等の添付

標準原液の種類



- 自己調製液の割合は、登録水質検査機関＞衛生試験所等＞水道事業者等

実地調査結果の評価（1）

- SOPどおりに検査が行われていない
 - 標準液調製時にマイクロシリンジを用いていたが、マイクロピペットを使用した。
 - その使用したマイクロピペットが校正されていなかった。
- 検査担当者の業務区分内容についての理解不足
 - 生物学的検査員として名簿に登録されている者が、H28外部精度管理有機物の検査担当者であった。

実地調査結果の評価（2）

● 溶離液濃度の不備

- 溶離液濃度が業者推奨濃度の10分の1であった。よってトリクロロ酢酸のリテンションタイムが非常に遅くなり、ピークとして認識されなかった。
- SOPに溶離液濃度の記載はあったが、具体的調製方法の記載がなかった。

● 原因究明が不十分

- トリクロロ酢酸のピークが出ない原因を、カラムの劣化と思い込み、十分な検証をしなかったため、原因の特定に時間がかかった。
- その結果、72時間以内に検査を開始できなかった。

実地調査結果の評価（3）

● 標準液を用時調製せず

- SOPには用時調製と記載があるが、担当者が勘違いをしていた。

● 後継者不足

有機物全般に関する留意事項（1）

- SOPの整備と確実な運用
 - 機関の試験室、分析装置、器具に応じた手順書
 - 機関の検討を盛り込んだ手順書
 - 必要に応じて随時改訂
 - 検査を再現できる検査記録
- SOPの検査方法の精度確認
 - 妥当性評価ガイドラインの実施
 - 定量下限値、回収率の確認
- 標準液の管理
 - 標準原液の管理
 - 精度管理用標準試料の測定

有機物全般に関する留意事項（2）

- 適切な検量線
 - 適切な濃度範囲と標準列の点数（0を除き4点以上）
（適切な公比、公差）
 - 装置の安定性（一定試料ごとの感度確認試料の測定）
- 機器の点検・メンテナンス
 - 日常点検の実施
 - 定期的なメンテナンスの実施
- 検査結果のチェック体制の構築
 - 検査記録の確認
 - 精度管理結果や技能評価結果の有効利用

ご清聴ありがとうございました！

