

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31年2月27日

講師：水道水質検査精度管理検討会委員
上村 仁（神奈川県衛生研究所）

Kanagawa Prefectural Government

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		214(3)	171(14)	40(11)	425(28)
試料 別	無機試料	211	164(7)	36(7)	411(14)
	有機試料	214(3)	164(7)	33(4)	411(14)

※ () 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

統一試料の検査

参加機関に対して検査対象項目を一定濃度に調製した統一試料を送付する。参加機関は検査方法告示に示された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。

検査対象項目

クロロホルム（水質基準値 0.06mg/L（60μg/L））

ブロモジクロロメタン（水質基準値 0.03mg/L（30μg/L））

ロット	項目	設定濃度 (μg/L)
A	クロロホルム	30.0
	ブロモジクロロメタン	20.0
B	クロロホルム	35.0
	ブロモジクロロメタン	15.0

注) 各機関はA,Bのうち1ロットについて測定を実施
Kanagawa Prefectural Government

※ジブロモクロロメタン20μg/Lを添加

2

検査対象項目（有機）の推移

H12	シマジン、チオベンカルブ	H22	フェノール類
H13	シマジン、チオベンカルブ	H23	四塩化炭素
H14	総トリハロメタン	H24	テトラクロロエチレン
H15	テトラクロロエチレン、 ブロモジクロロメタン 、 ブromoホルム	H25	クロロ酢酸
H16	クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸	H26	1,4-ジオキサン
H17	1,4-ジオキサン、全有機炭素	H27	ジェオスミン、2-MIB
H18	四塩化炭素、トリクロロエチレン、ベンゼン	H28	ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸
H19	フェノール類	H29	ホルムアルデヒド
H20	ジェオスミン、2-MIB	H30	クロロホルム、ブromoジクロロメタン
H21	ホルムアルデヒド		

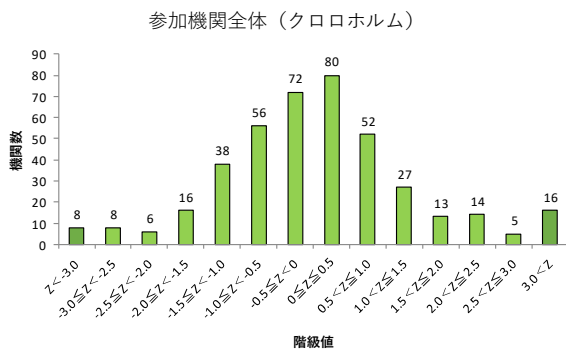
統計分析結果

項目	試料		測定結果			
	ロット	設定濃度 (μg/L)	最大値 (μg/L)	中央値 (μg/L)	最小値 (μg/L)	設定濃度に対する中央値の割合 (%)
クロロホルム	A	30.0	39.9	28.5	21.5	95
	B	35.0	52.5	33.3	1.34	95
プロモジクロロメタン	A	20.0	26.4	19.3	14.0	97
	B	15.0	21.9	14.4	0.741	96

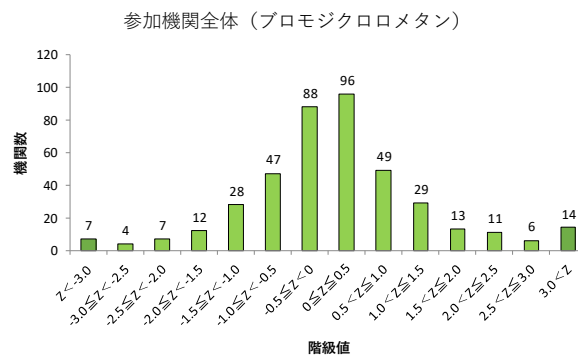
統計分析結果

zスコアのヒストグラム (全データ)

クロロホルム



プロモジクロロメタン



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

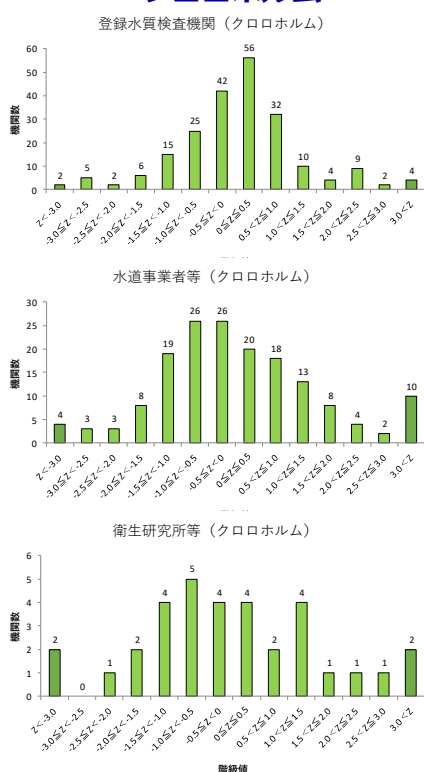
検査機関	機関数	クロロホルム		ブロモジクロロメタン	
登録検査機関	214	6	2.8%	6	2.8%
水道事業者等	164	14	8.5%	14	8.5%
衛生研究所等	33	4	12.1%	1	3.0%
合計	411	24	5.8%	21	5.1%

範囲外機関の割合は、クロロホルムにおいては、衛生研究所等が最も高く、次いで水道事業者等、登録検査機関の順。
ブロモジクロロメタンにおいては、水道事業者等、衛生研究所等、登録検査機関の順。

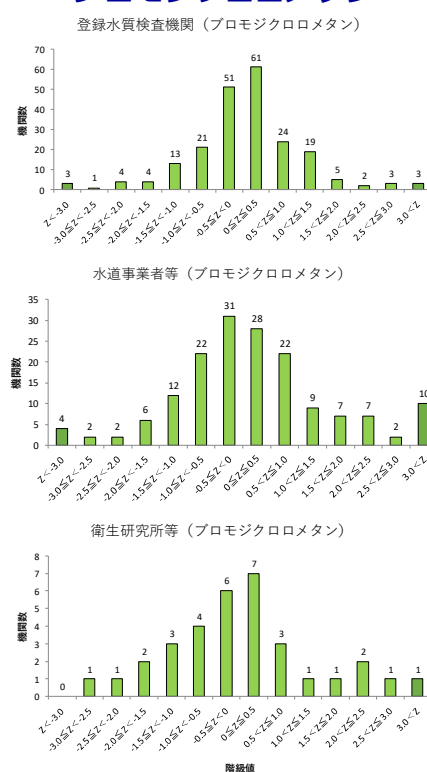
統計分析結果

zスコアのヒストグラム（機関種別）

クロロホルム



ブロモジクロロメタン



統計分析結果

測定値が中央値±20.0%の範囲外の機関数

ロット別

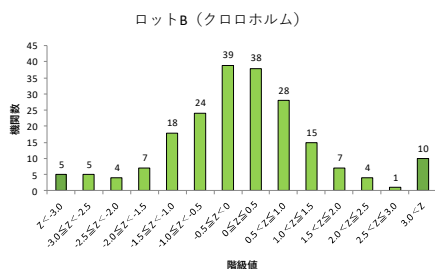
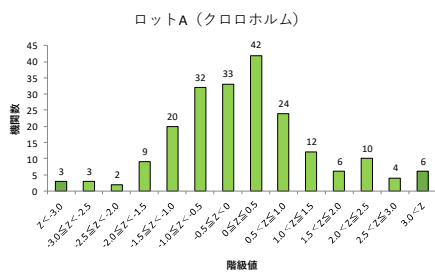
試料	機関数	クロロホルム		ブロモジクロロメタン	
ロットA	206	9	4.4%	9	4.4%
ロットB	205	15	7.3%	12	5.9%
合計	411	24	5.8%	21	5.1%

ロットBの方が機関数、割合が多い傾向。

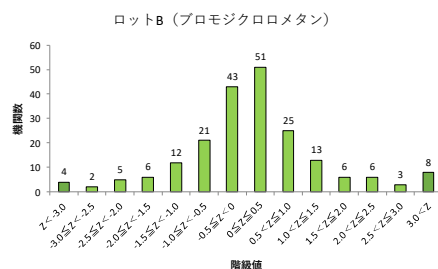
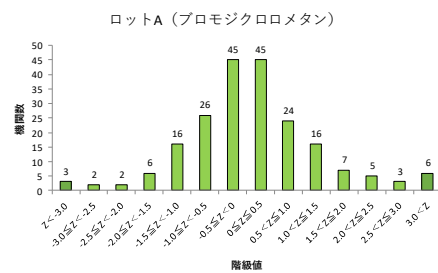
統計分析結果

zスコアのヒストグラム（ロット別）

クロロホルム



ブロモジクロロメタン



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

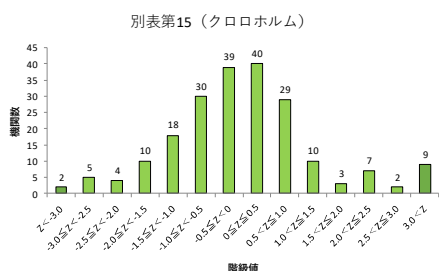
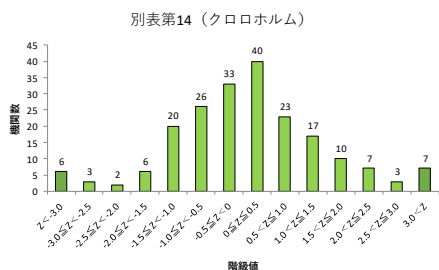
検査方法	機関数	クロロホルム		ブロモジクロロメタン	
別表第14 (PT-GC/MS)	203	13	6.4%	12	5.9%
別表第15 (HS-GC/MS)	208	11	5.3%	9	4.3%
合計	411	24	5.8%	21	5.1%

どちらの方法でも大きな差は見られなかった。

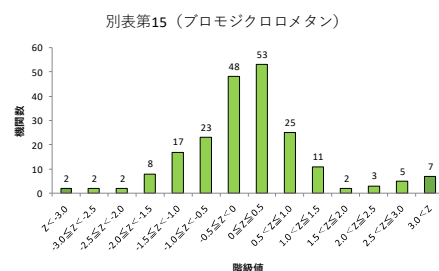
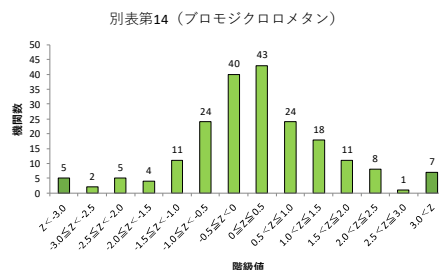
統計分析結果

zスコアのヒストグラム（検査方法別）

クロロホルム



ブロモジクロロメタン



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	割合
標準液、用事調製せず	411	4	1.0%
塩析操作なし*	208	1	0.5%
内標物質違い	411	0	0%
内標質量数違い	411	0	0%
測定質量数違い	411	0	0%
検量線濃度範囲外で定量	411	0	0%
空試験なし	411	0	0%

* HS-GC/MS法のみ該当

告示法からの逸脱状況

標準液を用事調製していなかった機関

zスコア分布	機関数	逸脱機関数			逸脱機関の割合
		登録検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	
$ z \leq 3$	380	2	2	0	1.1
$ z > 3$	31	0	0	0	0
合計	411	2	2	0	1.0

塩析を行わなかったのは、 $|z| \leq 3$ の登録検査機関1機関。

参加機関の分類

参加機関に対して、測定結果を踏まえ、以下の3段階に参加機関を分類した。

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

参加機関の分類結果は下表のとおり。

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	195機関	152機関	34機関	381機関 (89.6%)
第2群	5機関	0機関	0機関	5機関 (1.2%)
要改善	14機関	19機関	6機関	39機関 (9.2%)
合計	214機関	171機関	40機関	425機関

注) 有機物、無機物を含む分類結果

実地調査等の結果

○調査対象機関

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10機関のうち1機関を対象に、実地調査を日常業務確認調査と併せて実施した。

実地調査の対象としなかった9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の確認を実施した。

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。

回答例

原因	対策
検量線の濃度点設定が不適切	適切な範囲で検量線を作成
希釈操作ミス	SOPにチェック項目として追加
検体の保管不良（室温放置）	SOPにチェック項目として追加
希釈器具が不適切	SOPの見直し
感度低下	前回測定時との強度比較を行う
標準試料と内標の面積比不安定	サンプルループの洗浄時間延長
水分除去ユニット不具合によるテーリング	当該部品の交換
装置のメンテナンス不足	定期点検の実施

※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。

VOC分析における留意点

・雰囲気からの汚染に注意

検体や標準溶液を扱う試験室の空気を介した汚染に注意。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。

幹線道路近辺等では外気とともに室内に流入した排ガス成分（ベンゼン、トルエン、キシレン等）の汚染の可能性も。

汚染された場所からVOC作業場所への空気の流れに注意。作業者の身体や衣服が汚染している場合もあるので、溶媒を使用する作業者とVOC作業者を分ける。

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。使用前に加熱して汚染を除去（バイアル等）。加熱できない計量器具類は使用前にきれいな溶媒（メタノール）でリンスしてから使用する。

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が出て行ってしまふ。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。冷却することも効果的。

一度分取してヘッドスペースができた状態の検体瓶で試料を保存していると濃度低下が起こる。この状態で保存した検体では再検査しても、本来の分析結果を得ることは困難。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、再検査が可能となる。

VOC分析における留意点

・HS法の方が値が低くなりがち

○検体の測定用バイアルへの移しかえは

PT法では
検体容器→PTバイアル
の1アクション。

HS法では
検体容器→計量器具→HSバイアル
の2アクション。

HS法の方がバイアルに入れるまでの間に揮散の危険性大。

○検量線用標準液の作り方は

HS法ではバイアル中で精製水に標準溶液を添加し、密封。

PT法ではメスフラスコで精製水に標準溶液を添加後、PTバイアルに
分注。

PT法の方が揮散の危険性大（→検量線の傾きが小さくなる）

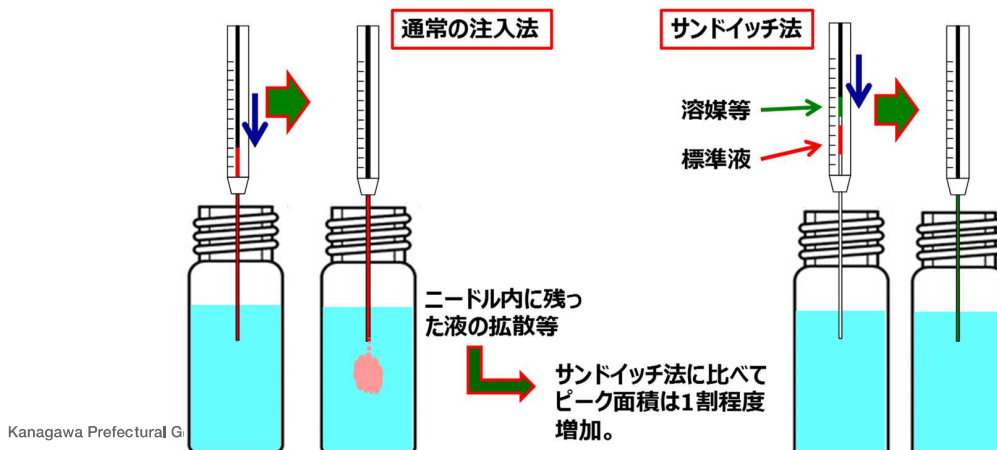
以上2点の相乗効果でPTの測定値は高く、HSの測定値は低くなりがち。

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ピーク面積は15%程度減少する場合も。

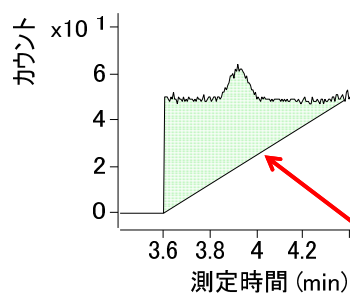
HS法では特に添加する標準液量が少ないので（精製水10mLあたり2 μ L）、マイクロシリンジの扱いに注意。



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？

以前に比較して、検査機器類が高度化している。日々、適切なメンテナンスが行われていないと機器は正しい数値を出してくれない。「壊れたら修理/メンテをすればいい」では、壊れる前の段階で既に誤った検査結果を提出している可能性も。きちんと、日常点検・定期点検・保守を実施すること。ユーザーで対応できるメンテナンスの範囲も以前より少なく、メーカーに頼らざるを得ない場面も多い。**メンテナンス費をケチってはいけない！**

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？
告示法の変更に注意！
- 機関毎のノウハウを盛り込んだ実効性のあるSOPが作成されているか？
- 妥当性評価は実施されているか？
昨年度にガイドラインが改正されています！
- 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？



ご清聴ありがとうございました！