

H25 群馬県水道水質管理計画に基づく精度管理

- 結果報告書 -

1. 目的

本精度管理は、「群馬県水道水質管理計画」に基づき、水道試験機関における測定値の信頼性を確保し、自己の技術の客観的な認識及び全体的な技術の向上を図ることにより、水道水質の安全性に寄与することを目的に実施するものである。

平成 25 年度は、対象項目を「フッ素及びその化合物」(水道水質基準値：0.8 mg/L)、「硝酸態窒素および亜硝酸態窒素」(水道水質基準値：10 mg/L)として実施した。

2. 参加機関

今年度の参加機関は、水道事業者 7 機関、水道用水供給事業者 5 機関、水道法第 20 条に基づく登録検査機関 16 機関の、計 28 機関であった。

3. 配布試料

陰イオン混合標準液(フッ素イオン: 20 mg/L、硝酸イオン: 100 mg/L、亜硝酸イオン: 100 mg/L)を 20 倍希釈し、50 mL 容ポリビンに封入し配布試料とした。これを各参加機関において測定時に 10 倍希釈して分析することとしたため、各項目の設定濃度(10 倍希釈後)はフッ素及びその化合物: 0.100 mg/L、硝酸態窒素および亜硝酸態窒素: 0.265 mg/L (硝酸態窒素: 0.113 mg/L、亜硝酸態窒素: 0.152 mg/L)である。

4. 実施方法

試料の配布は、群馬県衛生環境研究所において平成 25 年 11 月 11 日に行った。また、希望する機関には、同日発送の宅配便(4 保存)で配布した。各参加機関は 5 回の試料測定を行い、測定結果並びに測定条件を衛生環境研究所あて報告することとした。

5. 測定結果について

5-1. 測定結果の集計

各機関の測定結果から、平均値、回収率^{注1)}、変動係数、Z スコア^{注2)}等を算出した。

硝酸態窒素および亜硝酸態窒素の分析については、合算値ではなく硝酸態窒素、亜硝酸態窒素をそれぞれ評価することとした。

注 1) 回収率：平均値 / 設定濃度 × 100

注 2) Z スコア： $Z = (x - \mu) /$

[x：個別のデータ、 μ ：母集団の平均値、 σ ：母集団の標準偏差]

なお、Z スコアによる評価の基準は、次のとおりとした。

- $|Z| \leq 2$: 測定結果は合格
- $2 < |Z| < 3$: 測定結果は疑わしい
- $|Z| \geq 3$: 測定結果は不合格

5-2. 各機関の Z スコアによる評価について

各機関の評価は、5 回の測定データの平均値を用いた。各機関の平均値を測定項目ごとに図 1 - 1 ~ 3、回収率及び変動係数を測定項目ごとに図 2 - 1 ~ 3 に示す。

< フッ素及びその化合物 >

各機関の測定結果は 0.092 ~ 0.122 mg/L で、平均値は 0.104 mg/L であった。各機関の設定濃度に対する回収率は 92 ~ 122 % で、平均値は 104 % であった。機関間の変動係数は 0 ~ 6.2 % と全て 10 % 以内であり、機関間の変動係数は 6.72 % であった。また、Z スコアから「合格 ($|Z| \leq 2$)」と評価された機関は 27 機関、「疑わしい ($2 < |Z| < 3$)」と評価された機関は 1 機関、「不合格 ($|Z| \geq 3$)」と評価された機関はなかった。

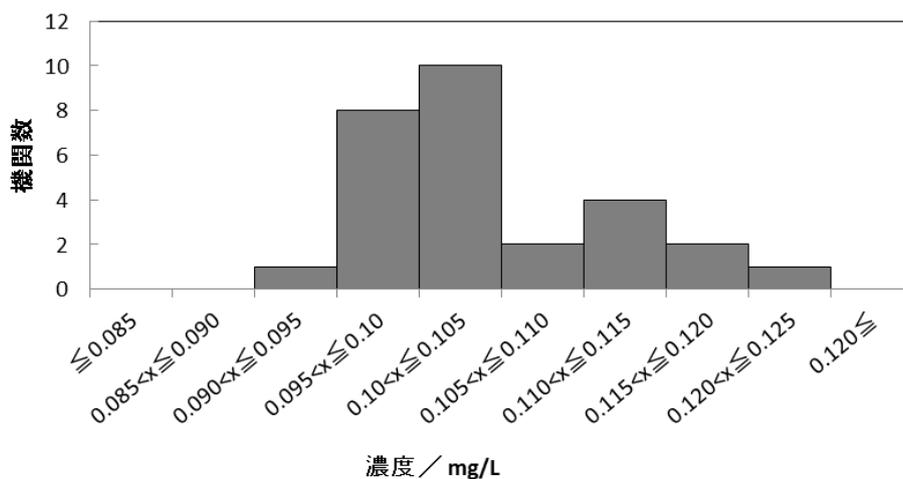


図 1 - 1 フッ素及びその化合物の測定結果の分布

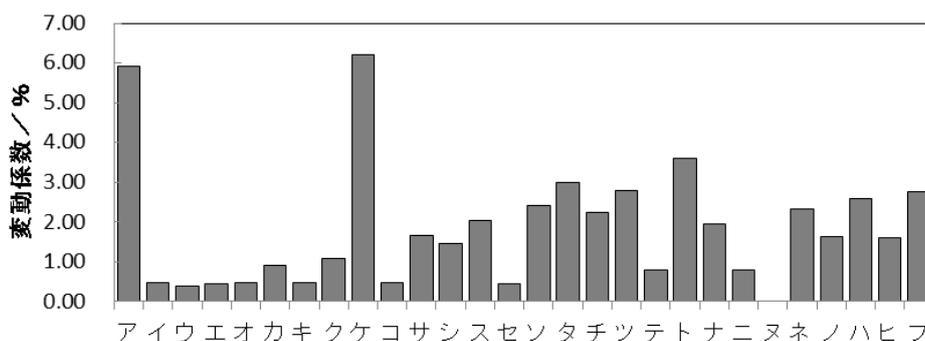
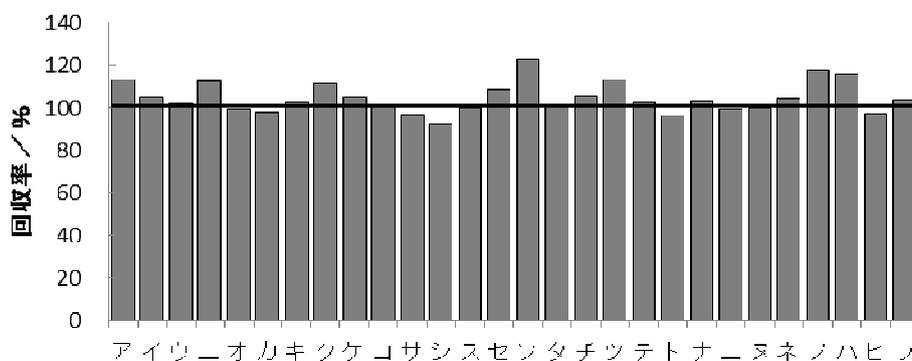


図 2 - 1 フッ素及びその化合物の回収率および変動係数

< 硝酸態窒素 >

各機関の測定結果は 0.102 ~ 0.135 mg/L で、平均値は 0.118 mg/L であった。各機関の設定濃度に対する回収率は 91 ~ 119 % で、平均値は 104 % であった。機関内変動係数は 0 ~ 3.5 % と全て 10 % 以内であり、機関間の変動係数は 5.28 % であった。また、Zスコアから「合格 ($|Z| \leq 2$)」と評価された機関は 25 機関、「疑わしい ($2 < |Z| < 3$)」と評価された機関は 3 機関、「不合格 ($|Z| \geq 3$)」と評価された機関はなかった。

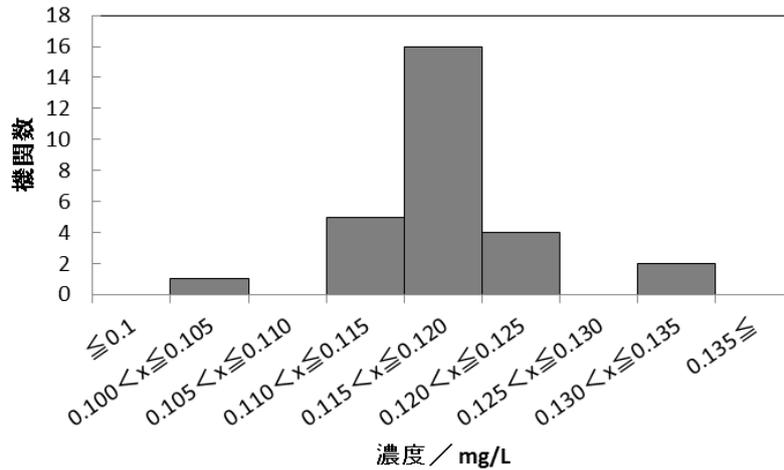


図 1 - 2 硝酸態窒素の測定結果の分布

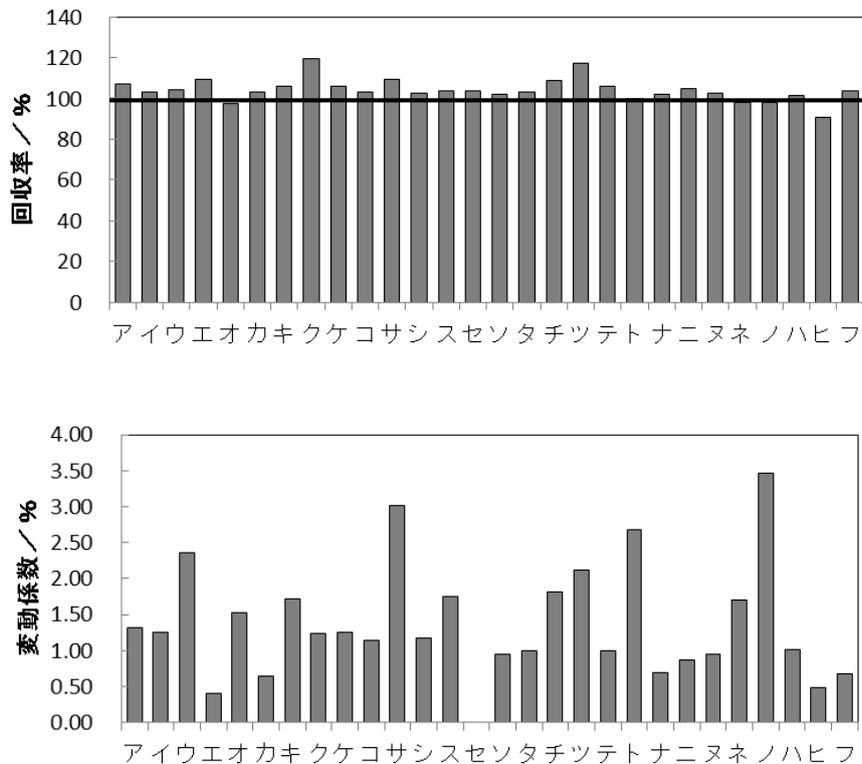


図 2 - 2 硝酸態窒素の回収率および変動係数

< 亜硝酸態窒素 >

各機関の測定結果は 0.145 ~ 0.183 mg/L で、平均値は 0.157 mg/L であった。各機関の設定濃度に対する回収率は 95 ~ 121 % で、平均値は 103 % であった。機関内変動係数は 0 ~ 2.9 % と全て 10 % 以内であり、機関間の変動係数は 5.16 % であった。また、Zスコアから「合格 ($|Z| \leq 2$)」と評価された機関は 26 機関、「疑わしい ($2 < |Z| < 3$)」と評価された機関は 1 機関、「不合格 ($|Z| \geq 3$)」と評価された機関は 1 機関だった。

< 設定濃度から外れた原因 >

亜硝酸態窒素の項目の測定結果が不合格となった機関については、測定結果が設定濃度よりも高くなっていた。直接的な原因については、クロマトグラム上で、直前に溶出される塩化物イオンとの分離が不十分であったため、正確な定量が行えなかったことによるものと考えられる。この検査機関では精度管理の結果を受けて、改善のための方策を検討したが、改善が見られなかったことから、分析機器メーカーに確認したところ、機器本来の性能が発揮されていないことが判明し、詳細な機器の点検を実施した。その結果、当該分析機器の納入時から、検出器への配管接続が規定どおりに接続されていないことが判明した。

< 改善対応 >

検査機関において、上記の分析機器の不具合について修繕を実施し、標準液の測定を実施したところ、高分離で測定が行えることを確認した。また、今回の直接の原因は、分析機器の不具合であったが、測定担当者が測定結果の異常に気づけなかったということも原因の一つであることから、標準作業手順書の内容に、正常な結果が得られていることを確認する方法を追加することとした。

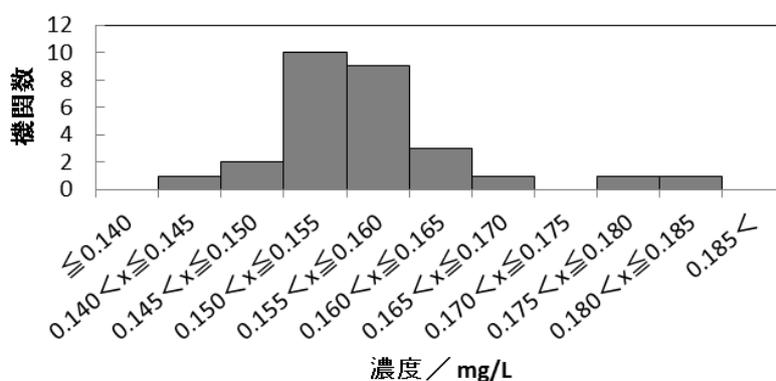


図 1 - 3 亜硝酸態窒素の測定結果の分布

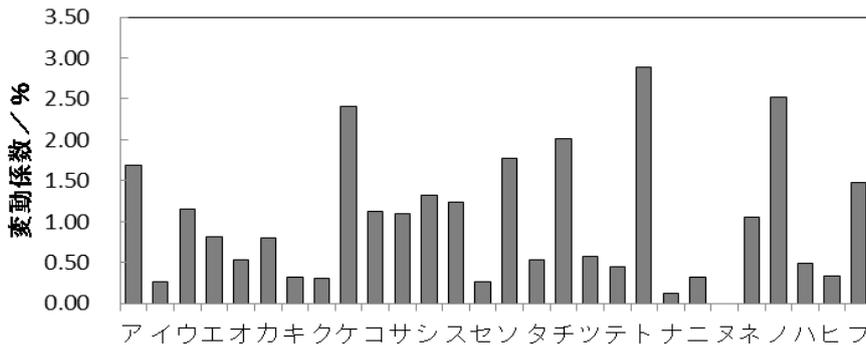
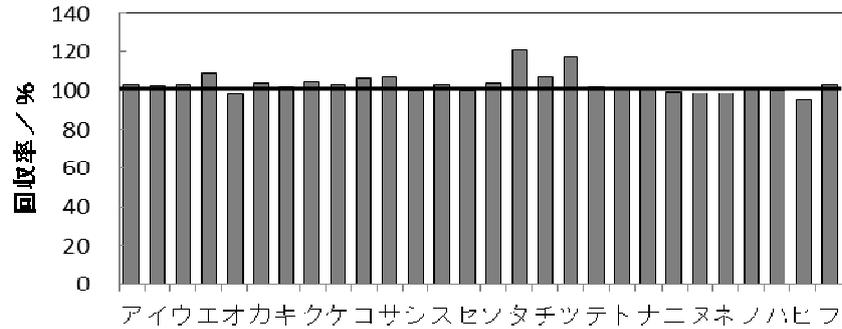


図 2 - 3 亜硝酸態窒素の回収率および変動係数

6. 分析

6-1. 分析経験

分析担当者の経験は、2～174ヶ月と幅広く、中央値は19ヶ月、平均値は約34ヶ月であった。また、分析のべ検体数も、70～68,000検体と幅広く、中央値は1,000検体、平均値は約7,300検体であった。

6-2. 検量線

参加機関の多くが、4, 5点程度の点数を使った検量線を作成しており、適切な検量線が作成されていた。また、検量線の直線性 (r^2) について、すべての機関で0.999程度は確保されていた。

6-3. 分析日

分析開始日は、配布後1日以内が17機関、2～3日後が5機関、その他が4機関であった。なお、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(平成15年厚生労働省告示第261号)においては、試料は採取後速やかに試験し、速やかに試験できない場合は冷暗所に保存し72時間以内に試験することとしている。

7. まとめ

「フッ素及びその化合物」、「硝酸態窒素および亜硝酸態窒素」の項目について精度管理試験を実施した。「硝酸態窒素および亜硝酸態窒素」の評価は、合算値ではなく硝酸態窒素、亜硝酸態窒素の分析値をそれぞれ評価することとした。設定濃度に対する回収率はフッ素で93～111%、硝酸態窒素で91～119%、亜硝酸態窒素で95～121%であった。機関内および機関間の変動係数は全て10%以内であり、分析値のばらつきは小さかった。フッ素及びその化合物・硝酸性窒素についてZスコアから、「不合格」となった機関はなかったが、亜硝酸態窒素の分析について、「不合格」となった機関があった。

なお、測定結果が不合格となった検査機関については、分析機器の修理等の改善対応を行ったところ、良好な検査結果が得られる要になったことを確認している。

本精度管理の結果について、水道水質の安全性をより高めるため、今後の業務の見直し等にお役立てください。

< 補足：個別結果表 >

フッ素													
機関名	分析 開始日	分析 終了日	測定法	測定結果 mg/L					平均値 mg/L	回収率 %	Zスコア	標準偏差	変動係数 %
ア	11/15	11/15	IC法	0.118	0.121	0.115	0.106	0.104	0.113	113	1.19	0.007	5.9
イ	11/15	11/16	IC法	0.104	0.105	0.104	0.105	0.105	0.105	105	0.02	0.000	0.5
ウ	11/12	11/12	IC法	0.102	0.102	0.101	0.102	0.102	0.102	102	-0.38	0.000	0.4
エ	11/14	11/14	IC法	0.112	0.112	0.112	0.113	0.113	0.112	112	1.13	0.000	0.4
オ	11/18	11/19	IC法	0.100	0.099	0.100	0.099	0.100	0.099	99	-0.72	0.000	0.5
カ	11/12	11/12	IC法	0.096	0.099	0.097	0.098	0.098	0.098	98	-0.98	0.001	0.9
キ	11/12	11/12	IC法	0.102	0.102	0.102	0.103	0.103	0.102	102	-0.30	0.000	0.5
ク	11/12	11/12	IC法	0.113	0.110	0.112	0.110	0.112	0.111	111	0.99	0.001	1.1
ケ	12/4	12/4	IC法	0.099	0.103	0.111	0.096	0.113	0.105	105	0.01	0.006	6.2
コ	11/11	11/12	IC法	0.102	0.101	0.102	0.101	0.102	0.102	102	-0.41	0.000	0.5
サ	11/26	11/27	IC法	0.098	0.096	0.098	0.094	0.098	0.097	97	-1.09	0.002	1.7
シ	11/11	11/11	IC法	0.091	0.094	0.092	0.094	0.091	0.092	92	-1.72	0.001	1.5
ス	11/11	11/12	IC法	0.100	0.102	0.102	0.097	0.098	0.100	100	-0.67	0.002	2.0
セ	11/12	11/19	IC法	0.108	0.109	0.109	0.108	0.109	0.109	109	0.59	0.000	0.5
ソ	11/11	11/12	IC法	0.123	0.123	0.123	0.126	0.117	0.122	122	2.55	0.003	2.4
タ	11/14	11/15	IC法	0.099	0.102	0.106	0.103	0.097	0.101	101	-0.43	0.003	3.0
チ	11/18	11/20	IC法	0.102	0.104	0.104	0.106	0.109	0.105	105	0.07	0.002	2.3
ツ	11/12	11/13	IC法	0.111	0.108	0.115	0.112	0.117	0.113	113	1.16	0.003	2.8
テ	11/13	11/14	IC法	0.103	0.101	0.103	0.103	0.103	0.103	103	-0.27	0.001	0.8
ト	11/12	11/13	IC法	0.096	0.089	0.096	0.099	0.098	0.096	96	-1.25	0.003	3.6
ナ	11/12	11/21	IC法	0.102	0.102	0.107	0.102	0.102	0.103	103	-0.21	0.002	1.9
ニ	11/11	11/12	IC法	0.100	0.099	0.100	0.098	0.100	0.099	99	-0.72	0.001	0.8
ヌ	11/12	11/20	IC法	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	100	-0.64	0.000	0.0
ネ	11/11	11/12	IC法	0.102	0.108	0.104	0.101	0.106	0.104	104	-0.07	0.002	2.3
ノ	11/13	11/15	IC法	0.114	0.116	0.117	0.119	0.119	0.117	117	1.78	0.002	1.6
ハ	11/13	11/13	IC法	0.120	0.117	0.116	0.114	0.111	0.116	116	1.59	0.003	2.6
ヒ	11/12	11/19	IC法	0.100	0.096	0.097	0.096	0.096	0.097	97	-1.07	0.002	1.6
フ	11/12	11/12	IC法	0.098	0.105	0.106	0.103	0.105	0.103	103	-0.15	0.003	2.8

硝酸態窒素

機関名	測定法	測定結果					平均値 mg/L	回収率 %	Zスコア	標準偏差	変動係数 %
		0.123	0.123	0.120	0.119	0.121					
ア	IC法	0.123	0.123	0.120	0.119	0.121	0.121	107	0.56	0.002	1.3
イ	IC法	0.119	0.115	0.116	0.118	0.116	0.117	103	-0.14	0.001	1.3
ウ	IC法	0.123	0.116	0.117	0.115	0.118	0.118	104	0.02	0.003	2.4
エ	IC法	0.124	0.123	0.123	0.124	0.124	0.124	109	0.95	0.000	0.4
オ	IC法	0.112	0.107	0.110	0.110	0.111	0.110	97	-1.24	0.002	1.5
カ	IC法	0.118	0.117	0.116	0.117	0.116	0.117	103	-0.14	0.001	0.6
キ	IC法	0.121	0.123	0.118	0.118	0.118	0.120	106	0.31	0.002	1.7
ク	IC法	0.137	0.133	0.136	0.133	0.136	0.135	119	2.78	0.002	1.2
ケ	IC法	0.118	0.119	0.120	0.118	0.122	0.119	106	0.27	0.001	1.3
コ	IC法	0.116	0.116	0.117	0.114	0.118	0.116	103	-0.24	0.001	1.1
サ	IC法	0.125	0.126	0.128	0.119	0.119	0.123	109	0.92	0.004	3.0
シ	IC法	0.116	0.117	0.114	0.114	0.117	0.116	102	-0.34	0.001	1.2
ス	IC法	0.115	0.119	0.115	0.120	0.118	0.117	104	-0.05	0.002	1.8
セ	IC法	0.117	0.117	0.117	0.117	0.117	0.117	104	-0.11	0.000	0.0
ソ	IC法	0.116	0.116	0.115	0.113	0.115	0.115	102	-0.43	0.001	1.0
タ	IC法	0.118	0.115	0.117	0.116	0.118	0.117	103	-0.14	0.001	1.0
チ	IC法	0.121	0.121	0.121	0.125	0.126	0.123	109	0.82	0.002	1.8
ツ	IC法	0.138	0.132	0.132	0.130	0.131	0.133	117	2.40	0.003	2.1
テ	IC法	0.118	0.121	0.119	0.119	0.121	0.120	106	0.31	0.001	1.0
ト	IC法	0.116	0.113	0.107	0.112	0.114	0.112	99	-0.85	0.003	2.7
ナ	IC法	0.117	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	102	-0.37	0.001	0.7
ニ	IC法	0.118	0.117	0.119	0.120	0.118	0.118	105	0.11	0.001	0.9
ヌ	IC法	0.117	0.116	0.114	0.116	0.117	0.116	103	-0.27	0.001	0.9
ネ	IC法	0.110	0.113	0.113	0.108	0.111	0.111	98	-1.08	0.002	1.7
ノ	IC法	0.112	0.109	0.107	0.109	0.118	0.111	98	-1.08	0.004	3.5
ハ	IC法	0.114	0.114	0.114	0.117	0.115	0.115	102	-0.47	0.001	1.0
ヒ	IC法	0.103	0.102	0.102	0.103	0.102	0.102	91	-2.46	0.000	0.5
フ	IC法	0.118	0.116	0.118	0.117	0.118	0.117	104	-0.05	0.001	0.7

亜硝酸態窒素

機関名	測定法	測定結果					平均値 mg/L	回収率 %	Zスコア	標準偏差	変動係数 %
		0.152	0.155	0.159	0.159	0.156					
ア	IC法	0.152	0.155	0.159	0.159	0.156	0.156	103	-0.10	0.003	1.7
イ	IC法	0.155	0.155	0.155	0.156	0.155	0.155	102	-0.22	0.000	0.3
ウ	IC法	0.153	0.155	0.157	0.157	0.158	0.156	103	-0.12	0.002	1.1
エ	IC法	0.164	0.167	0.164	0.167	0.166	0.166	109	1.06	0.001	0.8
オ	IC法	0.148	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150	98	-0.91	0.001	0.5
カ	IC法	0.156	0.159	0.156	0.156	0.158	0.157	103	0.00	0.001	0.8
キ	IC法	0.155	0.155	0.154	0.155	0.154	0.155	102	-0.30	0.000	0.3
ク	IC法	0.159	0.158	0.158	0.159	0.158	0.158	104	0.17	0.000	0.3
ケ	IC法	0.150	0.160	0.155	0.160	0.158	0.157	103	-0.05	0.004	2.4
コ	IC法	0.160	0.160	0.164	0.164	0.163	0.162	107	0.64	0.002	1.1
サ	IC法	0.162	0.160	0.164	0.165	0.164	0.163	107	0.74	0.002	1.1
シ	IC法	0.153	0.152	0.149	0.151	0.155	0.152	100	-0.62	0.002	1.3
ス	IC法	0.159	0.154	0.156	0.159	0.156	0.157	103	-0.02	0.002	1.2
セ	IC法	0.152	0.152	0.151	0.152	0.152	0.152	100	-0.64	0.000	0.3
ソ	IC法	0.154	0.160	0.154	0.159	0.160	0.157	104	0.05	0.003	1.8
タ	IC法	0.184	0.184	0.182	0.182	0.184	0.183	121	3.24	0.001	0.5
チ	IC法	0.159	0.160	0.161	0.164	0.168	0.162	107	0.67	0.003	2.0
ツ	IC法	0.178	0.181	0.179	0.180	0.179	0.179	118	2.77	0.001	0.6
テ	IC法	0.153	0.154	0.155	0.154	0.155	0.154	102	-0.33	0.001	0.4
ト	IC法	0.152	0.147	0.157	0.150	0.159	0.153	101	-0.49	0.004	2.9
ナ	IC法	0.153	0.154	0.154	0.154	0.153	0.154	101	-0.43	0.000	0.1
ニ	IC法	0.150	0.151	0.151	0.150	0.151	0.151	99	-0.79	0.000	0.3
ヌ	IC法	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150	99	-0.86	0.000	0.0
ネ	IC法	0.148	0.150	0.150	0.152	0.152	0.150	99	-0.81	0.002	1.0
ノ	IC法	0.153	0.153	0.150	0.149	0.160	0.153	101	-0.49	0.004	2.5
ハ	IC法	0.152	0.152	0.151	0.153	0.153	0.152	100	-0.59	0.001	0.5
ヒ	IC法	0.145	0.144	0.144	0.145	0.145	0.145	95	-1.53	0.000	0.3
フ	IC法	0.154	0.159	0.156	0.155	0.160	0.157	103	-0.02	0.002	1.5