

H26 年度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、水道事業者及び登録検査機関における水質検査の正確さや検査結果の信頼性を確保することを目的に、複数の検査機関が同一の共通試料を測定し、その結果を基に、個人差、品質管理、誤差要因などの解析を行うために「群馬県水道水質管理計画」に基づいて実施するものである。

2. 調査の概要

(1) 調査の方法

調査に関しては水道法において基準値・公定法が定められている項目から過去の実施状況・結果などを加味しながら数項目を選定し、調査を行うこととしている。

(2) 調査の経過

・試料及び関係文書の送付	平成 26 年 11 月 10 日
・参加機関による分析実施	平成 26 年 11 月～12 月
・分析結果の回収	平成 26 年 12 月 5 日
・分析結果の整理・集計・解析	平成 26 年 12 月～平成 27 年 1 月
・調査結果報告会	平成 27 年 1 月 22 日

3. 分析概要

(1) 分析項目

過去に本精度管理で不合格機関が出ているカドミウム及びその化合物（以下「カドミウム」という。）と精度管理未実施のアルミニウム及びその化合物（以下「アルミニウム」という。）を実施項目とした。

(2) 対象試料

1) 試料の調整

配布試料の調製及び容器への分注は関東化学株式会社が行った。

初めにカドミウム標準液（関東化学株式会社 Cat.No. 07994-1B）の 200 倍希釈液（以下「カドミウム溶液」という。）を調製した。次いで、このカドミウム溶液、アルミニウム標準液（関東化学株式会社 Cat.No. 01783-2B）、硝酸（関東化学株式会社 Cat.No. 28163-00）から溶液中濃度がカドミウム 0.006 mg/L、アルミニウム 1.0 mg/L、硝酸 0.1 mol/L となるように量りとり、超純水に混合し、配付試料を調製した。

2) 容器間の均一性

配布試料中から無作為に 4 個の試料を抜き取り、各試料を 1%硝酸水で 10 倍希釈したものを分析した。4 試料の平均値はカドミウム 0.000596 mg/L、アルミニウム 0.103 mg/L であり、変動係数はカドミウム 1.1%、アルミニウム 0.9%であった。（表 1）この変動係数は同一試料の 5 回の併行測定による変動係数と同程度であり（カドミウム 1.9%、アルミニウム 2.0%*）、本精度管理を実施する上で配付試料の均一性には問題ないことが確認された。

*これらの数値は本精度管理試料について当所で分析を行った時の結果であり、全ての測定機器にあてはまるものではない。

表 1 容器間の均一性

測定項目	容器別測定値(mg/L)				平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
	1	2	3	4			
カドミウム	0.000593	0.000606	0.000593	0.000593	0.000596	0.000006	1.1
アルミニウム	0.102	0.103	0.104	0.103	0.103	0.001	0.9

3) 試料の安定性

均一性を確認した試料を「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)」(以下「告示法」という。)に基づいて保管し、試料配布から 8 日、16 日目に再度分析を行うことにより、試料の安定性に関する確認を行った。(1 日目の分析結果は「2) 容器間の均一性」における試験の容器別測定値 1 を用いた。) 平均値はカドミウム 0.000602 mg/L、アルミニウム 0.102 mg/L であり、変動係数はそれぞれ 1.3、2.4%であった。(表 2)

表 2 配付試料保存期間中の経時変化

測定項目	保存期間別測定値(mg/L)			平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
	1日	8日	16日			
カドミウム	0.000593	0.000604	0.000608	0.000602	0.000008	1.3
アルミニウム	0.102	0.105	0.101	0.102	0.002	2.4

(3) 分析条件・回数

分析は配付試料を 10 倍希釈後、日常の当該項目分析担当者が通常と同様の分析条件で 5 回の併行測定を行うこととした。

4. 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 4 機関、水道法第 20 条に基づく登録検査機関 18 機関の計 29 機関であった。(水道用水供給事業者 2 機関はアルミニウムの分析のみ参加)

5. 結果の集計

(1) カドミウム

各機関の 5 回の併行測定の平均値 (以下「分析結果」という。) を図 1、変動係数を図 2、Z スコアの分布を図 3 に示す。各機関の分析結果は 0.000543~0.000657 mg/L であり、中央値 0.000601 mg/L、平均値 0.000603 mg/L であった。設定濃度に対する各機関の回収率は 90.6~109.5%、平均 100.4%であった。機関内変動係数は 0~3.4%であり、全て 10%以内であった。機関間の変動係数は 4.8%であった。

Z スコアについては、「合格 ($|Z| \leq 2$)」26 機関、「疑わしい ($2 < |Z| < 3$)」1 機関であった。

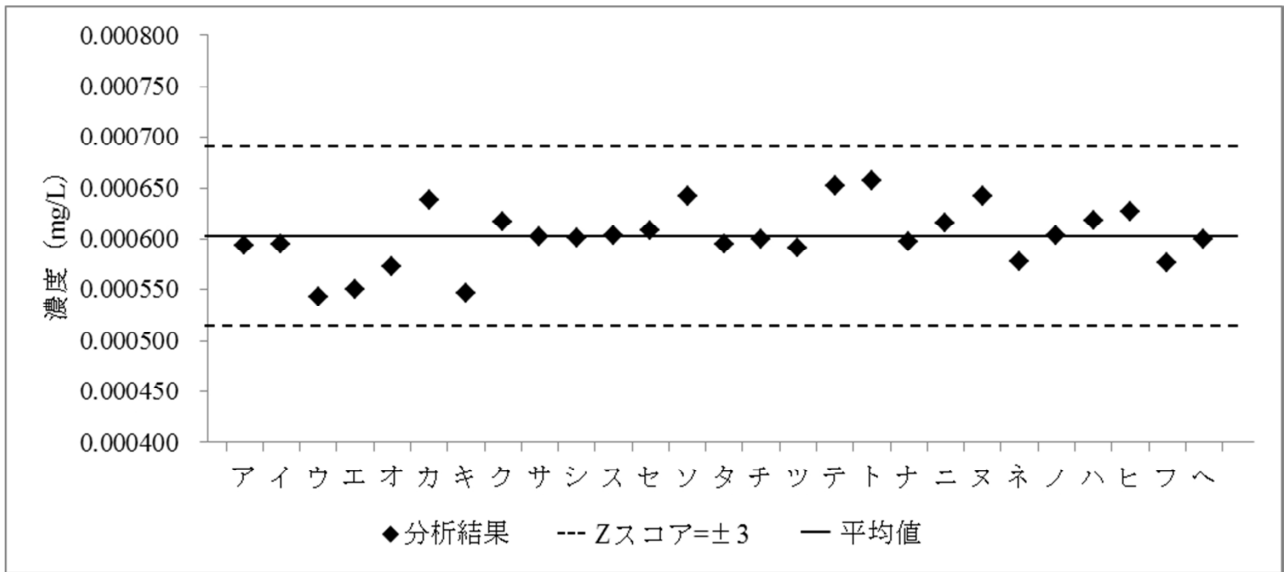


図 1. 各検査機関の分析結果 (カドミウム)

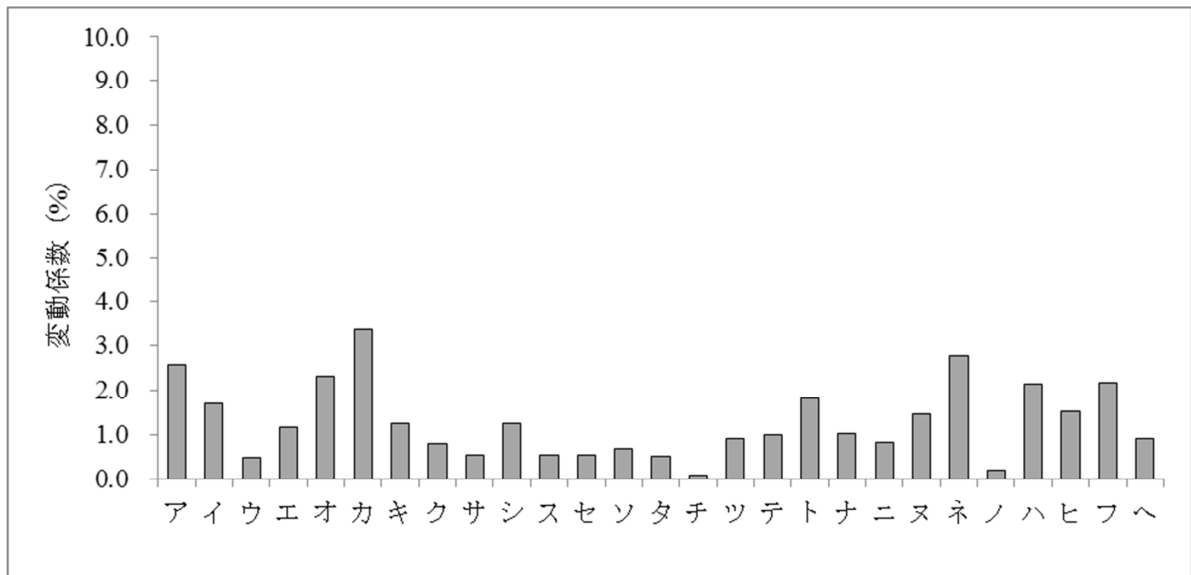


図 2. 各検査機関の変動係数 (カドミウム)

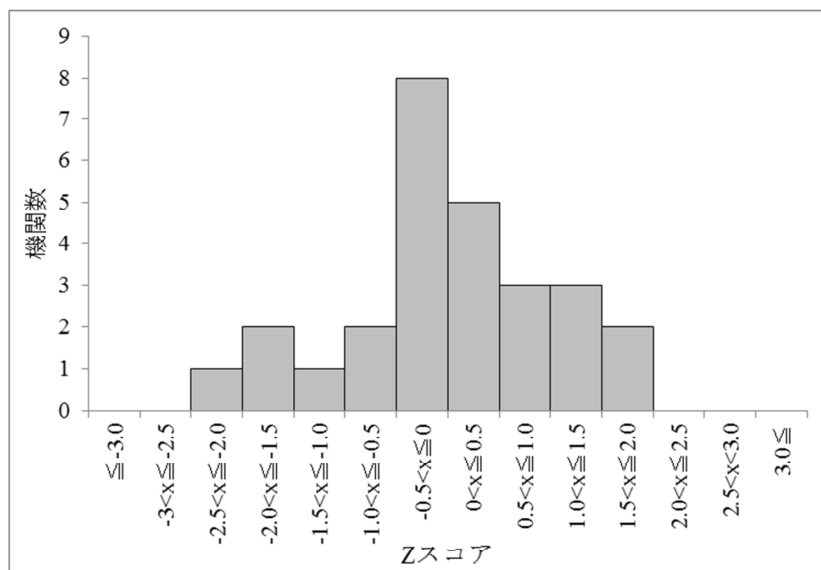


図 3. 検査機関における Z スコアの度数分布 (カドミウム)

(2) アルミニウム

各機関の分析結果を図4、変動係数を図5、Zスコアの分布を図6に示す。各機関の分析結果は報告値が0.0865 mg/L～0.105 mg/Lであり、中央値0.101 mg/L、平均値0.100 mg/Lであった。設定濃度に対する各機関の回収率は86.5～104.9%、平均99.8%であった。機関内変動係数は0～4.3%であり、全て10%以内であった。機関間の変動係数は4.4%であった。

Zスコアについては、「合格 ($|Z| \leq 2$)」28機関、「不合格 ($|Z| \geq 3$)」1機関であった。

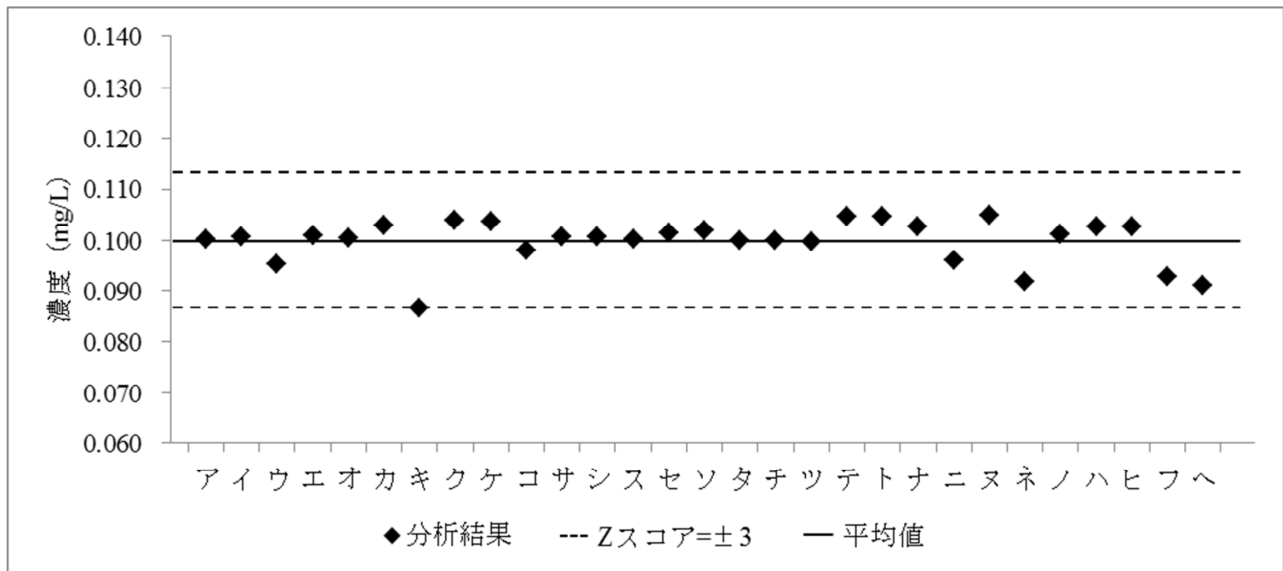


図4. 各検査機関の分析結果 (アルミニウム)

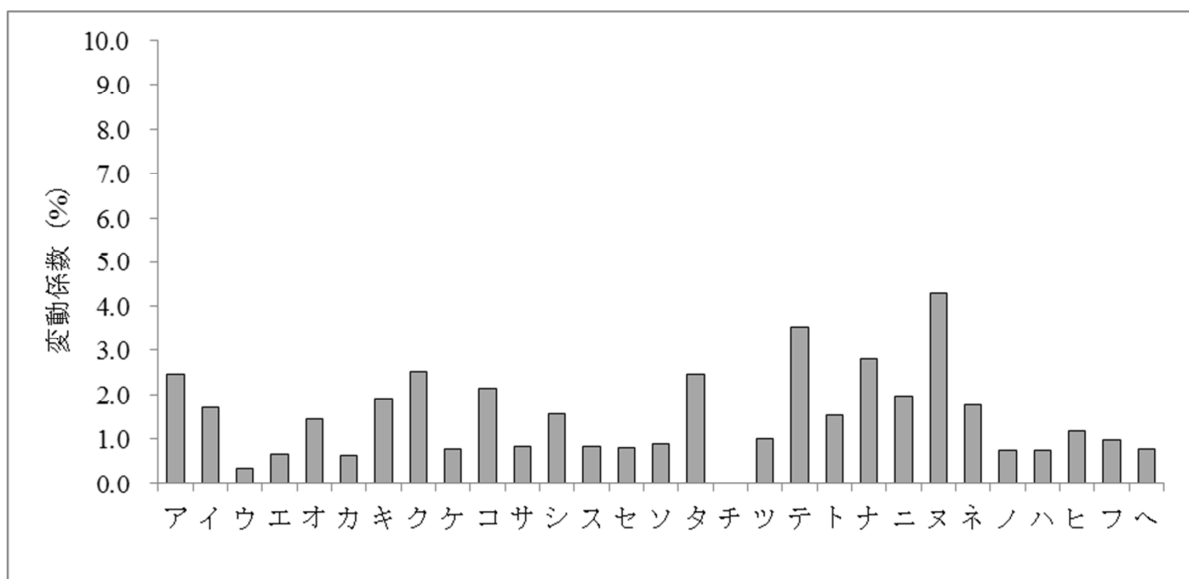


図5. 各検査機関の変動係数 (アルミニウム)

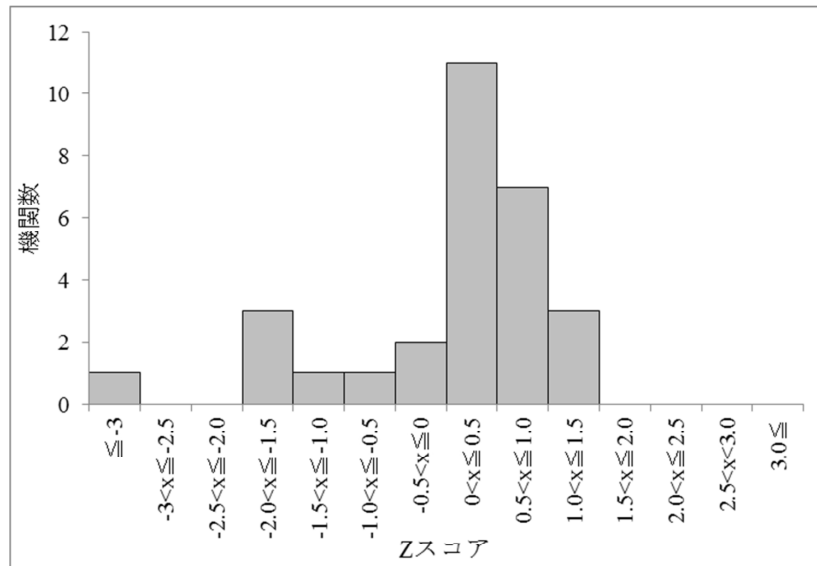


図 6. 検査機関における Z スコアの度数分布 (アルミニウム)

6. 統一試料の測定結果に問題があった機関に対する調査結果

アルミニウムの分析結果が Z スコアで不合格と判定された機関に対して、その原因と改善策について回答を求めたところ、以下のとおりであった。

原因	改善策
試料の希釈操作	<ul style="list-style-type: none"> 試料等の希釈を行う際は、段階的に希釈操作を行う。 希釈操作のために様々な容量のメスフラスコ、マイクロピペット等の器具を備えておく。
マイクロピペットによる分取量の誤差	<ul style="list-style-type: none"> 器具の取扱いや保管を適切に行い、古いものは計画的に買い換える。 内部精度管理等を実施する際に器具のクロスチェックを行う等して器具の精度を確認する。

7. 分析

(1)分析経験

分析担当者の分析経験は、6～203 ヶ月と幅広く、中央値は 31 ヶ月、平均値は約 51 ヶ月であった。また、分析のべ検体数も、70～50000 検体と大きな差があり、中央値は 1200 検体、平均値は約 4800 検体であった。

(2)測定機器

複数の機関でカドミウムとアルミニウムの測定に別々の測定機器を使用していた。

カドミウムについてはフレームレス原子吸光光度法が 4 機関、誘導結合プラズマ発光分光分析法が 2 機関、誘導結合プラズマ質量分析法が 21 機関であった。

アルミニウムについてはフレームレス原子吸光光度法が 4 機関、誘導結合プラズマ発光分光分析法が 5 機関、誘導結合プラズマ質量分析法が 20 機関であった。

(3)検量線

検量線の最高濃度はカドミウムについて 0.00045～0.04mg/L と検査機関間で大きな差が見られた。アルミニウムは最高濃度を 0.04mg/L 程度に設定している機関が多かった。

検量線の点数については、カドミウム、アルミニウムとも5点用意して分析を実施している機関が半数近くを占めていた。また多くの機関で検量線の相関係数 (r^2) が一次関数で0.999程度確保されている検量線が作成されていた。

(4) 分析日

分析開始日は、配布後7日以内が24機関、14日以内が2機関、その他が3機関であった。なお、告示法においては、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2週間以内に試験することとしている。

8. まとめ

カドミウム及びアルミニウムについて精度管理を実施したところ、設定濃度に対する回収率はカドミウムが90.6~109.5%、平均100.4%、アルミニウムが86.5~104.9%、平均99.8%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。

Zスコアについて、カドミウムは「合格」となった機関26機関、「疑わしい」となった機関1機関であった。アルミニウムは「合格」となった機関28機関、「不合格」は1機関であった。

<個別結果表>

機関名	分析開始日	カドミウム						アルミニウム					
		分析機器	平均値 mg/L	回収率 %	Zスコア	標準偏差	変動係数 %	分析機器	平均値 mg/L	回収率 %	Zスコア	標準偏差	変動係数 %
ア	11月13日	ICP-MS	0.000593	98.9	-0.32	0.000015	2.6	ICP-MS	0.100	100.1	0.09	0.0025	2.4
イ	11月14日	ICP-MS	0.000595	99.2	-0.25	0.000010	1.7	ICP-MS	0.101	100.8	0.24	0.0017	1.7
ウ	11月14日	ICP-MS	0.000543	90.6	-2.03	0.000003	0.5	ICP-MS	0.0952	95.2	-1.03	0.0003	0.3
エ	11月10日	ICP-MS	0.000550	91.6	-1.81	0.000006	1.2	ICP-MS	0.101	101.0	0.28	0.0007	0.7
オ	11月11日	ICP-AES	0.000573	95.5	-1.01	0.000013	2.3	ICP-AES	0.100	100.5	0.16	0.0015	1.5
カ	11月10日	フレイムレス 原子吸光	0.000638	106.3	1.21	0.000022	3.4	フレイムレス 原子吸光	0.103	103.0	0.74	0.0006	0.6
キ	11月11日	フレイムレス 原子吸光	0.000547	91.1	-1.92	0.000007	1.3	フレイムレス 原子吸光	0.0865	86.5	-3.02	0.0017	1.9
ク	11月10日	ICP-MS	0.000618	102.9	0.51	0.000005	0.8	ICP-MS	0.104	104.0	0.97	0.0026	2.5
ケ	11月10日							フレイムレス 原子吸光	0.104	103.6	0.87	0.0008	0.8
コ	12月1日		未	実	施			フレイムレス 原子吸光	0.0981	98.1	-0.39	0.0021	2.1
サ	11月12日	ICP-MS	0.000603	100.5	0.01	0.000003	0.5	ICP-MS	0.101	100.7	0.22	0.0008	0.8
シ	11月14日	ICP-MS	0.000601	100.2	-0.05	0.000008	1.3	ICP-MS	0.101	100.7	0.20	0.0016	1.6
ス	11月13日	ICP-MS	0.000604	100.6	0.04	0.000003	0.5	ICP-MS	0.100	100.2	0.09	0.0008	0.8
セ	11月12日	ICP-MS	0.000609	101.5	0.22	0.000003	0.5	ICP-MS	0.101	101.4	0.37	0.0008	0.8
ソ	11月14日	ICP-MS	0.000642	107.0	1.36	0.000004	0.7	ICP-MS	0.102	102.0	0.51	0.0009	0.9
タ	11月25日	ICP-MS	0.000595	99.2	-0.25	0.000003	0.5	ICP-MS	0.100	100.1	0.08	0.0025	2.5
チ	11月14日	ICP-MS	0.000600	100.1	-0.08	0.000000	0.1	ICP-MS	0.100	100.0	0.05	0.0000	0.0
ツ	11月17日	ICP-MS	0.000591	98.5	-0.40	0.000005	0.9	ICP-MS	0.0997	99.7	-0.01	0.0010	1.0
テ	11月13日	フレイムレス 原子吸光	0.000652	108.7	1.69	0.000006	1.0	ICP-AES	0.105	104.8	1.14	0.0037	3.5
ト	11月13日	フレイムレス 原子吸光	0.000657	109.5	1.87	0.000012	1.8	ICP-AES	0.105	104.6	1.10	0.0016	1.6
ナ	11月12日	ICP-MS	0.000598	99.7	-0.16	0.000006	1.0	ICP-MS	0.103	102.7	0.68	0.0029	2.8
ニ	11月26日	ICP-MS	0.000616	102.6	0.45	0.000005	0.8	ICP-AES	0.0961	96.1	-0.83	0.0019	2.0
ヌ	11月17日	ICP-MS	0.000642	107.0	1.34	0.000010	1.5	ICP-MS	0.105	104.9	1.18	0.0045	4.3
ネ	11月10日	ICP-AES	0.000578	96.3	-0.84	0.000016	2.8	ICP-AES	0.0917	91.7	-1.83	0.0016	1.8
ノ	11月13日	ICP-MS	0.000603	100.5	0.02	0.000001	0.2	ICP-MS	0.101	101.2	0.33	0.0007	0.7
ハ	11月14日	ICP-MS	0.000618	103.0	0.53	0.000013	2.2	ICP-MS	0.103	102.8	0.69	0.0007	0.7
ヒ	11月13日	ICP-MS	0.000628	104.6	0.86	0.000010	1.5	ICP-MS	0.103	102.6	0.65	0.0012	1.2
フ	11月11日	ICP-MS	0.000577	96.1	-0.88	0.000012	2.2	ICP-MS	0.0929	92.9	-1.56	0.0009	1.0
ヘ	11月12日	ICP-MS	0.000600	99.9	-0.10	0.000006	0.9	ICP-MS	0.0911	91.1	-1.97	0.0007	0.8