

H27 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 27 年 12 月 15 日
・ 参加機関による分析実施	平成 27 年 12 月～平成 28 年 1 月
・ 分析結果の回収	平成 28 年 1 月 19 日
・ 分析結果の整理・集計・解析	平成 28 年 1 月～2 月
・ 調査結果報告会	平成 28 年 2 月 17 日

3. 分析概要

(1) 分析項目

精度管理未実施のカルシウム、マグネシウム等（硬度）を実施項目とした。

(2) 配布試料の調整

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。

カルシウム標準液（関東化学株式会社 Cat.No. 07998-3B）、マグネシウム標準液（関東化学株式会社 Cat.No. 25840-3B）から溶液中濃度が下記のとおりに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。

- ①（高濃度） カルシウム：50.0 mg/L、マグネシウム：50.0 mg/L （硬度：331 mg/L）
- ②（低濃度） カルシウム：2.0 mg/L、マグネシウム：3.0 mg/L （硬度：17.3 mg/L）

(3) 分析条件・回数

分析は配付試料を任意の倍率に希釈後、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。なお、②低濃度については配布試料量の都合上、滴定法での分析が難しいため、機器分析を用いる機関のみを対象とした。

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 2 機関、水道法第 20 条に基づく登録検査機関 18 機関の計 27 機関であった。（うち 1 機関は 2 種類の分析方法で実施）

5. 結果の集計

(1) 高濃度

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に示した。各機関の分析結果は305～349 mg/Lであり、中央値332 mg/L、平均値331 mg/Lであった。設定濃度に対する回収率は92.5～105.8%、平均100.3%であった。機関内変動係数は0～2.9%であり、全て10%以内であった。

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、「不合格 $|Z| \geq 3$ 」1機関であった。

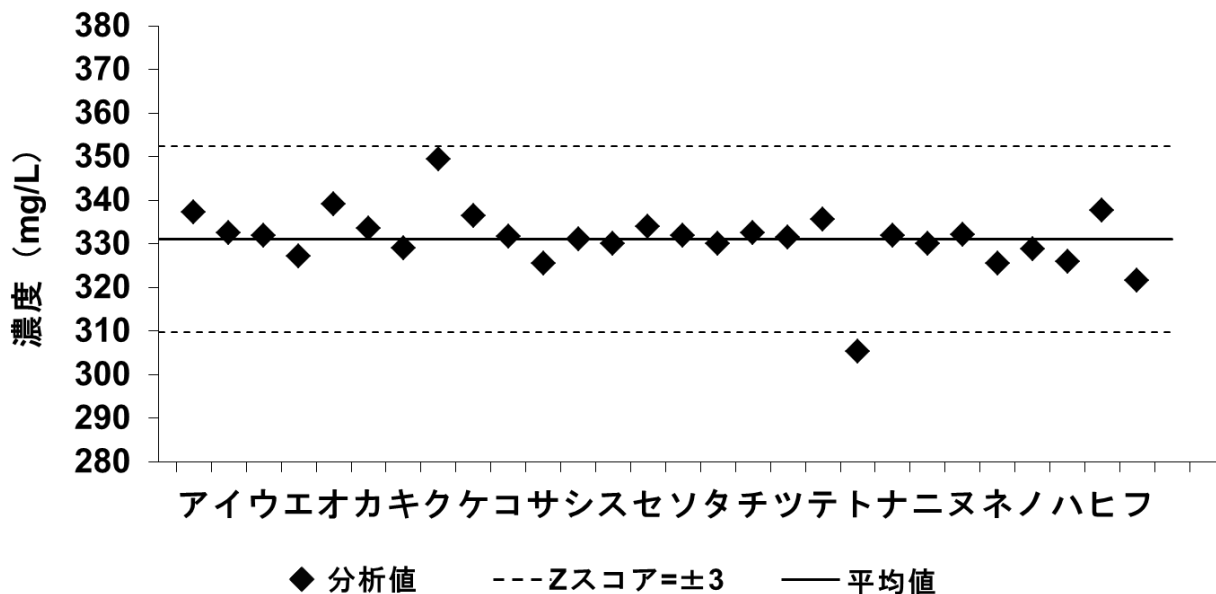


図1. 各検査機関の分析結果（高濃度）

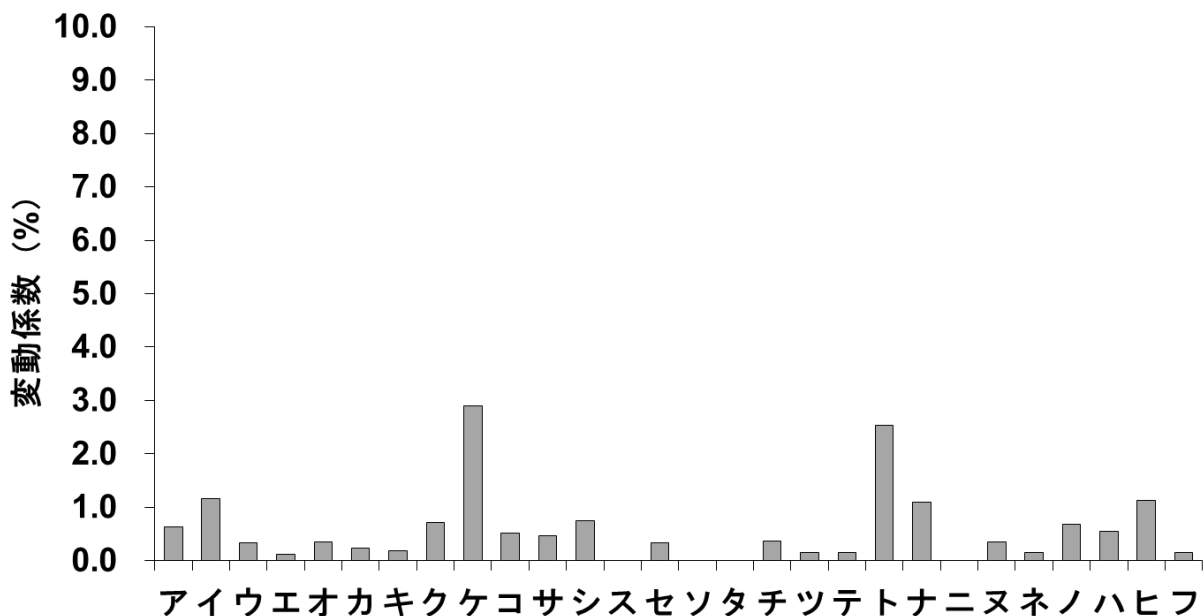


図2. 各検査機関の変動係数（高濃度）

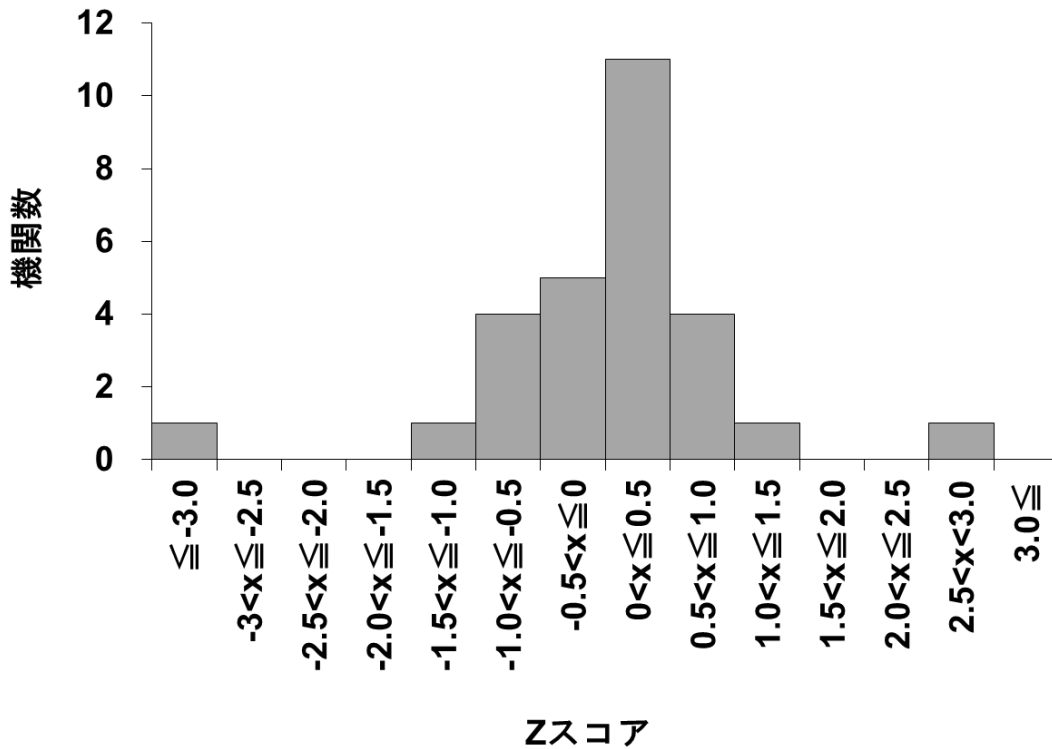


図3. 検査機関におけるZスコアの度数分布（高濃度）

(2) 低濃度

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15.6~18.3 mg/Lであり、中央値17.4 mg/L、平均値17.4 mg/Lであった。設定濃度に対する回収率は90.0~105.6%、平均100.2%であった。機関内変動係数は0~3.2%であり、全て10%以内であった。

Zスコアについては、「合格 ($|Z| \leq 2$)」18機関、「不合格 ($|Z| \geq 3$)」1機関であった。

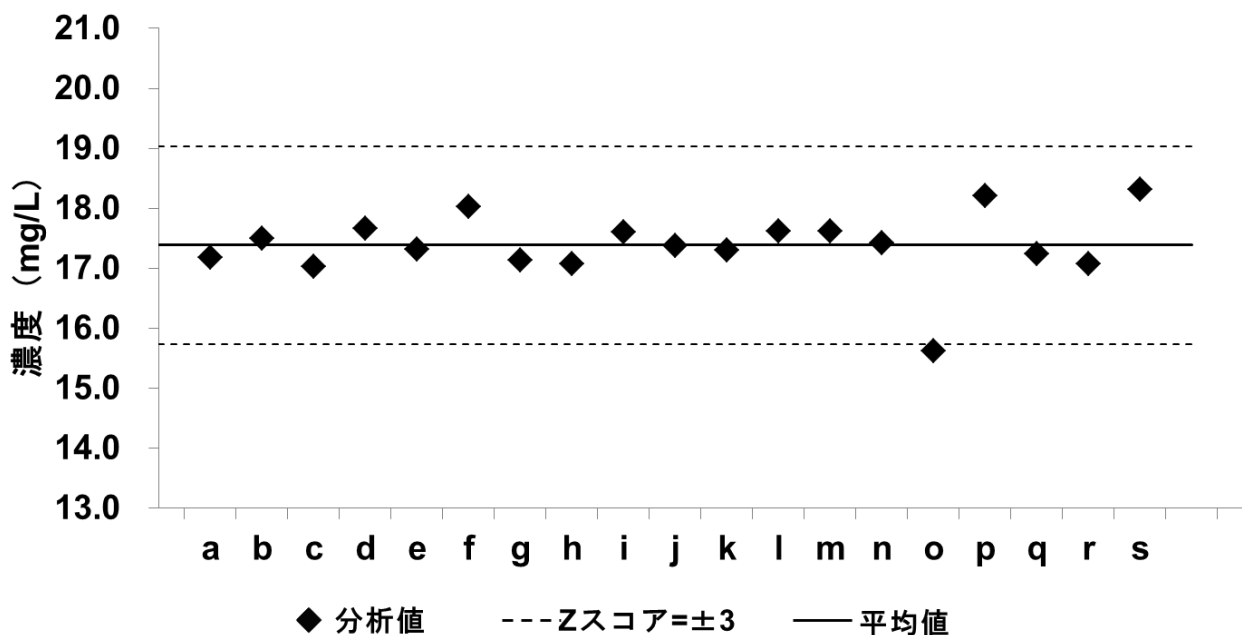


図4. 各検査機関の分析結果（低濃度）

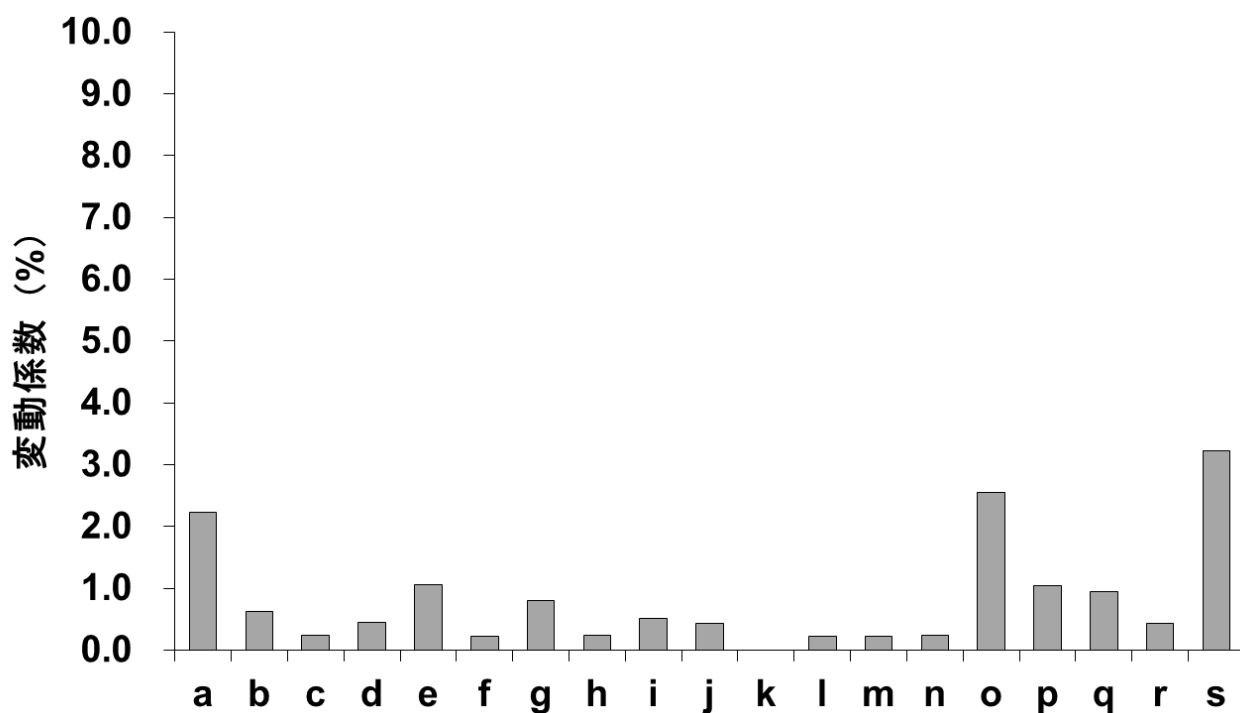


図 5. 各検査機関の変動係数（低濃度）

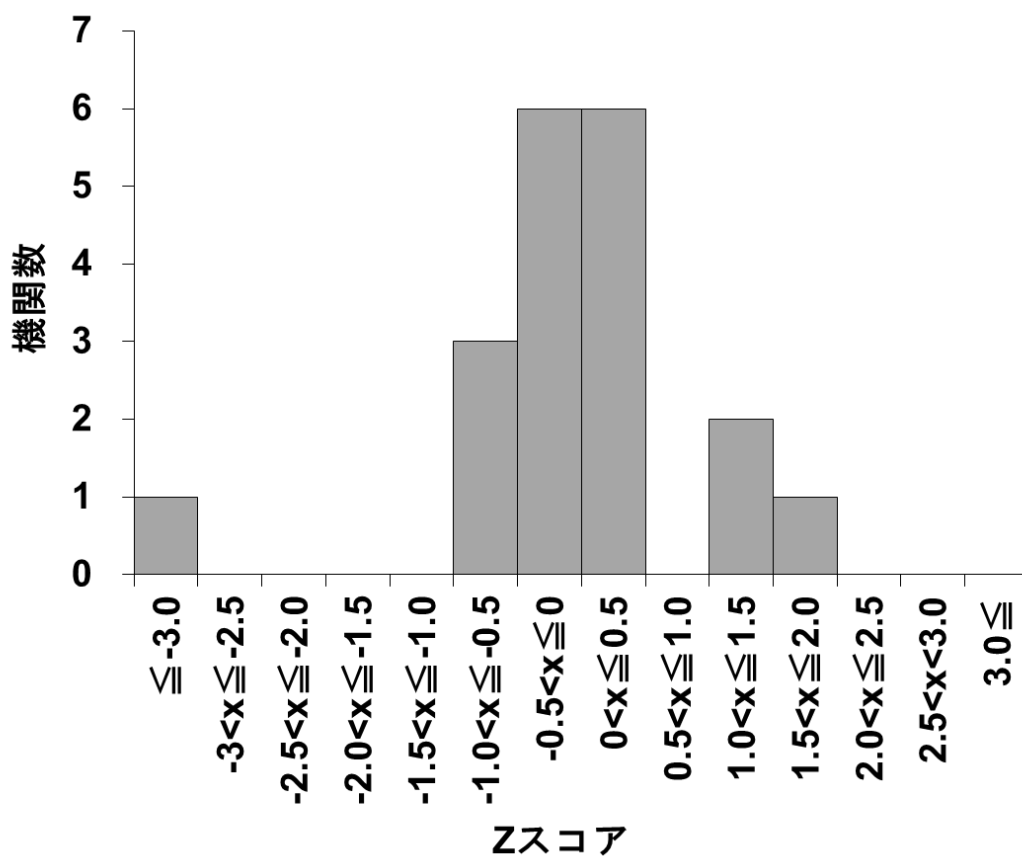


図 6. 検査機関における Zスコアの度数分布（低濃度）

6. 分析

(1)分析経験

分析担当者の分析経験は、6～248ヶ月と幅広く、中央値は33ヶ月、平均値は約45ヶ月であった。また、分析のべ検体数も、32～20,000検体と大きな差があり、中央値は950検体、平均値は約2400検体であった。

(2)測定方法

測定方法は、滴定法による分析9機関、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）4機関、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）6機関、イオンクロマトグラフ法9機関と機関ごとに様々だった。測定方法の違いによる分析結果への影響を調べるために検定を行った結果、高濃度、低濃度ともに分散比に一部有意差が見られるが、平均値に有意差は見られなかったため、測定方法による分析結果への影響はほとんどないといえる（表1,2）。なお、平均値についてはt検定、分散比についてはf検定によって行った。

表1 測定方法の違いによる分析結果への影響（高濃度）

測定方法	機関数	平均値 [mg/L]	標準偏差	変動係数	検定結果	
					平均値	分散比
滴定法	9	332.1	7.9	2.4		
ICP-AES	4	331.7	4.1	1.2		
ICP-MS	6	331.3	4.1	1.2		←
イオンクロマトグラフ法	9	329.6	9.7	2.9		←
全体	28	331.1	7.1	2.2		

※矢印は互いに有意差があることを示す。

表2 測定方法の違いによる分析結果への影響（低濃度）

測定方法	機関数	平均値 [mg/L]	標準偏差	変動係数	検定結果	
					平均値	分散比
ICP-AES	4	17.4	0.22	1.3		←
ICP-MS	6	17.6	0.54	3.1		←
イオンクロマトグラフ法	9	17.3	0.68	3.9		←
全体	19	17.4	0.55	3.2		

※矢印は互いに有意差があることを示す。

(3)分析日

分析開始日は、配布後1日以内が11機関、2～3日後が6機関、4日後～2週間以内が7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、滴定法およびイオンクロマトグラフ法については72時間以内、ICP-MSおよびICP-AESについては2週間以内に試験することとしている。

7. まとめ

カルシウム、マグネシウム等（硬度）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①（高濃度）については92.5～105.8%、平均100.1%、②（低濃度）については90.0～105.6%、平均100.2%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、①（高濃度）については「合格」となった機関 26 機関、「疑わしい」となった機関 1 機関、「不合格」となった機関 1 機関であった。②（低濃度）は「合格」となった機関 18 機関、「不合格」は 1 機関であった。なお、本年度はばらつきが非常に少なく、Z 検定において「不合格」となった機関においても回収率は±10%の範囲に収まっていたため、精度が確保できなかったとは断定できない。

<個別結果表>

①（高濃度）

機関名	分析開始日	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	1月5日	滴定	337	102.2	0.88	2.15	0.6
イ	12月22日	ICP-MS	333	100.7	0.21	3.88	1.2
ウ	1月8日	イオンクロ	332	100.6	0.13	1.10	0.3
エ	12月15日	イオンクロ	327	99.1	-0.55	0.40	0.1
オ	12月15日	イオンクロ	339	102.7	1.14	1.17	0.3
カ	12月17日	ICP-AES	334	101.0	0.35	0.80	0.2
キ	12月15日	滴定	329	99.6	-0.29	0.63	0.2
ク	12月16日	滴定	349	105.8	2.57	2.50	0.7
ケ	12月15日	イオンクロ	336	101.9	0.74	9.77	2.9
コ	1月6日	イオンクロ	332	100.5	0.10	1.72	0.5
サ	12月18日	ICP-MS	326	98.6	-0.77	1.50	0.5
シ	12月17日	ICP-MS	331	100.3	0.02	2.48	0.7
ス	12月21日	滴定	330	99.9	-0.15	0.00	0.0
セ	12月16日	滴定	334	101.2	0.41	1.10	0.3
ソ	12月19日	イオンクロ	332	100.6	0.13	0.00	0.0
タ	12月17日	イオンクロ	330	99.9	-0.15	0.00	0.0
チ	12月18日	イオンクロ	333	100.7	0.21	1.20	0.4
ツ	12月16日	ICP-AES	332	100.4	0.07	0.49	0.1
テ	1月8日	ICP-AES	336	101.6	0.63	0.49	0.1
ト	12月17日	イオンクロ	305	92.5	-3.60	7.76	2.5
ナ	12月26日	ICP-MS	332	100.6	0.13	3.63	1.1
ニ	12月25日	滴定	330	99.9	-0.15	0.00	0.0
ヌ	12月16日	滴定	332	100.6	0.16	1.17	0.4
ネ	12月16日	滴定	326	98.6	-0.77	0.49	0.2
ノ	12月16日	ICP-MS	329	99.6	-0.32	2.23	0.7
ハ	12月25日	ICP-AES	326	98.7	-0.71	1.79	0.5
ヒ	12月25日	ICP-MS	338	102.3	0.94	3.82	1.1
フ	12月15日	滴定	322	97.4	-1.33	0.49	0.2

②（低濃度）

機関名	分析 開始日	分析機器	平均値 mg/L	回収率 %	Zスコア	標準偏差	変動係数 %
a	12月22日	ICP-MS	17.2	99.0	-0.37	0.38	2.2
b	1月8日	イオンクロ	17.5	100.9	0.21	0.11	0.6
c	12月15日	イオンクロ	17.0	98.1	-0.66	0.04	0.2
d	12月15日	イオンクロ	17.7	101.8	0.50	0.08	0.5
e	12月17日	ICP-AES	17.3	99.8	-0.12	0.18	1.1
f	12月15日	イオンクロ	18.0	103.9	1.15	0.04	0.2
g	1月6日	イオンクロ	17.1	98.8	-0.45	0.14	0.8
h	12月18日	ICP-MS	17.1	98.5	-0.55	0.04	0.2
i	12月17日	ICP-MS	17.6	101.5	0.39	0.09	0.5
j	12月19日	イオンクロ	17.4	100.2	-0.01	0.07	0.4
k	12月17日	イオンクロ	17.3	99.7	-0.15	0.00	0.0
l	12月18日	イオンクロ	17.6	101.6	0.43	0.04	0.2
m	12月16日	ICP-AES	17.6	101.6	0.43	0.04	0.2
n	1月8日	ICP-AES	17.4	100.4	0.06	0.04	0.2
o	12月17日	イオンクロ	15.6	90.0	-3.21	0.40	2.5
p	12月26日	ICP-MS	18.2	104.9	1.48	0.19	1.0
q	12月16日	ICP-MS	17.2	99.4	-0.26	0.16	0.9
r	12月25日	ICP-AES	17.1	98.5	-0.55	0.07	0.4
s	12月25日	ICP-MS	18.3	105.6	1.70	0.59	3.2