

5. その他

5. 1 水質試験所における精度管理調査の実施について

1. 目的

測定精度を確保するためには、技術的な要因を整備(作業手順の文書化、精密度の高い分析装置の導入、検査施設の改良等)することで、常に正確な測定結果が得られる仕組みを構築することが重要である。加えて、良好な測定精度を常時確保し続けていくために信頼性保証の仕組みが必要である。このようなことから、本市水質試験所では、平成 17 年 12 月に水道 GLP(Good Laboratory Practice = 優良試験所規範)の認定を取得し、品質管理システムに則った水質管理を行っている。

平成 15 年 4 月の厚生科学審議会答申及び同年 7 月の水道法改正により、水道法第 20 条第 3 項に規定する水質検査を受託できる機関が厚生労働大臣による登録制となり、水質検査の信頼性確保のための措置が法令上義務付けられた。このため、厚生労働省では、水道法第 20 条第 3 項に規定する登録水質検査機関、水道事業者等が設置する水質検査機関、及び地方公共団体の衛生研究所又は保健所等に対し、外部精度管理調査として「水道水質検査精度管理のための統一試料調査」を実施している。

また、水道 GLP に基づき定期的に行う内部精度管理調査は、検査の過程で発生する誤差の要因を解析し、それを取り除くことが目的であると同時に、測定法に潜在している誤差要因を見つけ出すことも期待できる。

2. 実施内容

水道 GLP を認定取得した平成 17 年度以降は、水質基準項目に関する検査法ごとの測定精度について、年度ごとに計画を策定して調査にあたっている。年度計画は、本市独自で実施する内部精度管理調査の他、大阪府や厚生労働省がそれぞれ統一試料を用いて行う外部精度管理調査を加えたもので、平成 30 年度においては、内部、外部調査に合わせて 13 の検査法を調査対象とし、検査担当者(27 人)全員が参加(延べ 43 人)し、1 人当たり概ね 1.6 回の参加回数であった。

3. 実施結果

全ての精度管理調査において、試料の 5 回測定における平均濃度、相対標準偏差、設定濃度に対する誤差率を評価した。平成 30 年度の精度管理調査の具体的な実施内容及び実施結果については、表-1 のとおりである。

内部精度管理調査で実施した 10 の検査法では、全ての評価項目が許容範囲内であり、良好であった。

厚生労働省による「水道水質検査精度管理のための統一試料調査」の結果は、無機物に参加した 411 機関(登録水道検査機関 211, 水道事業者等 164, 衛生研究所等 36)の測定結果を統計処理することで求められる、鉛及びその化合物の z スコアは -0.37 であった。また、有機物に参加した 411 機関(登録水道検査機関 214, 水道事業者等 164, 衛生研究所等 33)の測定結果を統計処理することで求められる、クロロホルムの z スコアは -0.63、プロモジクロロメタンの z スコアは 1.01 であり、いずれも統一試料の測定精度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として、第 1 群に評価された。

大阪府水道水質検査外部精度管理結果については、参加 27 機関による 27 検査値により算出された鉄及びその化合物の z スコアは -0.41 であり、水質検査における測定精度が「許容範囲」で保持されていると評価された。参加 21 機関による 21 検査値により算出されたテトラクロロエチレンの z スコアは 2.79、「真値」に対する誤差率は 22.3%、トリクロロエチレンの z スコアは 5.06、「真値」に対する誤差率は 21.0%であり、トリクロロエチレンは、 z スコア、誤差率ともに許容範囲を超えたため、「外れ値」となった。

分析データを検証したところ、内部標準物質として用いた 4-ブromofluorobenzene のピーク面積値が、検量線濃度の増加とともに増加する傾向が認められた。この原因として、分析装置の流路に存在する“活性点”に内部標準物質が吸着しており、標準試料濃度の増加に伴い、共存する物質との競合で内部標準物質の吸着量が少なくなり、相対的に増感することが考えられた。このため検量線の傾きは小さくなり、また、検量線試料は 25 物質の揮発性有機化合物を含むが、精度管理試料は調査対象の 2 物質のみで調製されているため、内部標準のピーク面積値は検量線試料より少なく、定量値は高く補正されることにより誤差率が高くなったものと判断した。もう一つの内部標準物質であるフルオロベンゼンも同様の傾向があったが、4-ブromofluorobenzene よりも影響は少なかった。対策として、内部標準物質をフルオロベンゼンに変更し、添加濃度を増加した。また、試料の吸着を低減するため、GC-MS の注入口温度を 150℃から 200℃に変更した。

変更した条件にて、大阪府外部精度管理のフォローアップ試験を受けたところ、大阪健康安全基盤研究所の測定値に対して、テトラクロロエチレンの誤差率 -2.3%、トリクロロエチレンの誤差率 1.5% の良好な結果となった。

表-1 実施内容及び実施結果

実施月	検査方法	項目	設定濃度	相対標準偏差(%)	誤差率(%)	参加人数
H30.5	滴定法	カルシウム・マグネシウム等(硬度)	30mg/L	0.2 ~ 1.7	-4.7 ~ -1.5	13
H30.5	誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法	鉛及びその化合物(厚生労働省外部精度管理調査)	4 µg/L	1.6	-1.5	1
H30.5	パージ&トラップ GC-MS による一斉分析法	クロロホルム(厚生労働省外部精度管理調査)	28.5 µg/L	0.8	-4.2	1
		プロモジクロロメタン(厚生労働省外部精度管理調査)	19.3 µg/L	1.0	7.8	1
H30.7	イオンクロマトグラフ法	塩素酸	0.03mg/L	0.2 ~ 1.1	-9.5 ~ 1.1	4
		亜硝酸態窒素	0.01mg/L	0.3 ~ 2.3	-8.5 ~ 2.3	4
H30.8	全有機炭素計測定法	有機物(全有機炭素(TOC)の量)	0.9mg/L	0.6 ~ 1.5	-1.2 ~ 9.5	4
H30.9	誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法	鉄及びその化合物(大阪府外部精度管理調査)	0.205mg/L	0.5	0.1	1
H30.9	パージ&トラップ GC-MS による一斉分析法	テトラクロロエチレン(大阪府外部精度管理調査)	8.21 µg/L	2.0	22.3	1
		トリクロロエチレン(大阪府外部精度管理調査)	6.93 µg/L	2.0	21.0	1
H30.10	ポストカラム-イオンクロマトグラフ法	臭素酸	0.008mg/L	1.0 ~ 2.1	-8.0 ~ 3.8	4
H30.11	イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光度法	シアン化物イオン	2 µg/L	2.0 ~ 2.6	5.0 ~ 10.0	2
H30.12	固相抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法	フェノール	0.4 µg/L	1.4 ~ 2.5	4.6 ~ 6.3	2
		2-クロロフェノール	0.4 µg/L	1.2 ~ 1.7	3.2 ~ 5.9	2
		4-クロロフェノール	0.4 µg/L	1.5 ~ 1.9	1.1 ~ 6.0	2
		2,4-ジクロロフェノール	0.4 µg/L	0.9 ~ 1.8	2.0 ~ 9.5	2
		2,6-ジクロロフェノール	0.4 µg/L	0.6 ~ 1.6	1.4 ~ 6.7	2
		2,4,6-トリクロロフェノール	0.4 µg/L	1.5 ~ 1.6	1.5 ~ 6.1	2
H31.1	パージ&トラップ GC-MS による一斉分析法	四塩化炭素	1.5 µg/L	1.9 ~ 2.7	-2.7 ~ -0.7	2
		1,4-ジオキサン	1.5 µg/L	2.5 ~ 5.3	6.8 ~ 8.0	2
		シス-1,2-ジクロロエチレン	1.5 µg/L	1.1 ~ 1.6	-4.8 ~ 0.8	2
		トランス-1,2-ジクロロエチレン	1.5 µg/L	1.5 ~ 2.2	-9.5 ~ -3.9	2
		ジクロロメタン	1.5 µg/L	1.1 ~ 1.8	-2.7 ~ 1.2	2
		テトラクロロエチレン	1.5 µg/L	2.0 ~ 3.0	-5.3 ~ -2.9	2
		トリクロロエチレン	1.5 µg/L	1.9 ~ 2.3	-4.5 ~ -2.6	2
		ベンゼン	1.5 µg/L	1.1 ~ 2.1	-6.9 ~ -0.2	2
		クロロホルム	1.5 µg/L	0.5 ~ 1.7	-2.9 ~ 3.3	2
		ジプロモクロロメタン	1.5 µg/L	0.8 ~ 1.2	2.3 ~ 5.2	2
		プロモジクロロメタン	1.5 µg/L	1.1 ~ 1.2	3.6 ~ 5.3	2
		プロモホルム	1.5 µg/L	1.2 ~ 1.5	2.7 ~ 9.6	2
H31.2	誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法	カドミウム及びその化合物	0.3 µg/L	1.1 ~ 1.1	-3.7 ~ 0.2	2
		セレン及びその化合物	1 µg/L	2.5 ~ 3.4	-1.7 ~ -0.6	2
		鉛及びその化合物	1 µg/L	1.0 ~ 1.1	-6.2 ~ 1.2	2
		ヒ素及びその化合物	1 µg/L	0.9 ~ 1.0	-1.0 ~ 0.0	2
		六価クロム化合物	5 µg/L	0.6 ~ 0.8	-2.0 ~ 1.4	2
		ホウ素及びその化合物	10 µg/L	0.8 ~ 2.6	-1.4 ~ -0.3	2
		亜鉛及びその化合物	10 µg/L	0.8 ~ 1.4	-3.8 ~ 0.7	2
		アルミニウム及びその化合物	10 µg/L	0.5 ~ 1.1	0.6 ~ 5.4	2
		鉄及びその化合物	30 µg/L	0.3 ~ 0.7	-3.3 ~ 0.7	2
		銅及びその化合物	10 µg/L	0.6 ~ 0.7	-4.0 ~ -0.0	2
		マンガン及びその化合物	5 µg/L	0.5 ~ 0.8	-0.8 ~ -0.6	2
		ナトリウム及びその化合物	0.5mg/L	0.7 ~ 0.8	-2.8 ~ 3.7	2
H31.3	イオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法	フッ素及びその化合物	0.1mg/L	1.1 ~ 3.2	1.1 ~ 6.4	3
		塩化物イオン	5mg/L	0.1 ~ 2.5	-2.8 ~ -1.6	3
		硝酸態窒素	1mg/L	0.2 ~ 2.8	-2.1 ~ -0.7	3

(担当：平林)