

平成 29 年度神奈川県外部精度管理調査結果

平成 30 年 2 月 28 日

神奈川県外部精度管理調査委員会委員長

【概要】

神奈川県外部精度管理調査委員会が定めた「平成 29 年度神奈川県外部精度管理調査実施計画」に基づき実施された平成 29 年度神奈川県外部精度管理調査結果の概要は次のとおりである。

○調査項目

無機物：ヒ素及びその化合物

有機物：1,4-ジオキサン

○調査参加機関

調査実施数 33 機関

実施機関総数	項目別機関数	
	無機物	有機物
33	33	31

○調査結果

(1)判定結果

参加した検査機関から報告された検査結果について、次の4項目により評価を行い、該当するものを「検査精度が良好でない」として判定した。

評価項目①: 棄却検定対象外(検査結果が出せなかったもの等)となったもの等
評価項目②: Grubbs 棄却検定により棄却されたもの
評価項目③: 検査機関内変動係数が 10%(無機物)又は 20%(有機物)を超えたもの
評価項目④: 検査機関内平均値の z スコアの絶対値が 3 以上、かつ中央値との誤差率が 10%(無機物)又は 20%(有機物)を超えたもの

		評価項目①	評価項目②	評価項目③	評価項目④
無機物	ヒ素及びその化合物	(該当なし)	1 機関	(該当なし)	2 機関
有機物	1,4-ジオキサン	(該当なし)	(該当なし)	(該当なし)	(該当なし)

目 次

1. 実施方法	
1-1 試料濃度について	3
1-2 試料の調製	3
1-3 標準物質	4
1-4 試料の配布	4
1-5 データ解析及び機関評価方法	4
2. 試料の安定性(試料の品質保証)について	
2-1 ヒ素及びその化合物	6
2-2 1,4-ジオキサン	6
3. 結果及び考察	
3-1 ヒ素及びその化合物	7
3-2 1,4-ジオキサン	11
4. 検査精度が良好でないとされた機関における原因と対応	16
5. まとめ	17

1. 実施方法

神奈川県保健福祉局生活衛生部生活衛生課長通知「平成 29 年度神奈川県外部精度管理調査の実施について」において示された平成 29 年度神奈川県外部精度管理調査実施計画により実施した。調査対象項目はヒ素及びその化合物(以下、ヒ素)、1,4-ジオキサンの 2 項目で、次の観点から選定した。

- ①前回実施してから期間があいている項目
- ②健康に関する項目
- ③神奈川県の水道や地下水水質で実際に問題になる可能性のある項目

1-1 試料濃度について

ヒ素は基準値(0.01mg/L)の 50%程度(有機ヒ素及び無機ヒ素を含有)の、1,4-ジオキサンは基準値(0.05mg/L)の 15%程度の濃度域における測定精度をみることを目的に試料の調製を行った。

1-2 試料の調製

① ヒ素試料の調製

平成 29 年 9 月 22 日(金)、以下のように試料を調製した。

神奈川県衛生研究所 VOC 試料調製室の水道水を試料の希釈水とした。

ジフェニルアルシン酸標準品(和光純薬工業、Lot No.DSQ1258)を超純水に溶解し、100mg/L ジフェニルアルシン酸標準液(ヒ素としての濃度が 28.58mg/L)を調製した。

ジフェニルアルシン酸標準液、ヒ素標準原液(関東化学、Lot No.810H9527、値付け結果 1005mg/L、保証期間 2018 年 10 月末)、及びバリウム標準原液(和光純薬工業、Lot No.TWP1975、値付け結果 996mg/L、保証期間 2019 年 3 月)を超純水で希釈し、ヒ素としての濃度が 4.858mg/L(うちジフェニルアルシン酸のヒ素としての濃度は 2.858mg/L)、バリウムの濃度が 10mg/L となる混合溶液を調製した。

5L メスフラスコに希釈水 4.8L 程度を採取し、硝酸(関東化学、電子工業用 EL) 50mL 添加後、前述の混合溶液 5mL をホールピペットで添加した。水道水を用いてメスアップし、混合後、45L のポリエチレン容器に入れた。この操作を 8 回繰り返し、十分に混合し合計 40L の試料を調製した。この試料を 1000mL ポリエチレン容器に分注し配布用試料とした。

ヒ素の添加濃度は 0.004858mg/L(うちジフェニルアルシン酸のヒ素としての濃度は 0.002858mg/L)で、使用した水道水中濃度は 0.000178mg/L であった。設定濃度はヒ素として 0.005036mg/L であった。

バリウムは 2 価イオンを生じると $m/z=68.7$ で、内部標準として用いられるガリウムの 69 の質量数

に妨害を与える。告示法では、ガリウムの測定質量数は 71 とされているが、69 の方がレスポンスが高いため誤って 69 を選択すると結果に影響する可能性がある。告示に従った検査をしているかのチェックの一つとしてバリウムを添加した。

② 1,4-ジオキサン試料の調製

平成 29 年 9 月 22 日(金)、以下のように試料を調製した。

浄水器を通した神奈川県衛生研究所 VOC 試料調製室の水道水を試料の希釈水とした。

1,4-ジオキサン標準原液(1000mg/L メタノール溶液、和光純薬、Lot.No. DSP1941、使用期限 2018 年 2 月末)をホールピペットで 2mL 採取し、100mL メスフラスコを用いてメタノールで希釈して 20mg/L 1,4-ジオキサン標準液を調製した。

5L メスフラスコに希釈水 4.8L 程度を採取し、20mg/L 1,4-ジオキサン標準液 2mL をホールピペットを用いて添加した後、希釈水でメスアップして 5L とし、混合後、120L のポリエチレン容器に入れた。この操作を 18 回繰り返した後十分に混合し、合計 90L の試料を調製した。調製試料を 2L ガラス瓶へ分注し配布用試料とした。

使用した希釈水中の 1,4-ジオキサン濃度は定量下限値(0.001mg/L)未満であった。設定濃度は、1,4-ジオキサン 0.008mg/L であった。

1-3 標準物質

各機関が検量線作成のために用いる標準物質は、各機関が使用している試薬を用いることにした。

1-4 試料の配布

1-2 で調製した試料を平成 29 年 9 月 25 日(月)、神奈川県衛生研究所にて対象検査機関に配布した。

1-5 データ解析及び機関評価方法

参加した機関から報告された検査結果について、次の 4 項目により評価を行い、該当するものを「検査精度が良好でない」と判定する。

評価項目①:棄却検定対象外(検査結果が出せなかったもの等)となったもの等

評価項目②:Grubbs 棄却検定により棄却されたもの

評価項目③:検査機関内変動係数が 10%(無機物)又は 20%(有機物)を超えたもの

評価項目④:検査機関内平均値の z スコアの絶対値が 3 以上、かつ中央値との誤差率が 10%

(無機物)又は20%(有機物)を超えたもの

Grubbs 棄却検定は棄却率 1%で行った。棄却されるデータを除いて z スコアによる機関評価を行った。 z スコアは相対評価法であり、全体として良好な結果が得られた場合でも、 z スコアが不満足な機関が指摘されることがある。特に本調査のように標本数が多くない場合、 z スコアだけでは的確な解析や評価が困難な場合が予測される。機関評価の方法として z スコアだけではなく、機関内変動及び誤差率についても考慮した。

前記 4 項目の評価項目により「検査精度が良好でない」と判定された機関に対して、原因と対策について、回答を求めた。

(参考) z スコアとは、極端な結果(異常値など)の影響を最小にしつつ、各データのバラツキの度合いを算出するために考案された「ロバストな統計手法」による統計量のことであり、ISO/IEC ガイド 43-1(JISQ0043-1)に規定されている。具体的には、

$$z = (x - X) / s \text{ で示され、}$$

$$x = \text{各データ、} \quad X = \text{データの第 2 四分位数(中央値)}$$

$$s = 0.7413 \times (\text{データの第 3 四分位数} - \text{データの第 1 四分位数})$$

$$\text{また、データの第 } i \text{ 四分位数とは、} N \text{ 個のデータを小さい順に並べたときの } [\{i(N-1)/4\} + 1]$$

番目のデータを示す。(少数の場合はデータ間をその割合で補完して求める)

z スコアの評価基準は一般的には以下の通りである。

$$|z| \leq 2: \text{「満足」}$$

$$2 < |z| < 3: \text{「質疑あり」}$$

$$|z| \geq 3: \text{「不満足」}$$

2. 試料の安定性(試料の品質保証)について

2-1 ヒ素及びその化合物

平成 29 年 9 月 22 日(金)に調製したヒ素試料について ICP-MS 法で濃度の安定性を調べた。設定濃度 0.005036mg/L、保管条件は 4℃の冷蔵保管とした。ヒ素の経日変化を図 1 に示した。その結果、配布後 15 日間ではヒ素に顕著な濃度変化は見られなかった。

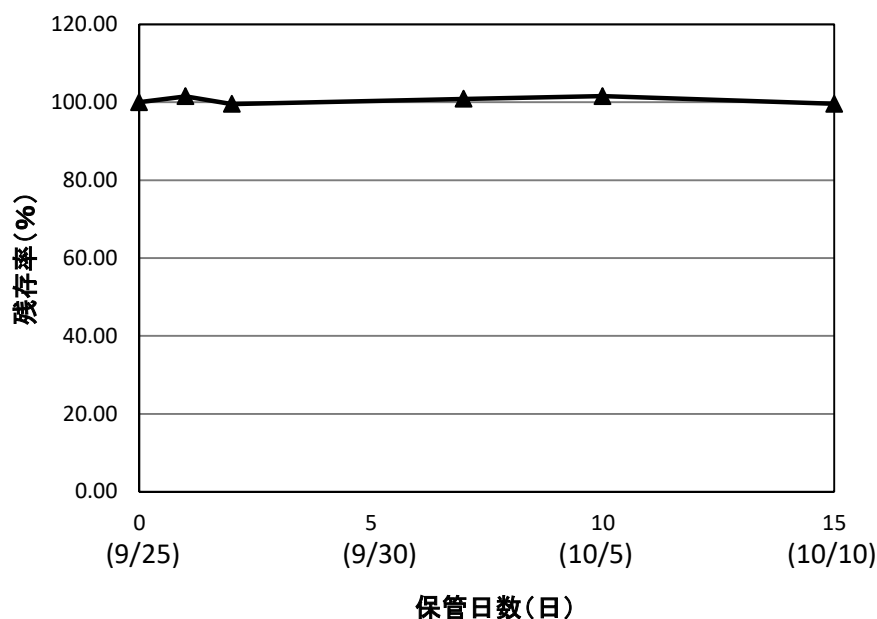


図 1 ヒ素の経日変化

2-2 1,4-ジオキサン

平成 29 年 9 月 22 日(金)に調製した試料についてページ・トラップーガスクロマトグラフィー質量分析法で測定し、濃度の安定性を調べた。設定濃度は 1,4-ジオキサン 0.008mg/L で、保管条件は、4℃の冷蔵保管とした。1,4-ジオキサンの経日変化を図 2 に示した。その結果、配布後 15 日間では、いずれも顕著な濃度変化は見られなかった。

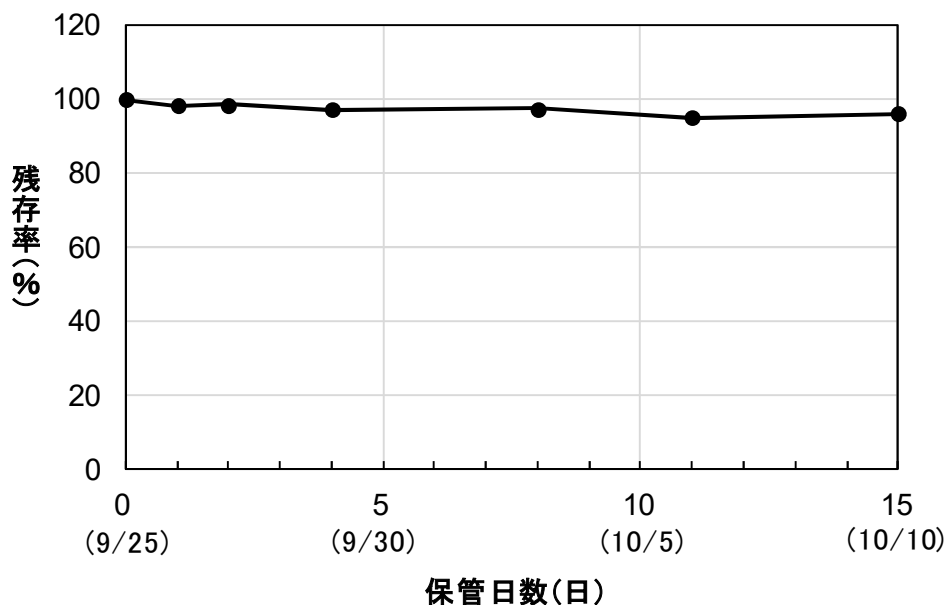


図 2 1,4-ジオキサンの経日変化

3. 結果及び考察

3-1 ヒ素及びその化合物

対象検査機関は 33 であった。測定法は 29 機関が誘導結合プラズマ-質量分析法(別表第 6:以下、ICP-MS 法)、2 機関が水素化物発生-原子吸光光度法(別表第 10:以下、水素化物原子吸光法)、水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分光光度法(別表第 11:以下、水素化物 ICP 発光法)とフレームレス原子吸光光度法(別表第 3)が各 1 機関であった。測定結果を機関内平均値の小さい順に並べて、表 1 に示した。

表1 ヒ素の結果

機関名	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	zスコア*	誤差率** (%)	測定方法
1***	0.00290	2.32			水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分光分析法(別表第11)
2	0.00462	1.12	-2.33	-8.2	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
3	0.00484	0.98	-1.08	-3.8	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
4	0.00486	0.89	-0.97	-3.4	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
5	0.00491	3.40	-0.68	-2.4	水素化物発生-原子吸光光度法(別表第10)
6	0.00493	1.95	-0.57	-2.0	水素化物発生-原子吸光光度法(別表第10)
7	0.00496	1.29	-0.40	-1.4	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
8	0.00496	5.10	-0.40	-1.4	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
9	0.00496	0.87	-0.40	-1.4	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
10	0.00498	0.72	-0.28	-1.0	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
11	0.00499	0.59	-0.23	-0.8	フレームレス-原子吸光光度計による一斉分析法(別表第3)
12	0.00500	1.14	-0.17	-0.6	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
13	0.00501	1.79	-0.11	-0.4	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
14	0.00501	0.44	-0.11	-0.4	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
15	0.00502	1.74	-0.06	-0.2	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
16	0.00502	1.03	-0.06	-0.2	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
17	0.00503	0.97	0.00	0.0	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
18	0.00503	1.07	0.00	0.0	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
19	0.00503	0.30	0.00	0.0	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
20	0.00505	1.83	0.11	0.4	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
21	0.00507	2.19	0.23	0.8	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
22	0.00511	0.73	0.45	1.6	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
23	0.00514	0.96	0.62	2.2	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
24	0.00518	0.63	0.85	3.0	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
25	0.00520	1.67	0.97	3.4	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
26	0.00525	2.94	1.25	4.4	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
27	0.00526	0.87	1.31	4.6	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
28	0.00527	0.86	1.36	4.8	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
29	0.00528	1.88	1.42	5.0	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
30	0.00543	1.15	2.27	8.0	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
31	0.00549	2.28	2.61	9.1	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
32****	0.00567	0.44	3.64	12.7	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)
33****	0.00574	1.61	4.03	14.1	誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法(別表第6)

*: 棄却データを除外して算出

** : 中央値との誤差率(棄却データを除外して算出)

***: Grubbs棄却検定により棄却(棄却率1%)

****: zスコアが3以上

① 保管日数の測定値への影響

ヒ素については、告示により試料採取から2週間以内に測定することとなっている。測定着手日は試料配布当日から11日後(10月6日)までに渡っていた。図3に保管日数と測定値(機関内平均

値)を示した。保管日数が長くなるにつれて測定値が大きくなる、あるいは小さくなるといった顕著な傾向は見られなかった。

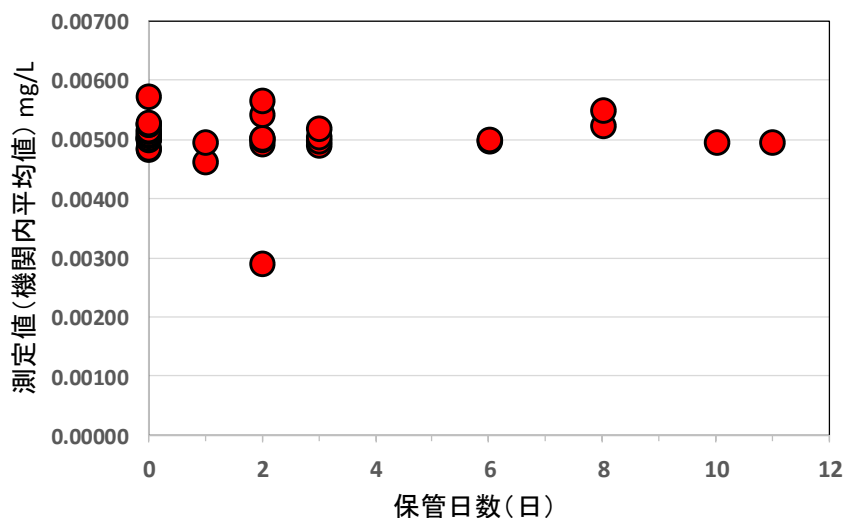


図3 ヒ素の試料保管日数と測定値(機関内平均値)

② 機関内精度

機関内の5回の測定値の機関内変動係数は、0.30%~5.10%(平均1.45%)であり、10%を超える機関はなく、機関内精度は良好な結果が得られた。

③ 機関内平均値の統計量

機関内平均値全データの統計量(n=33)を表2-1に、棄却データを除外した統計量(n=32)を表2-2に示した。機関内平均値の平均値は全データで0.00504mg/L、棄却データを除外すると0.00510mg/Lであった。標準偏差は全データで0.000447mg/L、棄却データを除外すると0.000233mg/Lであった。変動係数は全データで8.87%、棄却データを除外すると4.57%であった。図4-1に全データの、図4-2に棄却データを除外した機関内平均値のヒストグラムを示した。

表2-1 ヒ素の統計量(全データ)

データ数	33
平均値	0.00504
標準偏差	0.000447
変動係数(%)	8.87
最大値	0.00574
最小値	0.0029
範囲	0.00284
中央値	0.00503
中央値の設定値に対する割合(%)	99.8
設定値	0.00504

表2-2 ヒ素の統計量(棄却データを除く)

データ数	32
平均値	0.00510
標準偏差	0.000233
変動係数(%)	4.57
最大値	0.00574
最小値	0.00462
範囲	0.00112
中央値	0.00503
中央値の設定値に対する割合(%)	99.8
設定値	0.00504

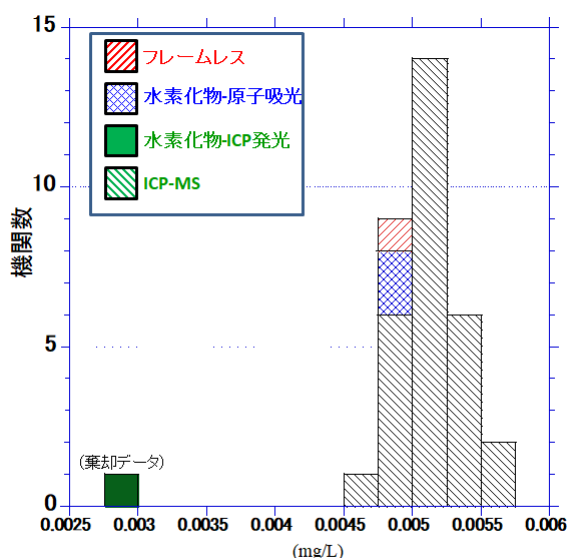


図4-1 ヒ素の機関内平均値のヒストグラム(全データ)

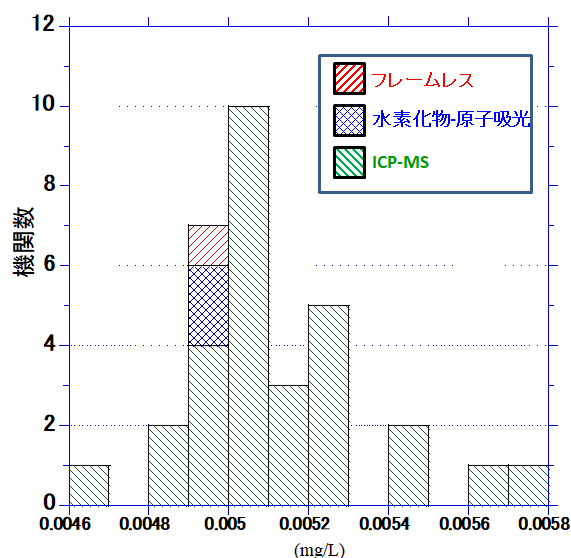


図4-2 ヒ素の機関内平均値のヒストグラム(棄却データを除く)

④ 測定法の比較

棄却データ(水素化物 ICP 発光法)を除いたデータについて、比較を行った。

ICP-MS 法(29 機関)とそれ以外の測定法(3 機関)の測定結果に有意な差は認められなかった。

標準原液はすべての機関で市販品を購入しており、単一成分の標準原液を用いた機関が 17 機関、混合標準原液を用いた機関が 15 機関であり、それぞれの測定結果に有意な差は認められなかった。また、標準原液の濃度は 1mg/L、3mg/L、10mg/L、100mg/L、1000mg/L で、100mg/L 未満の標準原液を使用した機関(14 機関)と 100mg/L 以上の標準原液を使用した機関(18 機関)で測定結果に有意な差は認められなかった。

ICP-MS 法で内部標準にガリウムを用いた機関は 17 機関、イットリウムを用いた機関は 12 機関であり、それぞれの測定結果に有意な差は認められなかった。なお、ガリウムを内部標準として用いた機関は全て $m/z=71$ を測定しており、 $m/z=69$ を測定した機関はなかった。ICP-MS 測定の際にコリジョンリアクションモードを用いた機関は 26 機関、用いなかった機関は 3 機関で、それぞれの測定結果に有意な差は認められなかった。

⑤ 機関評価

● 評価項目①(棄却検定対象外等)

評価項目①について該当する機関はなかった。

● 評価項目②(Grubbs 棄却検定による評価)

1 機関が Grubbs の棄却検定により棄却された。

● 評価項目③(機関内変動係数による評価)

評価項目③について該当する機関はなかった。

●評価項目④(zスコアー及び誤差率による評価)

棄却された1機関のデータを除外した32機関のデータについてzスコアー及び誤差率を算出した。zスコアー及び誤差率は表1の通りであった。 $|z| \leq 2$ で「満足」と評価された機関は32機関中27機関(84.4%)、 $2 < |z| < 3$ で「質疑あり」と評価された機関は3機関(9.4%)、 $|z| \geq 3$ で「不満足」と評価された機関は2機関(6.3%)であった。

⑥ 検査精度不良の要因

ヒ素の検査における精度不良の要因として、一般的に、使用器具の汚れ、有機ヒ素の分解が不十分、測定機器の整備不良等が考えられる。

⑦ 妥当性評価

参加全機関で妥当性評価は終了していた。

⑧ 過去の調査結果との比較

ヒ素については平成17年度にも神奈川県において外部精度管理調査を実施している。前回調査結果の一覧表を表3に示した。平成17年度調査とは設定濃度が異なるため単純な比較はできないが、誤差率、zスコアーとも今年度の調査結果は前回よりも良好な結果となっており(表1参照)、検査技能の向上がうかがえる。

表3 平成17年度の結果(設定濃度 0.0019mg/L)

機関名	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	zスコアー	誤差率** (%)	測定方法
A*	0.00173	14.1	-3.02	-15.4	水素化物発生-ICP発光分光分析法
B	0.00182	2.51	-2.11	-11.4	水素化物発生-原子吸光光度法
C	0.00183	1.93	-1.96	-10.7	ICP質量分析法
D	0.00195	0.28	-0.67	-5.04	水素化物発生-ICP発光分光分析法
E	0.00195	1.33	-0.59	-4.65	ICP質量分析法
F	0.00196	7.04	-0.54	-4.45	水素化物発生-原子吸光光度法
G	0.00199	5.73	-0.23	-3.09	ICP質量分析法
H	0.00200	3.50	-0.12	-2.60	水素化物発生-原子吸光光度法
I	0.00200	3.76	-0.12	-2.60	ICP質量分析法
J	0.00200	0.71	-0.08	-2.40	ICP質量分析法
K	0.00201	1.03	0.08	-1.72	ICP質量分析法
L	0.00203	2.13	0.28	-0.84	ICP質量分析法
M	0.00206	1.88	0.59	0.53	水素化物発生-原子吸光光度法
N	0.00207	5.34	0.65	0.82	ICP質量分析法
O	0.00207	0.81	0.75	1.24	ICP質量分析法
P	0.00209	0.40	0.94	2.09	ICP質量分析法
Q	0.00214	3.14	1.45	4.33	ICP質量分析法
R*	0.00228	0.39	3.06	11.5	ICP質量分析法
S*	0.00238	1.55	4.15	16.2	ICP質量分析法
T*	0.00263	0.21	6.85	28.1	ICP質量分析法

注)*: zスコアーが3以上の機関

** : 機関内平均値の平均値との誤差率

3-2 1,4-ジオキサン

対象検査機関は 31 であった。測定法はパージトラップ-ガスクロマトグラフ/質量分析法(別表第 14:以下、PT-GC/MS 法)が 12 機関、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ/質量分析法(別表第 15:以下、HS-GC/MS 法)が 11 機関、固相抽出-ガスクロマトグラフ/質量分析法(別表第 16:以下、SPE-GC/MS 法)が 8 機関であった。測定結果は、機関内平均値の小さい順に並べて表 4 に示した。

表4 1,4-ジオキサンの結果

機関名	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	zスコア	誤差率* (%)	測定方法
1	0.00703	1.20	-2.43	-11.57	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第15)
2	0.00719	1.17	-2.01	-9.56	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第14)
3	0.00723	0.51	-1.90	-9.06	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第14)
4	0.00726	4.18	-1.83	-8.68	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第14)
5	0.00752	2.39	-1.14	-5.41	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第14)
6	0.00758	2.06	-0.98	-4.65	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第14)
7	0.00760	5.42	-0.93	-4.40	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第14)
8	0.00763	3.75	-0.85	-4.03	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第14)
9	0.00764	1.36	-0.82	-3.90	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第15)
10	0.00769	1.52	-0.69	-3.27	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第15)
11	0.00775	2.84	-0.53	-2.52	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第14)
12	0.00783	0.43	-0.32	-1.51	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第15)
13	0.00789	0.56	-0.16	-0.75	固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法(別表第16)
14	0.00793	1.44	-0.05	-0.25	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第14)
15	0.00795	4.22	0.00	0.00	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第15)
16	0.00795	1.19	0.00	0.00	固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法(別表第16)
17	0.00805	0.34	0.26	1.26	固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法(別表第16)
18	0.00805	0.28	0.26	1.26	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第15)
19	0.00806	0.78	0.29	1.38	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第14)
20	0.00807	0.95	0.32	1.51	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第15)
21	0.00810	2.33	0.40	1.89	固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法(別表第16)
22	0.00812	2.17	0.45	2.14	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第15)
23	0.00814	0.66	0.50	2.39	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第14)
24	0.00815	3.10	0.53	2.52	固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法(別表第16)
25	0.00815	1.05	0.53	2.52	固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法(別表第16)
26	0.00818	0.31	0.61	2.89	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第15)
27	0.00820	0.87	0.66	3.14	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第15)
28	0.00823	1.03	0.74	3.52	固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法(別表第16)
29	0.00843	2.84	1.27	6.04	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第14)
30	0.00844	0.54	1.30	6.16	ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(別表第15)
31	0.00847	3.62	1.38	6.54	固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法(別表第16)

*: 中央値との誤差率

① 保管日数の測定値への影響

1,4-ジオキサンについては、告示により試料採取から 24 時間以内(PT-GC/MS 法、HS-GC/MS 法)又は2週間以内(SPE-GC/MS 法)に試験することとなっている。測定着手日は試料配布当日から 8 日後(10 月 4 日)までに渡っていた。図 5 に保管日数と測定値(機関内平均値)を示した。保管日数が長くなるにつれて測定値が大きくなる、あるいは小さくなるといった顕著な傾向は見られなかった。

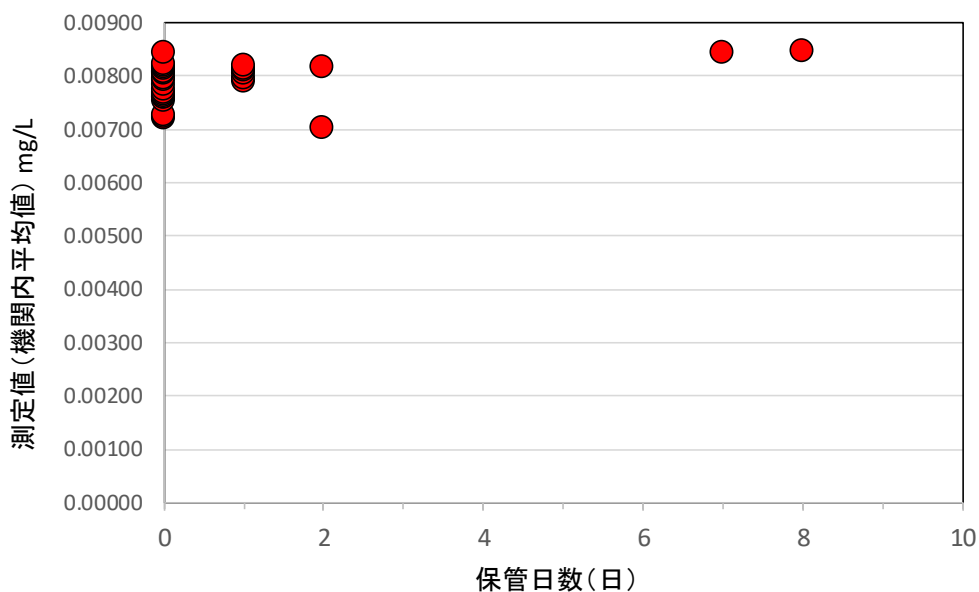


図5 1,4-ジオキサンの試料保管日数と測定値(機関内平均値)

② 機関内精度

機関内の5回の測定値の機関内変動係数は、0.28%～5.42%(平均 1.78%)であり、20%を超える機関はなく、機関内精度は良好な結果が得られた。

③ 機関内平均値の統計量

全データの統計量を表5に示した。機関内平均値の平均値は0.00789mg/L、標準偏差は0.000375 mg/L、変動係数は4.75%であった。

図6に機関内平均値のヒストグラムを示した。

表5 1,4-ジオキサンの統計量

データ数	31
平均値	0.00789
標準偏差	0.000375
変動係数(%)	4.75
最大値	0.00847
最小値	0.00703
範囲	0.00144
中央値	0.00795
中央値の設定値に対する割合(%)	99.4
設定値	0.00800

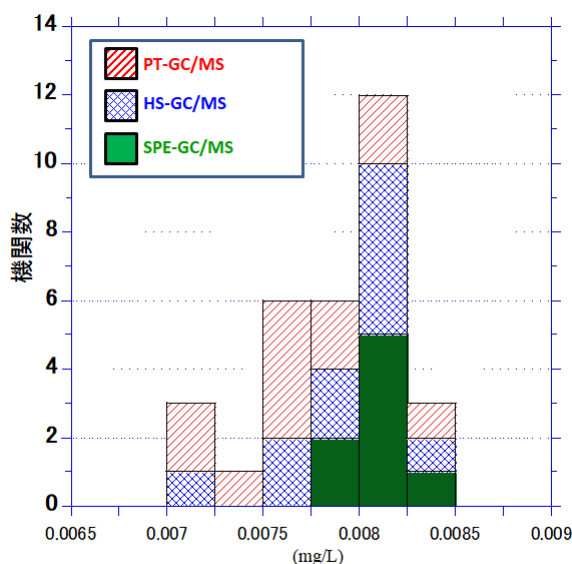


図6 1,4-ジオキサン濃度の機関内平均値のヒストグラム

④測定法の比較

参加 31 機関中、12 機関が PT-GC/MS 法を、11 機関が HS-GC/MS 法を、8 機関が SPE-GC/MS 法を使用していた。各方法によるデータの統計量を表 6-1～表 6-3 に示した。

それぞれの方法で得られた測定値に有意な差は認められなかった。

表6-1 PT-GC/MS法の統計量

データ数	12
平均値	0.00769
標準偏差	0.000387
変動係数(%)	5.03
最大値	0.00843
最小値	0.00719
範囲	0.00124
中央値	0.007615
中央値の設定値に対する割合(%)	95.2
設定値	0.00800

表6-2 HS-GC/MS法の統計量

データ数	11
平均値	0.00793
標準偏差	0.000378
変動係数(%)	4.77
最大値	0.00844
最小値	0.00703
範囲	0.00141
中央値	0.00805
中央値の設定値に対する割合(%)	100.6
設定値	0.00800

表6-3 SPE-GC/MS法の統計量

データ数	8
平均値	0.00812
標準偏差	0.000179
変動係数(%)	2.20
最大値	0.00847
最小値	0.00789
範囲	0.00058
中央値	0.008125
中央値の設定値に対する割合(%)	101.6
設定値	0.00800

GC 分析の際に微極性カラム(HP-5MS 等)を用いた機関は 4 機関、中極性カラム(DB-624、

AQUATIC 等)を用いた機関は 25 機関、極性カラム(DB-WAX)を用いた機関は 2 機関であった。いずれのカラムの結果にも有意な差は認められなかった。

検量線用の標準溶液作製時に使用する水では 11 機関がミネラルウォーターを、20 機関が超純水製造装置により自機関で製造した水またはそれを更に加熱して VOC を追い出したものを使用していた。この 2 グループを比較したところ、有意な差は認められなかった。

標準原液は全機関で市販品を使用しており、1,4-ジオキサン単独の標準原液を使用した機関は 19 機関、他の VOC との混合標準原液を使用した機関は 12 機関であった。いずれの標準原液を使用した場合でも結果に有意な差は認められなかった。なお、標準原液の濃度はすべての機関で 1000mg/L であった。

⑤機関評価

●評価項目①(棄却検定対象外等)

評価項目①について該当する機関はなかった。

●評価項目②(Grubbs 棄却検定による評価)

評価項目②について該当する機関はなかった。

●評価項目③(機関内変動係数による評価)

評価項目③について該当する機関はなかった。

●評価項目④(z スコアー及び誤差率による評価)

z スコアー及び誤差率は表 4 の通りであった。 $|z| \leq 2$ で「満足」と評価された機関は、31 機関中 29 機関(93.5%)、 $2 < |z| < 3$ で「質疑あり」が 2 機関(6.5%)、 $|z| \geq 3$ で「不満足」と評価された機関はなかった。

以上のように、「検査精度が良好でない」と判定される機関はなかった。

⑥ 検査精度不良の要因

1,4-ジオキサンの検査における精度不良の要因として、一般的に、使用器具や試薬、ブランク水の汚染、不適切な内部標準濃度、測定機器の不適切な維持管理等が考えられる。

⑦ 妥当性評価

参加 31 機関中、4 機関で妥当性評価が終了していなかった(PT-GC/MS 法 2 機関、HS-GC/MS 法 2 機関。衛生研究所等 2 機関、水道事業者 2 機関)。

⑧ 過去の調査結果との比較

1,4-ジオキサンについては平成 22 年度にも神奈川県において外部精度管理調査を実施してい

る。前回調査の一覧表を表 7 に示した。前回調査よりも設定濃度が低くなった(前回 0.0280mg/L、今回 0.00800mg/L)にもかかわらず、z スコアや誤差率の結果は良好で(表 4 参照)、中央値の設定値に対する割合もより 1 に近くなっており、検査技能の向上がうかがえる。

表7 平成22年度調査の結果(設定濃度:0.0280mg/L)

機関名	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	Zスコア	誤差率* (%)	測定方法
A**	0.0203	8.46		(-26.45)	ヘッドスペース-GC/MS法
B	0.0247	2.31	-2.11	-10.5	固相抽出-GC/MS法
C	0.0252	2.04	-1.75	-8.7	パーティトラップ-GC/MS法
D	0.0264	1.02	-0.88	-4.3	ヘッドスペース-GC/MS法
E	0.0268	0.81	-0.58	-2.9	固相抽出-GC/MS法
F	0.0268	2.87	-0.58	-2.9	パーティトラップ-GC/MS法
G	0.0271	3.60	-0.36	-1.8	パーティトラップ-GC/MS法
H	0.0272	1.05	-0.29	-1.4	固相抽出-GC/MS法
I	0.0275	2.08	-0.07	-0.4	固相抽出-GC/MS法
J	0.0276	1.07	0.00	0.0	固相抽出-GC/MS法
K	0.0276	0.54	0.00	0.0	ヘッドスペース-GC/MS法
L	0.0277	3.38	0.07	0.4	固相抽出-GC/MS法
M	0.0283	1.64	0.51	2.5	固相抽出-GC/MS法
N	0.0283	1.04	0.51	2.5	ヘッドスペース-GC/MS法
O	0.0287	1.14	0.80	4.0	固相抽出-GC/MS法
P	0.0289	0.52	0.95	4.7	パーティトラップ-GC/MS法
Q	0.0299	1.04	1.68	8.3	固相抽出-GC/MS法
R	0.0300	0.28	1.75	8.7	固相抽出-GC/MS法
S	0.0302	0.59	1.90	9.4	固相抽出-GC/MS法
T	0.0307	1.97	2.14	11.2	固相抽出-GC/MS法

*: 中央値との誤差率

** : 棄却された機関

4. 検査精度が良好でないと言われた機関における原因と対応

ヒ素において棄却された機関(1 機関)、 $|z| \geq 3$ かつ誤差率が 10%を超える機関(2 機関)を対象に、その原因と今後の対応について回答を求めた。回答の概要は以下の通りである。

原因として考えられること

- ・前処理が不十分であった(加熱温度、加熱時間、硝酸添加量等)。
- ・予備還元が不十分であった(ヨウ化カリウム添加量、反応時間等)。
- ・一連の作業の中でのコンタミネーション。
- ・測定法による分析感度の違い。
- ・試料導入や内部標準液を自動添加するペリスタポンプのチューブの劣化や押さえのネジの加減が適切でなく、試料や内部標準液が適切に導入されていなかった。チューブを定期的に交換していなかった。
- ・使用した標準原液の濃度が想定される濃度と異なっていた。

今後の対策

- ・前処理方法を再確認し、必要に応じ標準作業書を見直す。有機ヒ素の添加回収試験の実施。
- ・作業時はより一層の注意を払い、コンタミネーションを防止する。
- ・機器メーカーに整備等を確認し、必要であれば分析機器の変更を検討する。
- ・ペリスタポンプのチューブの交換時期を定め、定期的に交換し、試料と内部標準液の導入量の比率が設定通りになっていることを確認する。
- ・正しい濃度の標準原液を使用する。

5. まとめ

平成 29 年 9 月 25 日(月)に共通試料を配布して平成 29 年度神奈川県外部精度管理調査を実施したところ、以下の結果が得られた。

(1)ヒ素 (対象検査機関 33)

Grubbs の棄却検定(有意水準1%)を行った結果、1 機関が棄却された。

棄却されたデータを除いた機関内平均値の平均値は 0.00510 mg/L、標準偏差は 0.000233 mg/L、変動係数は 4.57 %であった。

平成 17 年度に実施された外部精度管理調査の結果と比較すると、検査精度の向上が示唆された。

(2)1,4-ジオキサン(対象検査機関 31)

Grubbs の棄却検定(有意水準1%)を行った結果、棄却される機関はなかった。

機関内平均値の平均値は 0.00789 mg/L、標準偏差は 0.000375 mg/L、変動係数は 4.75 %であった。

平成 22 年度に実施された外部精度管理調査の結果と比較すると、検査精度の向上が示唆された。

(3)機関内変動が 10%(無機物)又は 20%(有機物)を超えた機関はなかった。

z スコア($|z|$)による機関評価を行った結果、 $|z| \geq 3$ かつ中央値との誤差率が 10%(無機物)又は 20%(有機物)を超え「不満足」と評価された機関はヒ素で 2 機関あった。

(4)Grubbs の棄却検定で棄却された機関及び上記(3)で不満足と評価された機関に対して、その原因及び今後の対応について回答を求めた。その結果、今回の調査実施項目については、以下のような対応をとることが検査精度の向上に寄与すると考えられる。

- ・前処理方法を再確認。
- ・注意深い作業によるコンタミネーションの防止。
- ・機器の点検整備。
- ・正しい濃度の標準原液の使用。

今回の外部精度管理調査の結果を日常の検査にフィードバックし、検査技術の向上、内部精度管理の更なる充実に努めていただきたい。また、状況に応じた検査対応のルールづくりを機関ごとに積極的に進めるとともに、妥当性評価が終了していない機関については早急に終了するように努めていただきたい。