

平成8年度香川県水道水水質検査における 外部精度管理調査について

砂古口博文・小山 健・黒田 弘之

Analytical Quality Control for Tap Water in Prefecture Kagawa (1997)

Hirofumi SAKOGUCHI, Tsuyoshi KOYAMA and Hiroyuki KURODA

I はじめに

平成4年度に行われた「水道法に基づく水質基準に関する省令」の改正によって、測定項目が大幅に増加し、一項目について複数の分析法が示されたことから精度管理が導入された。水質検査は、試料の採取方法、保存状態、保存期間、測定者、分析装置、機関、試薬、気候、分析環境等の多種多様の要因によって、誤差やばらつきを生じることがある。検査結果は水道水の安全性を保証する基礎となるものであるため、測定値は正確で信頼性の高いものであることが要求される。測定における良好な精度の維持は、安全で良質な水道水を供給するための水道施設の正常な維持管理には必要不可欠である。現在、測定値の誤差やばらつきを客観的に判定する方法として、精度管理で評価する方法が有効な手段の一つとされている¹⁾。

香川県では、平成6年12月に策定された香川県水道水質管理計画に基づき、平成8年度において、香川県生活環境部環境局環境保全課が実施主体となり、衛生研究所が試料の調製等を行い、県内で水道水を検査している機関を対象に、共通試料を配布して、鉄、マンガン、硬度、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、フッ素、塩素イオン、硫酸イオンの7項目について「外部精度管理」を実施したので、ここに報告する。

II 調査方法

1) 参加機関

今回の外部精度管理には、香川県内の水道事業者、指定検査機関、保健所、衛生研究所等の16機関が参加した。

2) 共通試料

香川県衛生研究所が、試料の調製及び配布を担当した。

試料は、金属測定用試料、硬度測定用試料、陰イオン測定用試料の3種類とした（これらを試料A～Cとする）。

すなわち、試料Aは、鉄標準液及びマンガン標準液（和光純薬、100mg/l）を0.1規定硝酸で希釈したものを褐色ガラスビン(100ml)に分注した。

試料Bは、カルシウム標準液及びマグネシウム標準液（関東化学、1000mg/l）をイオン交換水で希釈し、褐色ポリエチレン製ビン(100ml)に分注した。

試料Cは、硝酸性窒素標準原液及び亜硝酸性窒素標準原液（関東化学、100mg/l）及びふっ化物イオン標準液、塩化物イオン標準液及び硫酸イオン標準液（関東化学、1000mg/l）をイオン交換水で希釈し、褐色ポリエチレン製ビン(200ml)に分注した。

これらの試料を1機関につき各々1本計3本を配布した（標準原液の配布は行わなかった）。

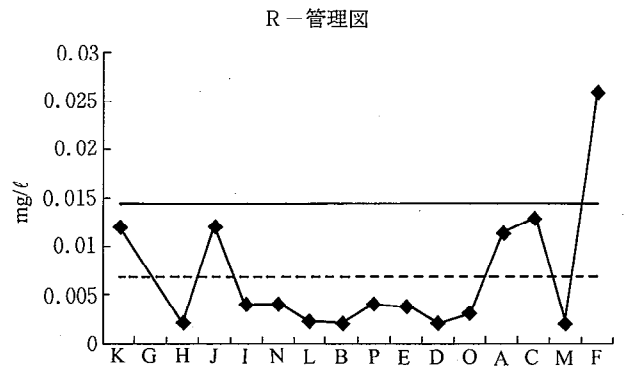
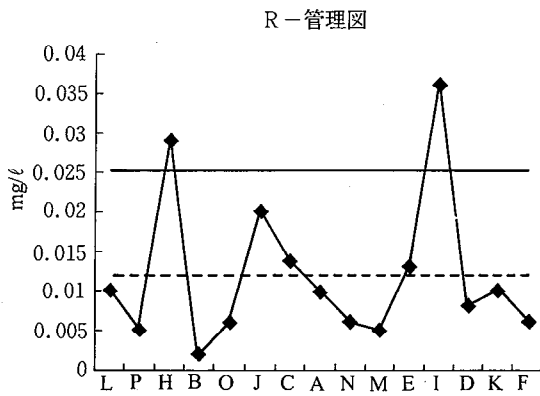
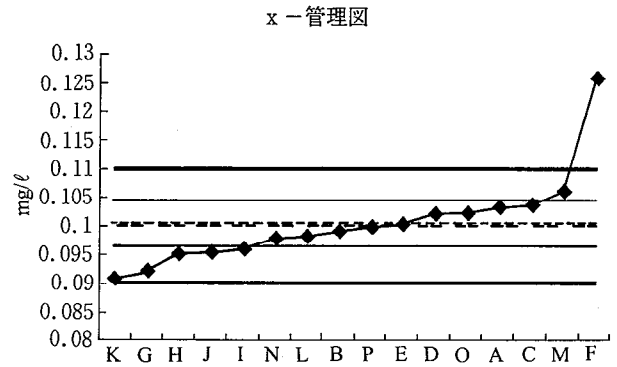
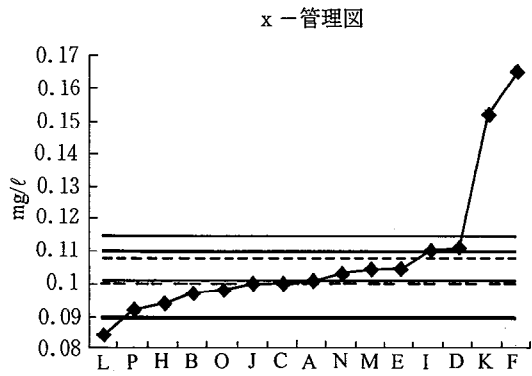
なお、事前に同等の条件で調製した共通試料について、保存試験（冷蔵、2週間）を行い、濃度の安定性を確認した。

3) 分析方法

分析はこれらの試料を10倍に希釈（試料Aは0.1規定硝酸、試料B、Cはイオン交換水）したものをサンプルとし、それぞれの機関が日常検査可能な項目について、日常行っている方法で測定することにした。

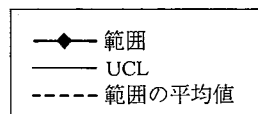
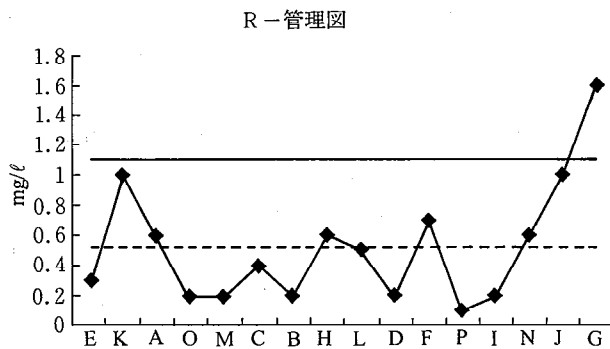
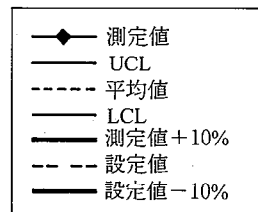
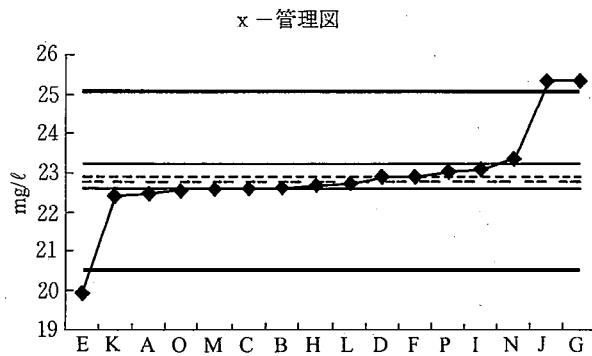
10倍希釈後溶液におけるサンプルの各検査項目の濃度は、鉄 0.1mg/l、マンガン0.1mg/l、硬度22.8mg/l（カルシウム5mg/l、マグネシウム 2.5mg/lからの計算による）、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素 2 mg/l（硝酸性窒素 1 mg/l、亜硝酸性窒素 1 mg/l）、フッ素0.4 mg/l、塩素イオン10mg/l、硫酸イオン10mg/lに設定した。

測定は、各項目につき5回行うものとし、可能な限り有効数字3桁で表示することとした。なお、数字の丸め方はJIS（Z8401）に従って、行うこととした。回答方法は、回答表に測定方法、測定値、分析フロー、分析上の問題点、精度管理に関すること等を記入することにした。測定結果の回答期限は試料配付から18日後とした。



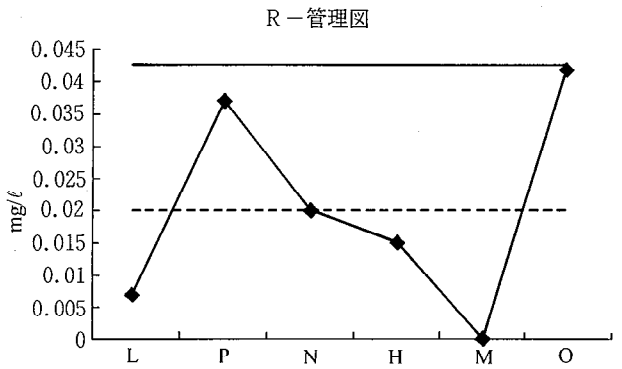
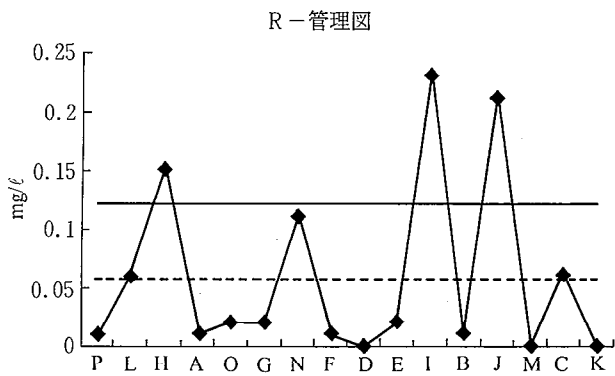
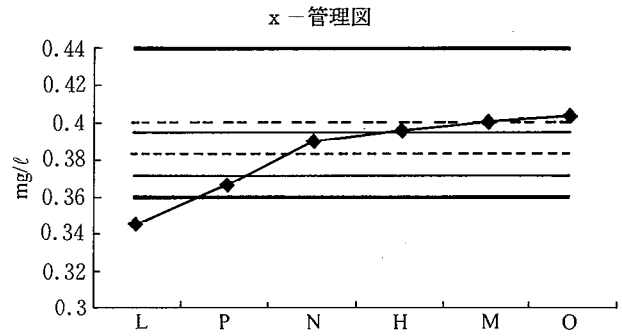
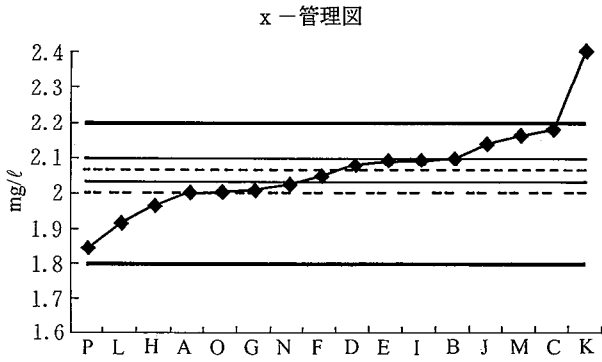
1) 鉄

2) マンガン



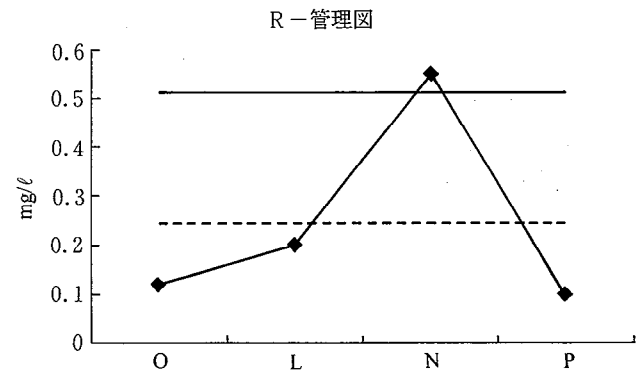
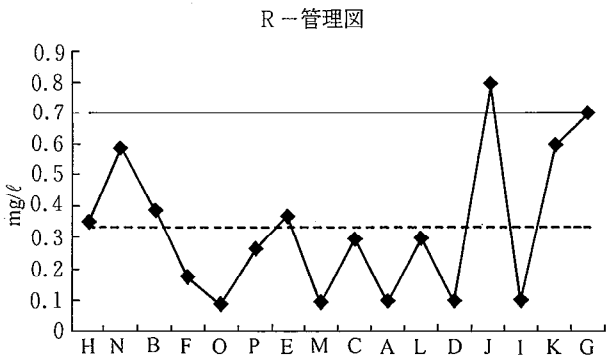
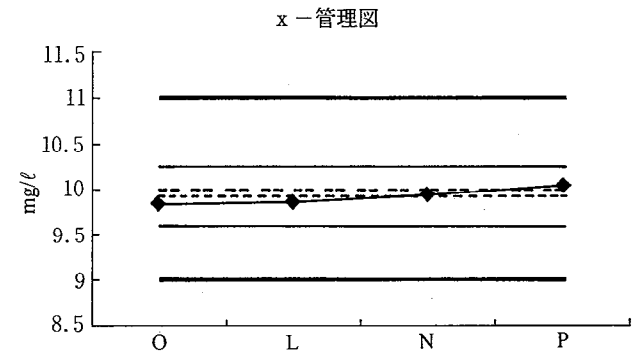
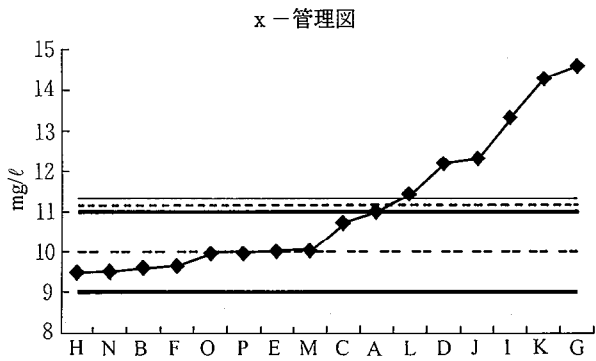
3) 硬度

図1-1 x-R管理図



4) 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

5) フッ素



6) 塩素イオン

7) 硫酸イオン

図1-2 x-R管理図

表1 各検査機関の測定値

	鉄				フッ素			
	方 法	平均値(mg/l)	範囲	CV(%)	方 法	平均値(mg/l)	範囲	CV(%)
A	フレイムレス原子吸光光度法	0.101	0.0098	3.78				
B	フレイム原子吸光光度法	0.0970	0.002	0.729				
C	フレイム原子吸光光度法	0.0998	0.0137	5.99				
D	1,10-フェナントロリン法	0.111	0.008	3.21				
E	フレイム原子吸光光度法	0.104	0.013	6.65				
F	1,10-フェナントロリン法	0.165	0.006	1.36				
G								
H	フレイム原子吸光光度法	0.0940	0.029	12.4	イオン電極法	0.396	0.015	2.07
I	1,10-フェナントロリン法	0.110	0.036	12.7				
J	フレイムレス原子吸光光度法	0.0996	0.02	8.68				
K	Ferro Ver法	0.152	0.01	2.94				
L	フレイムレス原子吸光光度法	0.0842	0.0101	5.04	イオンクロマトグラフ法	0.345	0.007	0.782
M	フレイムレス原子吸光光度法	0.104	0.005	1.85	イオン電極法	0.4	0	0.000
N	フレイムレス原子吸光光度法	0.103	0.006	2.42	イオンクロマトグラフ法	0.390	0.02	1.81
O	フレイムレス原子吸光光度法	0.0977	0.0059	2.25	イオンクロマトグラフ法	0.403	0.042	4.75
P	フレイムレス原子吸光光度法	0.0922	0.005	2.35	イオンクロマトグラフ法	0.366	0.037	4.02

	マンガン				塩素イオン			
	方 法	平均値(mg/l)	範囲	CV(%)	方 法	平均値(mg/l)	範囲	CV(%)
A	フレイムレス原子吸光光度法	0.103	0.0113	3.94	滴定法	11.0	0.1	0.406
B	フレイム原子吸光光度法	0.0990	0.002	0.714	滴定法	9.64	0.39	2.02
C	フレイム原子吸光光度法	0.103	0.0129	4.54	滴定法	10.7	0.3	1.06
D	フレイムレス原子吸光光度法	0.102	0.002	0.693	滴定法	12.2	0.1	0.366
E	フレイム原子吸光光度法	0.100	0.0037	1.65	滴定法	10.0	0.37	1.45
F	フレイムレス原子吸光光度法	0.126	0.026	8.38	滴定法	9.68	0.18	1.02
G	フレイムレス原子吸光光度法	0.0922	0.007	2.81	滴定法	14.6	0.7	1.70
H	フレイム原子吸光光度法	0.0952	0.002	0.879	滴定法	9.53	0.35	1.37
I	吸光度測定法	0.0958	0.004	1.87	滴定法	13.4	0.1	0.410
J	フレイムレス原子吸光光度法	0.0954	0.012	4.54	滴定法	12.3	0.8	2.40
K	PAN法	0.0906	0.012	5.50	滴定法	14.3	0.6	1.48
L	フレイムレス原子吸光光度法	0.0981	0.0021	0.868	イオンクロマトグラフ法	11.5	0.3	0.995
M	フレイムレス原子吸光光度法	0.106	0.002	0.943	滴定法	10.1	0.1	0.544
N	フレイムレス原子吸光光度法	0.098	0.004	1.83	イオンクロマトグラフ法	9.56	0.59	2.59
O	フレイムレス原子吸光光度法	0.102	0.003	1.28	イオンクロマトグラフ法	10.0	0.09	0.399
P	フレイムレス原子吸光光度法	0.0996	0.004	1.68	イオンクロマトグラフ法	10.0	0.27	0.972

	硬度				硫酸イオン			
	方 法	平均値(mg/l)	範囲	CV(%)	方 法	平均値(mg/l)	範囲	CV(%)
A	滴定法	22.5	0.6	1.01				
B	滴定法	22.6	0.2	0.395				
C	滴定法	22.6	0.4	0.626				
D	滴定法	22.9	0.2	0.478				
E	滴定法	19.9	0.3	0.673				
F	滴定法	22.9	0.7	1.14				
G	滴定法	25.4	1.6	2.87				
H	滴定法	22.7	0.6	1.01				
I	滴定法	23.1	0.2	0.475				
J	滴定法	25.3	1	1.66				
K	滴定法	22.4	1	2.45				
L	滴定法	22.7	0.5	0.935	イオンクロマトグラフ法	9.87	0.2	0.935
M	滴定法	22.6	0.2	0.371				
N	滴定法	23.4	0.6	0.986	イオンクロマトグラフ法	9.94	0.55	2.43
O	滴定法	22.6	0.2	0.396	イオンクロマトグラフ法	9.85	0.12	0.468
P	滴定法	23.0	0.1	0.238	イオンクロマトグラフ法	10.0	0.1	0.546

	硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素			
	方 法	平均値(mg/l)	範囲	CV(%)
A	吸光度測定法	2.00	0.01	0.223
B	吸光度測定法	2.10	0.01	0.213
C	吸光度測定法	2.18	0.06	1.03
D	吸光度測定法	2.08	0	0.000
E	吸光度測定法	2.09	0.02	0.338
F	吸光度測定法	2.05	0.01	0.218
G	吸光度測定法	2.01	0.02	0.416
H	比色法	1.96	0.15	2.89
I	比色法	2.09	0.23	4.58
J	吸光度測定法	2.14	0.21	3.52
K	比色法	2.40	0	0.000
L	イオンクロマトグラフ法	1.91	0.06	1.51
M	吸光度測定法	2.16	0	0.000
N	イオンクロマトグラフ法	2.02	0.11	2.17
O	イオンクロマトグラフ法	2.00	0.02	0.418
P	イオンクロマトグラフ法	1.84	0.01	0.297

表2 全データの統計量

	鉄	鉄*	マンガン	マンガン*	硬度	硬度*	フッ素	硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素*	塩素イオン	硫酸イオン
平均値	15	13	16	15	16	15	6	16	15	16	4
標準誤差	0.108	0.0999	0.100	0.0987	22.9	23.1	0.383	2.07	2.04	11.2	9.925
標準偏差	0.00564	0.00203	0.00198	0.001120	0.302	0.244	0.00933	0.0314	0.0237	0.431	0.0436
中央値(メジアン)	0.101	0.100	0.0993	0.0990	22.7	22.7	0.393	2.06	2.05	10.4	9.91
標準偏差	0.0218	0.00731	0.00792	0.00433	1.21	0.944	0.0228	0.126	0.0917	1.72	0.0871
分散	0.000477	5.35E-05	6.27E-05	1.8738E-05	1.46	0.891	0.000522	0.0158	0.00841	2.97	0.00759
尖度	3.50	0.68	6.96	-0.500	3.24	3.27	0.024	2.63	0.178	-0.324	-0.721
歪度	1.99	-0.438	2.21	-0.261	0.101	2.06	-1.150	0.924	-0.566	0.968	0.894
範囲	0.0808	0.0272	0.35	0.0154	5.42	2.96	0.0578	0.556	0.336	5.09	0.192
最大値	0.165	0.111	0.126	0.106	25.4	25.4	0.403	2.40	2.18	14.6	10
最小値	0.0841	0.0841	0.0906	0.0906	19.9	22.4	0.345	1.84	1.84	9.53	9.85
変動係数	20.2%	7.32%	7.89%	4.39%	5.27%	4.08%	5.95%	6.10%	4.49%	15.4%	0.88%
信頼区間(95.0%)	0.01210	0.00442	0.00422	0.00240	0.644	0.523	0.0240	0.0670	0.0508	0.918	0.1390

(*は危険率5%でGrubbsの棄却検定で異常値を棄却した場合である)

表3 空間ごとのt検定

1) 鉄

	A	B	C	D	E	F	H	I	J	K	L	M	N	O	P
A				*		*				*	*				*
B				*		*				*	*	*	*		*
C				*		*				*	*				
D				*		*				*	*	*	*	*	*
E				*		*				*	*	*	*	*	*
F				*		*				*	*	*	*	*	*
H						*				*	*				*
I						*				*	*				*
J						*				*	*				*
K						*				*	*	*	*	*	*
L						*				*	*	*	*	*	*
M						*				*	*	*	*	*	*
N						*				*	*	*	*	*	*
O						*				*	*	*	*	*	*
P						*				*	*	*	*	*	*

2) マンガン

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
A						*	*	*	*	*		*	*		*	
B				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
C				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
D				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
E				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
F				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
G				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
H				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
I				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
J				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
K				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
L				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
M				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
N				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
O				*		*	*	*	*	*		*	*		*	
P				*		*	*	*	*	*		*	*		*	

3) 硬度

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
A				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
B				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
C				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
D				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
E				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
F				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
G				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
H				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
I				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
J				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
K				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
L				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
M				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
N				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
O				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*
P				*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*

4) 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
A		*	*	*	*	*	*			*	*	*	*		*	*
B		*	*	*	*	*	*			*	*	*	*		*	*
C		*	*	*	*	*	*			*	*	*	*		*	*
D		*	*	*	*	*	*			*	*	*	*		*	*
E		*	*	*	*	*	*			*	*	*	*		*	*
F		*	*	*	*	*	*			*	*	*	*		*	*
G						*	*			*	*	*	*		*	*
H						*	*			*	*	*	*		*	*
I						*	*			*	*	*	*		*	*
J						*	*			*	*	*	*		*	*
K						*	*			*	*	*	*		*	*
L						*	*			*	*	*	*		*	*
M						*	*			*	*	*	*		*	*
N						*	*			*	*	*	*		*	*
O						*	*			*	*	*	*		*	*
P						*	*			*	*	*	*		*	*

5) フッ素

	H	L	M	N	O	P
H		*				*
L		*	*	*	*	*
M			*	*	*	*
N			*	*	*	*
O			*	*	*	*
P			*	*	*	*

6) 塩素イオン

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
A		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
B		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
C		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
D		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
E		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
F		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
H		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
I		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
J		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
K		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
L		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
M		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
N		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
O		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
P		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

7) 硫酸イオン

	L	N	O	P
L				*
N				*
O				*
P				*

*は、互いに有意差があることを示す(危険率5%)。

表4 測定法ごとのt-検定

1) 鉄

	フレイムレス	フレイム	1,10-フェナントロリン法
フレイムレス			*
フレイム			*
1,10-フェナントロリン法			

2) マンガン

	フレイムレス	フレイム	吸光度測定法	PAN法
フレイムレス			*	*
フレイム				*
吸光度測定法				
PAN法				

4) 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

	吸光度測定法	比色法	イオンクロマトグラフ法
吸光度測定法		*	*
比色法			*
イオンクロマトグラフ法			

*は、互いに有意差があることを示す(危険率5%)。

III 結果及び考察

各検査機関から送られてきた回答表の結果を基礎データとし、統計処理を行った^{2) 3) 4)}。

すなわち、①各検査機関ごとの測定データの平均値、測定範囲及びCV値をまとめ(表1)、②Grubbsの棄却検定(有意差:5%)を行い、③全データの統計量をまとめ(表2)、④x-R管理図を作成し(図.1)、⑤分散分析(有意差:5%)を行った。さらに、必要があるときは⑥t-検定を行った(表3,4)。なお、本来、x-R管理図では、平均値の平均を中心線とした管理限界を設定するものであるが、今回は、この管理限界に加えて、設定値を中心線としその±10%も管理限界とした。つまり管理限界外にあるというのは前者および後者のどちらの管理限界内にも位置していないということを指すものである。

1) 鉄

参加は15機関で、そのうちフレイムレス原子吸光度法が7機関、フレイム原子吸光度法が4機関、1,10-フェナントロリンによる吸光度法が3機関、1,10-フェナントロリンによる吸光度法の変法と思われるFerro Ver法(統計処理上は1,10-フェナントロリンによる吸光度法に含めた)が1機関であった。各検査機関個別のデータでは平均値が添加量±10%を超えていた機関は機関D, F, K, Lの4機関、CV値が10%を超えていた機関は機関Iの1機関であった。

Grubbsの棄却検定(有意差:5%)を行ったところ、1,10-フェナントロリンによる吸光度法で検査を行った機関F, Kの値が棄却されることになった。なお、統計的処理には、異常値を含めた場合と棄却した場合とを区別して行った。全体の平均値はいずれの場合においても良好であったが、CV値についても棄却前は20%を超えていたが、棄却後は10%以内の値となった。また、母集団分布の尺度となる尖度や歪度も棄却後は0に近づいた。

x-R管理図では、平均値が管理限界を超えたのが機関F, K, Lの3機関、範囲の管理限界を超えたのが機関H, Iの2機関であった。

分散分析を行ったところ、危険率5%で有意差があったため、t-検定を行ったところ、機関F, Kはどの検査機関とも平均値に有意な差があった。また、測定法ごとにt-検定を行ったところ、フレイムレス原子吸光度法とフレイム原子吸光度法間には有意差がなかったが、1,10-フェナントロリンによる吸光度法はフレイムレス及びフレイム原子吸光度法と有意差があった。

次に、上記の統計処理によって、引がかかってきた機関D, F, H, I, K, Lについて考察すると、機関Hについては通常の測定法では10倍に濃縮して、0.3~1.2mg/lの範囲で測定していたが、今回は濃縮せず直接測定したのがばらつきの大きくなった原因と思われる。機関Lは検量線の上限が0.1mg/lと偶然今回の設

定値と同じであった、検出量が頭打ちとなり、低い値が出た可能性がある。1,10-フェナントロリンによる吸光光度法で測定した4機関とも、測定値は高めの数値が出るなど、他の方法と有意差があったが、特別な機器が必要なく、大量の試料を同時に処理するには向いていると思われる。また、機関Kの測定範囲は小さいものの、測定のために検量線を作成していないのが原因の一端と思われ、測定ごとに標準と比較するだけの操作で測定値はかなり改善されると思われる。

2) マンガン

参加は16機関で、そのうちフレームレス原子吸光光度法が10機関、フレーム原子吸光光度法が4機関、吸光光度法が1機関、PAN法1機関であった。各検査機関個別のデータでは平均値が添加量 $\pm 10\%$ を超えていた機関は機関Fの1機関、CV値が10%を超えていた機関はなかった。

Grubbsの棄却検定を行うと、機関Fの値のみが棄却されることになった。棄却値を含めていても平均値およびCV値は良好であったが、尖度や歪度は棄却することによって0に近づいた。

x-R管理図でも、機関Fのみが平均値、範囲ともに管理限界を超過した。

分散分析を行うと有意差があったため、t検定を行うと、機関Fのみが他の機関すべてに対して有意差があった。また、測定方法別に行うと、フレームレス原子吸光光度法とフレーム原子吸光光度法間、フレーム原子吸光光度法と吸光光度法間、吸光光度法とPAN法間については有意差はなかった。

機関Fについては、標準試料の劣化、希釈誤差、測定器具の汚染等さまざまな原因が考えられるが、標準の測定直後の測定値が高く、そして、次の測定値は低い、3番目の測定値から値が徐々に上がっていることから、メモリ効果が生じているので、ドリフト補正の導入や昇温（灰化）プログラムの変更で改善される余地はあると思われる。

3) 硬度

参加は16機関で、すべての機関がEDTAによる滴定法で分析していた。ただ、指示薬としてUBTを2機関は使用し、14機関はEBT指示薬を使用していた。各検査機関個別のデータでは平均値が添加量 $\pm 10\%$ を超えていた機関は機関E, G, Jの3機関でCV値が10%を超えていた機関はなく、室内でのばらつきはほとんどなく、良好であったといえる。

Grubbsの棄却検定を行うと、機関Eの値のみが棄却されることになった。棄却値を含めていても平均値およびCV値は良好であったが、棄却することによって

尖度は変化がなかったものの歪度はかえって悪くなった。

x-R管理図でも、機関E, G, Jの3機関が平均値の管理限界を超過し、機関Gは範囲の管理限界も超過した。

分散分析を行うと有意差があったため、t検定を行うと、機関Eのみが他の機関すべてに対して有意差があり、機関G, Jはお互い同士以外とは有意差があった。また、指示薬間で行うと有意差が見られた。共存イオンの影響について、0.01mol/l塩化マグネシウム溶液や10% (W/V) シアン化カリウム溶液の添加を行うのが通常操作であるが、今回の設定では影響がないと思われるので、統計処理上、特に配慮は行わなかった。

機関Eの測定値が低いことについて原因を考えると、指示薬としてUBTの使用が考えられるが、同じUBTを使用した機関Fの測定値は良好であったことから、指示薬の影響ではなく、何か他に原因があると思われる。機関G, Jは測定値が他の機関に比べると高い。原因としては、発色の速度が緩やかなため、滴下量が多くなることが考えられる。

4) 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

参加は16機関で、直接、吸光光度法(220nm)で測定したのが9機関、カドミウム・銅カラム還元法など何らかの操作を行って発色させた後、吸光光度法で測定したのが3機関(うち2機関は硝酸性窒素と亜硝酸性窒素を別個に測定)、イオンクロマトグラフ法を用いたのが4機関であった。各検査機関個別のデータでは平均値が添加量 $\pm 10\%$ を超えていた機関は機関Kの1機関、CV値が10%を超えていた機関はなかった。

Grubbsの棄却検定を行うと、機関Kの値のみが棄却されることになった。棄却値を含めていても平均値およびCV値は良好であったが、尖度や歪度は棄却することによって0に近づいた。

x-R管理図でも、機関Kのみが平均値の管理限界を超過し、機関H, I, Jが範囲の管理限界を超過した。

分散分析を行うと有意差があったため、t検定を行うと、機関K, Pが他の機関すべてに対して有意差があった。また、測定方法別に行うと、簡易な吸光光度法と発色後の吸光光度法間についてのみに有意差がなかった。

機関II, Pは、検量線は超えていないものの上限付近で測定している。

機関J, Kは定期的に標準と比較することが必要であると思われる。

5) フッ素

参加は6機関で、イオン電極法が2機関、イオンクロマトグラフ法がすべての機関が4機関であった。各検査機関個別のデータでは平均値が添加量 $\pm 10\%$ を超えていた機関は機関Lの1機関で、CV値が10%を超えていた機関はなく、室内でのばらつきはほとんどなく、良好であったといえる。

Grubbsの棄却検定で棄却された機関はなかった。平均値、CV値および尖度は良好であったが、歪度はややマイナスに偏っていた。

x-R管理図では、機関Lのみが平均値の管理限界を超過していた。

分散分析を行うと有意差があったため、t-検定を行うと、機関Lのみが他の機関すべてに対して有意差があった。また、イオン電極法とイオンクロマトグラフ法間でも有意差が見られた。

機関Lについて原因を考えると、測定値のばらつきは小さいので標準の劣化等が考えられる。

5) 塩素イオン

参加は16機関で、そのうちモール法が12機関、イオンクロマトグラフ法が4機関であった。各検査機関個別のデータでは平均値が添加量 $\pm 10\%$ を超えていた機関は機関D, G, I, J, K, Lの6機関、CV値が10%を超えていた機関はなかった。

Grubbsの棄却検定(有意差:5%)を行ったところ、棄却される機関はなかった。全体の平均値は設定値より1割程度高く、CV値についても15.4%と高かった。また、尖度や歪度は他の項目と比較すれば良好であったといえる。

x-R管理図では、平均値が管理限界を超えたのが機関D, G, I, J, K, Lの6機関、範囲の管理限界を超えたのが機関Jの1機関であった。

分散分析を行ったところ、危険率5%で有意差があったため、t-検定を行ったところ、機関A, C, I, Lはどの検査機関とも平均値に有意な差があった。また、測定法で比べても有意差があった。また、モール法において、ブランクもしくは試料への塩化ナトリウム標準溶液の添加がない場合は測定値が高くなる傾向があった。

次に、上記の機関A, C, D, G, I, J, K, Lについて考察すると、機関A, C, D, G, I, J, Kの7機関は標準添加を行っていないモール法であったため、終点のはっきりせず、つい滴定しすぎた可能性がある。

事実、これらの機関の一部からは滴定の終点が変わりづらいという声があった。ブランクを行えば、ブランクとの比較により、終点が若干はわかりやすくなるとおもわれる。機関Lについては、検量線の2倍のところで測定したのが原因であると思われる。

6) 硫酸イオン

硫酸イオンは昭和33年には水質基準(200ppm)が設定されていたが、その後の改正では削除されている。今回は陰イオンのグループの一項目として、実施した。

参加は4機関で、すべてイオンクロマトグラフ法であった。各検査機関個別のデータでは平均値が添加量 $\pm 10\%$ を超えていた機関やCV値が10%を超えていた機関はなかった。

Grubbsの棄却検定を行っても棄却された機関はなかった。平均値、CV値、尖度、歪度は良好であった。

x-R管理図でも、機関Nのみが範囲の管理限界をわずかに超過した。

分散分析を行うと有意差があったため、t-検定を行うと、機関Nのみが他の機関すべてに対して有意差がなかった。

IV まとめ

今回行った外部精度管理ではCV値がおおむね20%以内であり、標準試薬を配布していない精度管理としては良好な成績であったと考えられる。棄却率も5.6%と非常に良好であった。設定値 $\pm 10\%$ 以内という目標に対しても、達成率82%と満足のゆく結果となった。鉄や塩素イオンでは設定値 $\pm 10\%$ を超えた機関が他の項目に比べて、若干多かった。

今回が外部精度管理の実施が最初ということもあって、準備不足や若干の不手際があったが、今後も分析精度の向上のためには、定期的な外部精度管理の実施が必要不可欠であると思われる。

今回の外部精度管理で満足のいく結果が出たかどうかに関わらず、より一層各自それぞれの機関で精度を維持、向上させる必要がある。

文 献

- 1) 日本水道協会: 上水試験方法 解説編1993年度版, 1~49, (1993) .
- 2) 日本規格協会: JIS Z 8402 (分析・試験の許容差通則), (1991) .
- 3) 日本規格協会: JIS Z 9021 (管理図法), (1954) .
- 4) 日本規格協会: JIS Z 9041 (測定値の処理方法), (1968) .