

平成25年度  
水質検査精度管理結果

千葉県水道水質連絡協議会

水質検査精度管理委員会

# 目 次

I	水質検査精度管理の背景	1
II	第1回外部精度管理（鉛及びその化合物）	2
1	実施の概要	2
(1)	実施項目	2
(2)	参加機関	2
(3)	試料濃度の設定及び配付試料の事前検討	2
(4)	配付試料	3
(5)	実施期間	4
(6)	実施方法	4
(7)	評価基準	4
2	実施結果及び評価	5
(1)	報告データ数及び試験方法	5
(2)	実施結果	5
(3)	基本統計量及びヒストグラム	7
(4)	評価	7
3	データ集計及び解析	8
(1)	試験担当者の経験年数	8
(2)	試験開始時間及び試料の保存状況	8
(3)	前処理	8
(4)	試験方法	8
(5)	検量線	9
(6)	検査実施標準作業書	10
4	試験上の留意点及び問題点	10
5	精度管理に関する意見	11
6	まとめ	12
7	資料	13
	表9 試料の保存及び前処理	14
	表10 一斉分析を行った項目、「鉛及びその化合物」の検量線、定量下限値	15
	表11 使用した硝酸、標準液、精製水	16
	表12-1 使用機器及び測定条件（別表第3 フレームレス - 原子吸光光度計）	18
	表12-2 使用機器及び測定条件（別表第5 誘導結合プラズマ発光分光分析装置）	18
	表12-3 使用機器及び測定条件（別表第6 誘導結合プラズマ - 質量分析装置）	19
	表13 使用器具の洗浄方法	19

表14 棄却された機関における、精度管理実施後の対応状況に係るアンケート結果

-----	2 1
平成25年度第1回水質検査外部精度管理実施要領 -----	2 2
III 第2回外部精度管理（ホルムアルデヒド） -----	3 0
1 実施の概要 -----	3 0
（1）実施項目 -----	3 0
（2）参加機関 -----	3 0
（3）試料の濃度設定 -----	3 0
（4）試料濃度の経時変化確認 -----	3 0
（5）配付試料 -----	3 1
（6）実施期間 -----	3 2
（7）実施方法 -----	3 2
（8）評価基準 -----	3 2
2 実施結果及び評価 -----	3 3
（1）報告データ数及び試験方法 -----	3 3
（2）実施結果 -----	3 3
（3）基本統計量及びヒストグラム -----	3 5
（4）評価 -----	3 5
3 データ集計及び解析 -----	3 6
（1）試験担当者の経験年数 -----	3 6
（2）試験実施日時及び試料保存温度 -----	3 6
（3）前処理 -----	3 7
（4）検量線標準液調製 -----	3 8
（5）検量線の濃度範囲等 -----	3 9
（6）定量方法 -----	4 0
（7）試薬類 -----	4 0
4 棄却された機関のアンケート調査結果 -----	4 1
5 試験上の留意点及び問題点 -----	5 6
6 精度管理に関する意見 -----	5 6
7 まとめ -----	5 7
平成25年度第2回水質検査外部精度管理実施要領 -----	5 9

付録1	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(抜粋) -----	6 9
	別表第3、第5、第6 鉛及びその化合物	
	別表第19 ホルムアルデヒド	
付録2	水道水の水質基準 -----	8 1
付録3	データ解析で用いた記号及び用語 -----	8 2
付録4	千葉県水道水質管理連絡協議会会則 -----	8 7
付録5	水質検査精度管理委員会運営規程 -----	9 1
付録6	平成25年度水質検査精度管理委員会委員名簿 -----	9 3
付録7	平成25年度参加機関 -----	9 4
付録8	水質検査精度管理実施の記録 -----	9 5

## I 水質検査精度管理の背景

水道法第4条による水道水の水質基準は、その時々科学的知見の集積に基づき改正が行われてきた。平成4年の水質基準の制定の際には、基準項目が拡大されるとともに、水質基準を補完するための監視項目等が示され、多くの化学物質について注意が払われるようになった。

また、『水道水質管理計画の策定』（平成4年12月厚生省生活衛生局水道環境部長通知）により、都道府県は、水質管理計画の策定を求められ、精度管理については、この管理計画の中で、様々な種類の微量化学物質の検査に対応できるよう、関係水質検査機関内や検査機関相互間での実施に係る計画を盛り込むこととされた。

これを受けて、本県では平成5年11月に『千葉県水道水質管理計画』を策定し、その円滑な実施を図るために、平成6年3月に『千葉県水道水質管理連絡協議会』を発足させた。

この協議会は、水質検査、水質監視に係る様々な問題についての検討と相互の情報交換を行うことを目的としており、目的を達成するために必要に応じて委員会を置くことができる規定されている。この規定のもと、水質検査精度の向上を図ることを目的として、平成7年7月に『水質検査精度管理委員会』が発足した。

一方、平成4年の水質基準の大幅な改正から約10年が経過し、社会的、科学的状況を踏まえ、水道水質基準項目の見直し及び検査方法等の改正等が行われ、50項目を水質基準とした水質基準に関する省令(平成15年厚生労働省令第101号)が平成16年4月から施行された。

この水質基準改正では、従来の一括改正方式から、最新の科学的知見に従い基準を改正する逐次改正方式に改められた。その後、平成20年4月の塩素酸の追加、平成21年4月の1,1-ジクロロエチレンの削除及びシス-1,2-ジクロロエチレンをシス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンに改める改正を経て、現在は50項目について水質基準が設定されている。

また、平成16年3月から水質検査を受託できる者が厚生労働大臣による指定制から登録制に改正され、平成25年12月末現在、県内に検査所を有する大臣登録の水質検査機関は8機関となった。

本委員会においては、年度毎に精度管理を行う水質検査項目を決定し、衛生研究所を主体に水道事業者、大臣登録の検査機関等の参加のもとに特定共通試料に係る検査を実施し、その検査結果により、各検査機関における機関差や誤差要因の解析等の評価を行い、水質検査精度の向上を図っている。

平成25年度は、第1回目に鉛及びその化合物を、第2回目にホルムアルデヒドを対象に外部精度管理を実施した。

## II 第1回外部精度管理

### 1 実施の概要

#### (1) 実施項目

鉛及びその化合物

#### (2) 参加機関

34 機関

なお、参加機関の内訳は、水道事業者等の水質検査機関 9 機関、地方公共団体の機関 1 機関、登録水質検査機関 24 機関であった。

#### (3) 試料濃度の設定及び配付試料の事前検討

水質基準の 5 分の 1 程度 ( $2\mu\text{g/L}$ ) の精度を調査することを目的として試料濃度を設定し、実際に配付する試料の濃度は、その 20 倍の濃度 (約  $40\mu\text{g/L}$ ) とし、各機関が希釈を行った上で測定を行うこととした。

##### ア 設定濃度における試料の安定性の事前検討

試料保存期間中の経時変化を確認するために、事前に、試料を「平成 25 年度第 1 回水質検査外部精度管理作業手順書」に基づいて調製し、保存した。調製日当日 (0 日目) から 3 日目、7 日目、10 日目、15 日目に各日 5 本を希釈し、「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。) の別表第 6「誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法」に基づいて測定した結果、鉛及びその化合物の平均値は  $1.99\mu\text{g/L}$  であり、変動係数は 0.8%であった。

このことから、配付試料保存期間中の経時変化の影響はないと判断し、配付試料を決定した。

表 1 事前検討における試料保存期間中の経時変化

	保存期間別測定値 ( $\mu\text{g/L}$ )					平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)
	0 日目	3 日目	7 日目	10 日目	15 日目			
鉛及びその化合物	2.01	2.00	2.00	1.97	1.99	1.99	0.015	0.8

注) 測定値は 5 本測定の平均値

#### (参考) 千葉県衛生研究所における測定条件等

試料 50mL に硝酸 0.5mL を添加し、95°C で 90 分加熱処理を行った後、以下の条件で測定を行った。

- ・ 使用装置 : Agilent 社製 7500ce
- ・ 内部標準物質 : タリウム
- ・ 高周波出力 : 1600W

イ 配付容器、使用器具からの溶出の確認

配付容器及び配付試料の調製に使用する器具について、1%硝酸溶液に2週間浸漬し、その浸漬液を告示法の別表第6「誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法」に基づいて測定したところ、全て当所の定量下限値(0.001mg/L)未満であった。

これにより、配付容器及び配付試料の調製に使用する器具からの鉛及びその化合物の溶出がないことを確認した。

(4) 配付試料

超純水に鉛標準液及び硝酸を添加し、鉛及びその化合物の濃度が約40µg/Lになるよう調製したものを試料とした。平成25年7月1日に調製後、分注・梱包し冷蔵室(4℃)に保存した。以下調製試料について示した。

ア 標準品及び試薬

・「鉛標準液」1000mg/L

(関東化学社製 Lot No.501H9521 保証期限2015年1月末)

・「硝酸 1.42 ultrapur-100」

(関東化学社製 Lot No.412U1077 保証期限2013年12月末)

イ 試料調製用超純水

千葉県衛生研究所(以下、「当所」という。)で製造した超純水を使用した。なお、この超純水中に妨害物質が含まれていないことは事前に確認した。

(超純水製造装置: Millipore社製 Milli-Q® Advantage A10®)

ウ 試料の調製

超純水を5Lメスフラスコに受け、硝酸50mL及び鉛標準液0.2mLを添加し、定容の上、転倒攪拌し、20Lポリタンクに注いだ。この操作を4回繰り返す、計20Lの試料を調製した。

エ 配付試料の梱包及び配付方法

容量250mLポリプロピレン製容器(アイボーイ細口瓶)にラベルを貼り、試料約250mLずつ64本分注し、蓋を閉めた後、ビニールテープで巻いた。これをファスナー付きビニール袋(ラミジップ透明タイプ)に入れた後、緩衝材入り封筒(パースルバッグ)に入れ、冷蔵室(4℃)で保存した。

翌日、配送業者に31機関分の試料の冷蔵配送を依頼した。3機関に対しては、当所で直接試料を配付した。

オ 配付試料の容器間の均一性及び経時変化

容器間の均一性を調べるために、配付試料調製日(7月1日)に調製した試料から無作為に5本を抜き取った。

これら5本の容器から、試料各5mLをマイクロピペットでポリメチルペンテン(PMP)製メスフラスコに採り、超純水で100mLとしたものを、告示法の別表第6「誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法」に基づいて測定した結果を表2に示した。鉛及びその化合物の平均値は2.09µg/Lであり、変動係数は0.7%であった。

表 2 容器間の均一性

	容器別測定値 (µg/L)					平均値 (µg/L)	標準偏差 (µg/L)	変動係数 (%)
	1	2	3	4	5			
鉛及びその化合物	2.094	2.109	2.081	2.071	2.085	2.09	0.014	0.7

次に配付試料保存期間中の経時変化を確認するために、配付試料を実施要領に基づいて保存し、無作為に 20 本抜き取り、配付試料調製後 3 日目、7 日目、10 日目、15 日目に各日 5 本ずつ測定した結果を表 3 に示した。なお、0 日目の測定値は表 2 の値を用いた。鉛及びその化合物の平均値は 2.01µg/L であり、変動係数は 2.4%であった。

表 3 配付試料保存期間中の経時変化

	保存期間別測定値 (µg/L)					平均値 (µg/L)	標準偏差 (µg/L)	変動係数 (%)
	0 日目	3 日目	7 日目	10 日目	15 日目			
鉛及びその化合物	2.09	1.97	1.98	1.99	2.00	2.01	0.048	2.4

注) 測定値は 5 本測定の平均値

(5) 実施期間

試料発送年月日：平成 25 年 7 月 2 日（火）

書類の提出期限：平成 25 年 7 月 17 日（水）

(6) 実施方法

参加機関は「平成 25 年度第 1 回水質検査外部精度管理実施要領」に基づき各機関の検査実施標準作業書（以下、「SOP」という。）により試験し、測定結果報告書及び関係書類を当所に提出することとした。なお、その報告値については統計処理の都合上、有効数字 3 桁とした。

(7) 評価基準

参加機関の平均値を用いて危険率 5%で Grubbs の棄却検定を行い、棄却された機関を除き Z スコアを求めた。以下の評価基準ア、イのいずれかに当てはまる場合、検査精度が良好でないと評価した。

ア Z スコアの絶対値が 3 以上かつ誤差率が ±10%を超えた場合

イ 報告値の変動係数が 10%を超えた場合



## 2 実施結果及び評価

### (1) 報告データ数及び試験方法

参加機関数は 34 であったためデータ数は 34 となった。試験方法は、告示法別表第 3「フレイムレス原子吸光光度計による一斉分析法」（以下、「FL-AAS 法」という。）に基づいて実施されていた機関が 3 機関、告示法別表第 5「誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法」（以下、「ICP-AES 法」という。）に基づいて実施されていた機関が 5 機関、告示法別表第 6「誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法」（以下、「ICP-MS 法」という。）に基づいて実施されていた機関が 26 機関であった。

### (2) 実施結果

全参加機関 34 機関からの報告値を用いて危険率 5%で Grubbs の棄却検定を行った結果、3 機関が棄却された。

棄却された 3 機関に、精度管理実施後の対応状況についてアンケート調査を行った。その結果、2 機関は標準原液分取の際に用いた器具（プッシュポンプ式体積計、マイクロピペット）の精度の低下を原因と判断しており、対応策として標準原液の分取の際にホールピペットを使用することとしていた。残りの 1 機関は測定機器の感度不足あるいは感度不安定を原因と判断していたが、9 月で原子吸光分光光度計を廃止し、10 月初旬から測定装置を ICP 発光分析装置に更新していた。

棄却された 3 機関を除いた後、機関の平均値の昇順（小→大）で No.1 から 31 までの昇順番号を付け、以降、当該昇順番号を機関番号としてデータ集計した。参加機関における配付試料の報告値を表 4 に示した。

また、棄却された機関における配付試料の報告値についても機関の平均値の昇順（小→大）で No.32 から 34 までの昇順番号を付け、表 5 に示した。

表4 参加機関（棄却された機関を除く）における配付試料<sup>1)</sup>の報告値

機関番号 <sup>2)</sup>	試験方法 <sup>3)</sup>	5回測定の結果					平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)	Zスコア <sup>4)</sup>	誤差率 <sup>5)</sup> (%)
		1	2	3	4	5					
1	ICP-MS	1.82	1.84	1.82	1.82	1.85	1.830	0.014	0.8	-3.1	-8.0
2	ICP-AES	1.85	1.89	1.80	1.80	1.89	1.846	0.045	2.4	-2.8	-7.2
3	ICP-MS	1.88	1.91	1.86	1.92	1.92	1.898	0.027	1.4	-1.8	-4.6
4	ICP-MS	1.90	1.92	1.90	1.91	1.92	1.910	0.010	0.5	-1.5	-4.0
5	ICP-MS	1.91	1.92	1.92	1.92	1.92	1.918	0.004	0.2	-1.4	-3.6
6	ICP-MS	1.78	2.02	1.97	1.94	1.97	1.936	0.092	4.7	-1.0	-2.7
7	ICP-MS	1.94	1.94	1.92	1.95	1.95	1.940	0.012	0.6	-1.0	-2.5
8	ICP-MS	1.98	1.94	1.98	1.95	1.89	1.948	0.037	1.9	-0.8	-2.1
9	ICP-MS	1.98	1.94	1.92	1.98	1.99	1.962	0.030	1.5	-0.5	-1.4
10	ICP-MS	1.95	1.97	1.97	1.97	1.97	1.966	0.009	0.5	-0.5	-1.2
11	ICP-MS	1.96	1.95	1.96	1.97	2.00	1.968	0.019	1.0	-0.4	-1.1
12	ICP-MS	1.99	1.96	1.91	2.04	1.94	1.968	0.050	2.5	-0.4	-1.1
13	ICP-MS	1.95	1.95	1.96	1.94	2.05	1.970	0.045	2.3	-0.4	-1.0
14	ICP-MS	1.97	1.98	1.98	1.96	1.98	1.974	0.009	0.5	-0.3	-0.8
15	ICP-MS	1.97	1.98	2.00	1.98	1.97	1.980	0.012	0.6	-0.2	-0.5
16	ICP-MS	2.02	1.99	1.97	1.98	1.99	1.990	0.019	0.9	0.0	0.0
17	ICP-AES	1.91	2.02	1.98	1.95	2.10	1.992	0.073	3.6	0.0	0.1
18	ICP-MS	1.98	1.98	2.02	2.01	1.97	1.992	0.022	1.1	0.0	0.1
19	ICP-MS	1.97	2.01	2.05	1.96	1.98	1.994	0.036	1.8	0.1	0.2
20	ICP-MS	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.000	0.000	0.0	0.2	0.5
21	ICP-AES	2.02	2.02	1.98	1.97	2.02	2.002	0.025	1.2	0.2	0.6
22	ICP-MS	2.01	2.00	1.97	1.97	2.06	2.002	0.037	1.8	0.2	0.6
23	ICP-MS	2.01	1.99	2.01	2.04	1.98	2.006	0.023	1.1	0.3	0.8
24	ICP-AES	2.04	2.06	2.04	2.05	2.03	2.044	0.011	0.6	1.0	2.7
25	ICP-MS	2.02	2.06	2.06	2.04	2.05	2.046	0.017	0.8	1.1	2.8
26	ICP-MS	2.07	2.08	2.08	2.08	2.09	2.080	0.007	0.3	1.7	4.5
27	ICP-MS	2.08	2.12	2.11	2.13	2.12	2.112	0.019	0.9	2.4	6.1
28	ICP-MS	2.11	2.13	2.11	2.10	2.15	2.120	0.020	0.9	2.5	6.5
29	ICP-MS	2.08	2.12	2.18	2.18	2.11	2.134	0.044	2.1	2.8	7.2
30	ICP-AES	2.20	2.07	2.22	2.11	2.15	2.150	0.062	2.9	3.1	8.0
31	ICP-MS	2.15	2.16	2.17	2.17	2.15	2.160	0.010	0.5	3.3	8.5

- 注1) 配付試料は、超純水に鉛標準液及び硝酸を添加し、鉛及びその化合物の濃度が約40 $\mu\text{g/L}$ になるよう調製したものであり、これを20倍希釈したものの測定値を報告することとした。  
 注2) 機関番号は、測定値の平均値を小から大に並び替えたデータ集計用の番号である。  
 注3) ICP-AES：誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法  
 ICP-MS：誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法  
 注4) Zスコアは中央値から計算した。  
 注5) 誤差率は中央値からの誤差で計算した。

表5 棄却された機関における配付試料<sup>1)</sup>の報告値

機関番号 <sup>2)</sup>	試験方法 <sup>3)</sup>	5回測定の結果					平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)
		1	2	3	4	5			
32	FL-AAS	1.60	1.76	1.60	1.50	1.63	1.618	0.093	5.8
33	FL-AAS	2.43	2.29	2.58	2.31	2.39	2.400	0.116	4.8
34	FL-AAS	2.70	2.85	2.64	2.74	2.84	2.754	0.090	3.3

- 注1) 配付試料は、超純水に鉛標準液及び硝酸を添加し、鉛及びその化合物の濃度が約40 $\mu\text{g/L}$ になるよう調製したものであり、これを20倍希釈したものの測定値を報告することとした。  
 注2) 機関番号は、測定値の平均値を小から大に並び替えたデータ集計用の番号である。  
 注3) FL-AAS：フレームレス原子吸光光度計による一斉分析法

(3) 基本統計量及びヒストグラム

基本統計量を表 6、各機関平均値のヒストグラムを図 1 に示した。

表 6 基本統計量

データ数	31
最大値	2.160
第 3 四分位	2.025
中央値	1.990
第 1 四分位	1.955
最小値	1.830
標準偏差	0.081
平均値	1.995

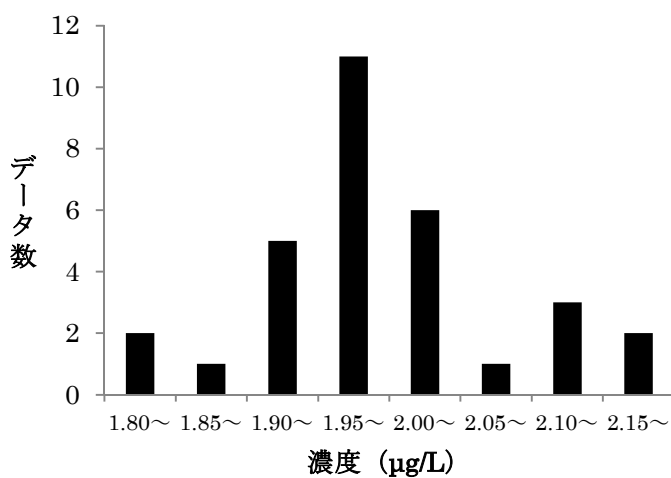


図 1 各機関における平均値のヒストグラム

(4) 評価

ア Z スコアの絶対値が 3 以上かつ誤差率が ±10% を超えた機関

該当する機関はなかった。

イ 報告値の変動係数が 10% を超えた機関

該当する機関はなかった。

したがって、検査精度が良好でないと評価される機関はなかった。

### 3 データ集計及び解析

#### (1) 試験担当者の経験年数

試験担当者の経験年数別各群の基本統計量を表 7 に示した。経験年数の違いにより報告値の平均値に差が認められるかについて、5 年未満群と 5 年以上群間で F 検定を行ったところ、有意水準 5% で分散の差は認められなかった。このことから、分散が等しいと考えられる場合の平均値の差の検定 (Student の t 検定) を行ったところ、有意水準 5% で有意差が認められた。

表 7 経験年数別の基本統計量

経験年数	機関数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	分散	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)
1 年未満	5	2.02	0.00524	0.072	3.6
1 年以上 3 年未満	11	2.01	0.00617	0.079	3.9
3 年以上 5 年未満	4	2.04	0.00525	0.072	3.6
5 年以上 10 年未満	8	1.96	0.00678	0.082	4.2
10 年以上	3	1.92	0.00533	0.073	3.8

#### (2) 試験開始時間及び試料の保存状況

告示法では、試料の保存について「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」と規定されている。

本精度管理では、参加機関によって試料の到着時刻が異なるため、試料の到着時刻を基準として試験開始までに要した時間を算出し、集計したところ、全ての機関が試料到着後 2 週間以内に試験を開始していた。

試料の保存温度については、試料到着日に試験を開始していなかった機関はいずれも 2~10℃で保存していた。

#### (3) 前処理

告示法では、検水について前処理として加熱処理を行うことが規定されており、全ての機関の SOP にその旨が記載されていたが、2 機関 (機関番号 4、12) が加熱処理を行ってなかった。

また、告示法で「濁りがある場合はろ過し、ろ液を試験溶液とする」とあるが、ろ過を行った機関はなかった。

#### (4) 試験方法

試験方法別の基本統計量を表 8 に、平均値のヒストグラムを図 2 に示した。本精度管理では FL-AAS 法を用いた機関のデータがないので、ICP-AES 法と ICP-MS 法について、試験方法の違いにより報告値の平均値に差が認められるかについて F 検定を行ったところ、有意水準 5% で分散の差は認められなかった。このことから、分散が等しいと考えられる場合の

平均値の差の検定（Student の t 検定）を行ったところ、有意水準 5% で有意差は認められなかった。

表 8 試験方法別の基本統計量（棄却された機関を除く）

試験方法	機関数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	分散	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)
FL-AAS 法	0	-	-	-	-
ICP-AES 法	5	2.01	0.0120	0.11	5.5
ICP-MS 法	26	1.99	0.00596	0.077	3.9

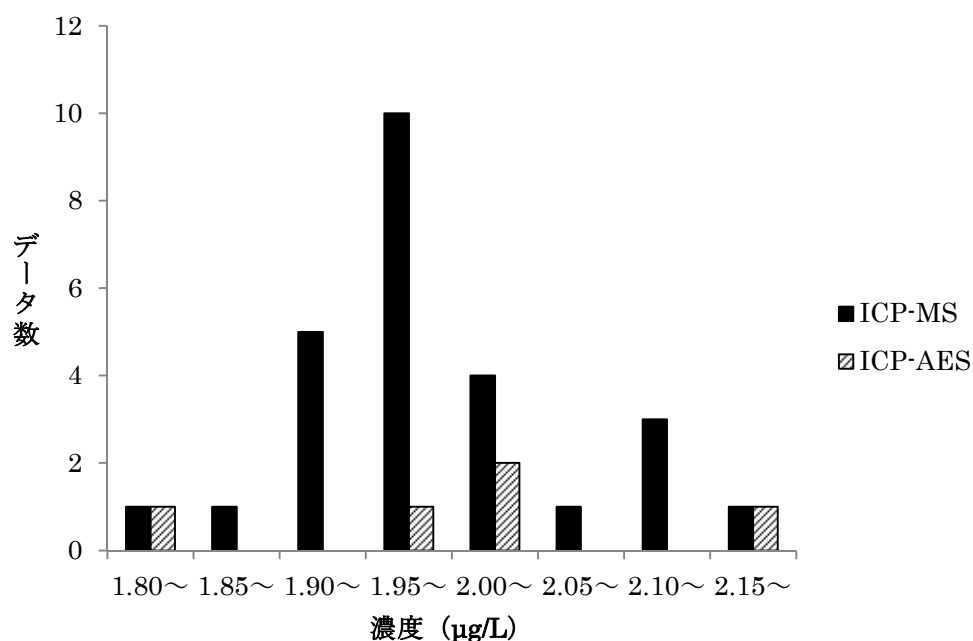


図 2 試験方法別の平均値のヒストグラム

#### (5) 検量線

##### ア 定量方法

配付試料の鉛及びその化合物の濃度が検量線濃度範囲を超えていた機関はなかった。

##### イ 検量線の点数及び濃度範囲

告示法では、検量線の作成について、検量線の点数は4点以上とし、鉛及びその化合物濃度はFL-AAS法及びICP-AES法で0.001~0.1mg/L、ICP-MS法で0.0002~0.02mg/Lを超えてはならないと規定されているが、機関番号6は低濃度側の1点が、機関番号12は高濃度側の3点が告示法で定める濃度範囲に含まれていなかった。

また、0 $\mu\text{g/L}$ を検量線に含めていた機関が22機関あった。

##### ウ 定量下限値

鉛及びその化合物の定量下限値について、それぞれ検量線の濃度範囲（0 $\mu\text{g/L}$ を検量線標準液に使用していた機関については、0 $\mu\text{g/L}$ を除いた濃度範囲）に比べて低い値を設定していた機関が、ICP-MS法を用いた機関で7機関あった。

エ 使用した標準品

全ての機関が市販の標準品を使用していた。このうち、鉛及びその化合物単品を使用していた機関が16機関、他元素との混合品を使用していた機関が15機関あった。

オ 使用した器具

検量線標準液の調製に用いたピペットについて、ホールピペットを使用していた機関が11機関、マイクロピペットを使用していた機関が20機関あった。

また、使用した器具の洗浄について、洗浄の過程で硝酸を用いていた機関が28機関、塩酸を用いていた機関が1機関、酸を使用しないで洗浄していた機関が2機関あった。

(6) 検査実施標準作業書 (SOP)

平成 24 年厚生労働省告示第 66 号で告示法の一部が改正されたことに伴い、空試験の実施及び連続運転する場合の措置について新たに規定された。対応状況を提出された SOP から確認した。

ア 空試験

空試験の実施について明記されていない機関が 3 機関あった。

イ 連続運転する場合の措置

オートサンプラーを用いて 10 以上の試験を連続的に実施した場合の措置について明記されていない機関が 2 機関あった。また、SOP に措置については明記されていたが「概ね試料 20 本おきに」確認するよう記載されていた機関が 1 機関あった。

4 試験上の留意点及び問題点

参加機関に記載していただいた内容を転載したので、各機関で参考にしていきたい。

機関番号	内 容
6	分析開始前に、検量線作成、試料希釈等分析に必要な分の 1v/v%硝酸溶液を作成しておき、それを用いてすべての操作を行っている。
7	操作ブランク検出の観点から加熱分解容器はガラス製ビーカーではなく、PP 製の容器を使用しています。
8	一斉分析法により、測定可能な全元素をターゲットにする場合は、希釈に使用する器具類の材質にも配慮する。(溶出や吸着が考えられるものは使用しない)
14	・前処理前に、ドラフトを稼働しドラフト内を水道水により洗浄を行う。(ほこり等の混入を防ぐため) ・テフロンビーカーに 1v/v%程度の硝酸を洗浄に必要な量採り、時計皿を乗せ、ホットプレート上に置く。ホットプレートを 180℃に設定し、テフロンビーカー壁面に水分が付着する程度に加熱し洗浄する。この硝酸を用いて、オートサンプラー用試験管、メスシリンダー及びメスフラスコを洗浄する。ただし、メスシリンダー及びメスフラスコを洗浄する際は硝酸の温度が下がっていることを確認する。

機関 番号	内 容
15	<ul style="list-style-type: none"> <li>標準液の希釈操作、試料の希釈等でマイクロピペットを使用する際は、採取容量の変更の都度、校正を行ってから使用しました。</li> <li>分析操作の測定機器での検量線作成時に、標準液を注入した後は、流路の洗浄のために5%硝酸溶液を注入し、空試験を測定する前に、標準液からの空試験への汚染の解消に努めました。</li> </ul>
26	前処理用のメスフラスコ等は、必要に応じて使用直前に超純水で洗浄する。
27	<ul style="list-style-type: none"> <li>汚染防止及び精度向上のため、標準原液は16元素を含む一斉分析用の市販品を使用しています。</li> <li>汚染防止のため、試験操作は全て手袋を使用して行っています。また、標準試料と検体はそれぞれ別の場所で保存及び調製を行っています。</li> <li>超純水は試験の直前に製造されたものを使用しています。</li> <li>測定精度確保のため、装置のウォーミングアップは十分に（30分以上）行っています。</li> </ul>
29	<ul style="list-style-type: none"> <li>試料は冷暗所にて保管する。</li> <li>試料を開封したままにしない。</li> <li>器具はあらかじめ硝酸に浸漬しておき、超純水で洗浄したものを使用する。</li> </ul>
30	濃縮時の容器が大きくなるためメスフラスコへ移す時の洗いこみに注意している。
31	汚染を防ぐため、メスフラスコ等の器具は使用時に1%硝酸溶液ですすいしてから使用した。
32	鉛化合物の試料は外部からの汚染の影響を受けやすいため、加熱濃縮の際には毎回ドラフト内の壁面を水拭きしている。また、ブランク及び標準液の感度が通常より高くないかどうかの予備試験を行い、著しく高い場合は外部からの汚染があったものと判断し、別のブランクもしくは標準液を使用している。

## 5 精度管理に関する意見

今回の精度管理に関する御意見を転載しました。今後の精度管理に反映させるべく検討させていただきます。

機関 番号	意 見	コ メ ン ト
3	濃度範囲が明記されていませんでした。値づけやサンプル廃棄の参考にしたいので、書いて頂けたらと思います。	未知試料を測定することを目的としているため、濃度範囲については明記しませんでした。
6	内部標準液の添加量については、自動添加を行っており、基準量（何 mL に対するものなのか）がわからないので、容量比を記した。	内部標準液を自動添加している場合は、添加量が不明である可能性がありますので、報告書の様式では計算上の値を記載していただくようにしました。

機関 番号	意見	コメント
7	シート B にある標準液に関して、中間標準液は1種類ではないため欄を増やすなどを希望します。	このような場合にも対応できるように様式を検討します。
12	試料測定データの強度及び強度比記入の際、入力桁数が不明なため枠をはみ出してしまった。	入力桁数については、各機関において測定可能な桁数で記入していただければ結構です。
15	①試料の容量が少なく室温に戻す作業にかかる時間が軽減されました。 ②保存処理の硝酸が添加済であるならば、告示第 261 号に則って試料採取時に添加した硝酸とみなし、試料採取のときに加えた量を含めて硝酸を検水 100ml に対して 〇ml の割合になるように加えて試験に共した方がいいのではないかと思います。	①今後の参考とさせていただきます。 ②今後の参考とさせていただきます。 実施要領において、硝酸の添加をお知らせしていますが、その目的は配付の際の保存性の観点で添加しています。 本精度管理は日常の試験検査方法で試験を行うことを目的としていますので、通常の検体と同様に扱ってください。
23	「前処理および測定法の詳細」の欄の内部標準物質添加量(mL)は、機器による自動添加の為正確な量は不明です。メーカーへの問い合わせもしましたが、正確な量は不明ということでしたので、空欄としました。	内部標準液を自動添加している場合は、添加量が不明である可能性がありましたので、報告書の様式では計算上の値を記載していただくようにしました。

## 6 まとめ

- (1) 今回の精度管理には、水道事業者等の水質検査機関、地方公共団体の機関及び登録水質検査機関から合わせて 34 機関の参加があった。各機関からの報告値を用いて危険率 5% で Grubbs の棄却検定を行ったところ、棄却された機関は 3 機関あった。また、評価基準である「Z スコアの絶対値が 3 以上かつ誤差率が ±10% を超えた機関」及び「報告値の変動係数が 10% を超えた機関」はなく、検査精度が良好でないと判定された機関はなかった。
- (2) 告示法では、試験方法として FL-AAS 法、ICP-AES 法及び ICP-MS 法の 3 法が規定されている。今回の精度管理では、ICP-AES 法に基づいて試験を行っていた機関が 5 機関、ICP-MS 法に基づいて試験を行っていた機関が 26 機関であった。そこで、検査方法の違いにより報告値に差があるのか統計学的に解析したところ、有意差は認められなかった。
- (3) 告示法では、検水について前処理として加熱処理を行うことが規定されているが、全ての機関の SOP にその旨が記載されているにも関わらず、2 機関は加熱処理を行っていなかった。  
また、告示法で「濁りがある場合はろ過し、ろ液を試験溶液とする」とあるが、ろ過を行っていた機関はなかった。



- (4) 告示法では、検量線の作成について、検量線の点数は4点以上とし、鉛及びその化合物の濃度はFL-AAS法及びICP-AES法で0.001～0.1mg/L、ICP-MS法で0.0002～0.02mg/Lを超えてはならないと規定されているが、0µg/L以外で告示法の濃度範囲を超えた検量線を使用していた機関が2機関、0µg/Lを検量線に含めていた機関が22機関あった。
- (5) 平成 24 年厚生労働省告示第 66 号で告示法の一部が改正されたことに伴い、空試験の実施及び連続運転する場合の措置について新たに明記された。
- 提出されたSOPを確認したところ、空試験の実施について明記されていない機関が3機関、連続運転する場合の措置について明記されていない機関が2機関あった。

## 7 資料

以下の表の作成に当たっては、参加機関から提出された報告書の内容をそのまま記載しました。

表 9 試料の保存及び前処理

表 10 一斉分析を行った項目、「鉛及びその化合物」の検量線、定量下限値

表 11 使用した硝酸、標準液、精製水

表 12-1 使用機器及び測定条件 (別表第 3 フレームレス—原子吸光光度計)

表 12-2 使用機器及び測定条件 (別表第 5 誘導結合プラズマ発光分光分析装置)

表 12-3 使用機器及び測定条件 (別表第 6 誘導結合プラズマ—質量分析装置)

表 13 使用器具の洗浄方法

表 14 棄却された機関における、精度管理実施後の対応状況に係るアンケート結果

表9 試料の保存及び前処理

機関 番号	試料到着日時	試験開始日時	試験終了日時	保存温度 (℃)	前処理					
					希釈後の 試料分取量 (mL)	硝酸添加量 (mL)	加熱の 有/無	加熱温度 (℃)	加熱時間 (分)	最終定容量 (mL)
1	2013年7月3日10時30分	7月12日15時30分	7月12日17時46分	10	100	1	有	130	60	100
2	2013年7月3日16時30分	7月3日17時00分	7月8日17時30分	5	50	5	有	90	120	50
3	2013年7月3日10時00分	7月4日14時00分	7月5日17時42分	10	100	1	有	90	90	100
4	2013年7月3日9時45分	7月4日10時30分	7月4日16時30分	5	10	0.1	無	-	-	10.1
5	2013年7月3日11時00分	7月4日13時00分	7月8日13時30分	4	100	1	有	180	60	100
6	2013年7月3日9時50分	7月3日13時00分	7月4日10時25分	-	50	0.5	有	95	120	50
7	2013年7月3日11時00分	7月4日10時00分	7月5日14時00分	6	50	0.5	有	120	70	50
8	2013年7月3日11時30分	7月5日11時00分	7月5日17時15分	4	15	0.15	有	95	180	15
9	2013年7月3日11時30分	7月5日13時05分	7月5日17時00分	2	50	0.5	有	105	90	50
10	2013年7月3日12時00分	7月4日9時45分	7月4日17時30分	5	15	0.15	有	95	120	15
11	2013年7月3日10時00分	7月5日10時00分	7月5日19時30分	7	50	0.5	有	200	20	50
12	2013年7月3日11時00分	7月16日8時30分	7月16日14時02分	4.0	25	5	無	-	-	500
13	2013年7月3日11時30分	7月3日13時15分	7月3日20時32分	7	50	0.5	有	95	120	50
14	2013年7月2日12時20分	7月3日11時15分	7月3日16時30分	4	100	1	有	180	60	100
15	2013年7月3日11時20分	7月4日9時30分	7月4日12時43分	5	50	0.5	有	95	60	50
16	2013年7月3日11時30分	7月6日11時30分	7月6日16時15分	6	50	0.5	有	250	50	50
17	2013年7月3日11時00分	7月8日15時00分	7月11日19時10分	5	200	5	有	200	240	50
18	2013年7月3日10時00分	7月4日15時00分	7月10日16時00分	5	20	0.2	有	90	90	20
19	2013年7月3日10時50分	7月10日16時05分	7月10日21時31分	4	50	0.5	有	95	92	50
20	2013年7月3日10時00分	7月6日16時30分	7月7日22時00分	5	100	1	有	95	120	100
21	2013年7月3日11時15分	7月6日8時00分	7月6日14時10分	4	250	5	有	100	45	50
22	2013年7月3日11時00分	7月4日10時30分	7月4日19時00分	5	100	1	有	150	20	100
23	2013年7月3日11時00分	7月9日10時30分	7月9日18時00分	4	50	0.5	有	300	90	50
24	2013年7月3日14時00分	7月11日9時00分	7月12日15時00分	5	250	2.5	有	220	360	25
25	2013年7月3日10時00分	7月5日10時00分	7月5日14時40分	4	50	0.5	有	90	100	50
26	2013年7月2日11時00分	7月3日11時00分	7月3日13時58分	4	-	1 (試料100mL に対して)	有	90	60	100
27	2013年7月3日10時30分	7月12日9時00分	7月12日16時30分	5	100	1	有	180	50	100
28	2013年7月3日11時30分	7月8日9時00分	7月8日12時30分	5	50	0.5	有	250	60	50
29	2013年7月3日11時00分	7月8日16時00分	7月11日11時30分	4	50	0.5	有	95	60	50
30	2013年7月3日	7月4日12時00分	7月5日11時40分	7	250	5	有	250	420	50
31	2013年7月2日10時30分	7月10日13時00分	7月10日19時50分	4	50	0.5	有	200	40	50
32	2013年7月3日15時02分	7月3日15時45分	7月4日20時30分	保存なし	50	0.5	有	310	45	50
33	2013年7月3日11時00分	7月3日13時00分	7月3日19時20分	4	20	2	有	130	30	20
34	2013年7月3日10時00分	7月10日9時00分	7月11日18時00分	10	100	1	有	140	160	100

表 10 一斉分析を行った項目、「鉛及びその化合物」の検量線、定量下限値

機関 番号	鉛以外に一斉分析を行った項目	鉛及びその化合物の検量線標準液		鉛及びその化合物の定量下限値	
		検量線標準液濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	調製に用いたメスフ ラスコの材質	定量 下限値 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限値の設定法
1	As, Se, Cd	0, 0.5, 1, 5.0, 10	PP	0.001	基準値の 1/10
2	Mn, Fe, Cu, Zn, Cd,	1, 5, 10, 15, 20, 40	ポリプロピレン	1	基準値の 1/10
3	B, Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd	0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0	ガラス	0.2	基準値の 1/10
4	B, Mg, Ca, Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd	0, 1, 2, 5, 10, 20	テフロン	1	基準値の 1/10
5	B, Al, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Cd	0, 0.2, 0.4, 2, 4, 20	ポリプロピレン	0.1	再現性試験から算出
6	なし	0, 0.100, 0.500, 1.00, 5.00, 10.0, 20.0	PTFE	0.2	再現性試験から算出
7	B, Na, Mg, Ca, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, U	0, 0.2, 1, 5, 10, 20	ガラス	1	基準値の 1/10
8	B, Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd	0, 0.5, 1, 4, 10	ポリプロピレン	0.4	再現性試験から算出
9	B, Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, U	0, 1, 2, 4, 10, 20	ポリプロピレン	1	基準値の 1/10
10	Al, Mn, Fe	0, 0.2, 1, 2, 5, 10, 20	ポリプロピレン	0.2	告示法の定量下限値
11	B, Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd	1, 2, 5, 20	ポリプロピレン	1	基準値の 1/10
12	B, Al, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Se, Cd	0, 0.3, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 200	ポリプロピレン	1	基準値の 1/10
13	B, Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd	0, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20	PMP	0.2	再現性試験から算出
14	B, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, U	0, 0.5, 0.8, 1, 2, 4, 10	PFA	0.1	再現性試験から算出
15	B, Na, Mg, Ca, Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd	0, 1.000, 6.000, 10.00, 20.00	ポリメチルペンテン	1.0	基準値の 1/10
16	なし	0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10	ポリメチルペンテン	0.2	再現性試験から算出
17	Cr, Cd	0, 4, 20, 50, 100	ガラス	1	基準値の 1/10
18	B, Al, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Se, Cd	0, 1, 2, 3, 4, 5	ポリプロピレン	1	基準値の 1/10
19	B, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, U	0, 1, 3, 5, 10	ポリプロピレン	1	基準値の 1/10
20	なし	0, 0.2, 1, 2, 4	硬質ガラス	1	基準値の 1/10
21	B, Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd	4, 10, 20, 40	ガラス	1	基準値の 1/10
22	B, Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd	1, 5, 10, 20	ポリプロピレン	1	基準値の 1/10
23	B, Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd	0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00	ポリメチルペンテン	1	基準値の 1/10
24	なし	0.00, 10.0, 20.0, 30.0, 50.0, 80.0	PMP	1.00	再現性試験から算出
25	B, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba	0.5, 1, 2, 5, 10	ポリプロピレン	0.001	基準値の 1/10
26	B, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, U	0, 1, 3, 5, 10, 20	テフロン樹脂	1	基準値の 1/10
27	B, Na, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, U	1.00, 2.00, 6.00, 12.0, 20.0	フッ素樹脂(PFA)	1	基準値の 1/10
28	なし	0.5, 0.8, 1, 2, 4, 8, 10, 20	ポリプロピレン	0.0005	再現性試験から算出
29	B, Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd	0, 1, 5, 10, 20	ポリプロピレン	1	基準値の 1/10
30	なし	0, 5, 25, 50, 80	ガラス	1	再現性試験から算出
31	B, Al, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Se, Cd	0.3988, 0.997, 1.994, 3.988	PFA	1	基準値の 1/10
32	なし	1, 2, 3, 4	ガラス	1.00	基準値の 1/10
33	なし	0, 1, 2.5, 5, 10	ガラス	1	基準値の 1/10
34	なし	0, 1.00, 3.00, 5.00, 10.00	硬質ガラス	1.00	基準値の 1/10

表 11 使用した硝酸、標準液、精製水

機関 番号	硝酸			標準液					精製水
	メーカー名	試薬名 (グレード)	保証期限	メーカー名	試薬名	鉛単品/ 混合品	鉛濃度 (mg/L)	保証期限	
1	和光純薬工業	硝酸 (特級)	2014年 5月31日	SCP SCIENCE	Custom Muluti-Element Standard	混合品	100	2013年 10月31日	メルクミリポア Milli-Q Integral 3 で製造した精製水
2	関東化学	硝酸 1.38 (ウルトラピュア)	2014年 7月2日	SPEX	ICP 汎用混合液 XSTC-22	混合品	100	2014年 4月30日	ミリポア Milli-Q Advantage
3	和光純薬工業	硝酸(1.42) (超微量分析用)	2014年 6月22日	和光純薬工業	鉛標準液	鉛単品	1000	2014年 4月30日	メーカー名:ミリポア 型式:ELIX5UV
4	和光純薬工業	硝酸(1.38) (有害金属測定用)	記入なし	和光純薬工業	多元素混合標準液 W-X	鉛単品	100	2013年 12月31日	ミリポア Milli-Q Gradient A-10
5	関東化学	硝酸 1.42 (EL用)	2013年 11月	関東化学	鉛標準液	鉛単品	100	2014年 8月末日	ミリポア製 Milli-Q Gradient A10
6	和光純薬工業	硝酸(1.38) (有害金属測定用)	2014年 6月27日	SPEX	XSTC-469	混合品	10	2014年 3月31日	Barnstead 社 NANOpure Diamond
7	関東化学	EL 硝酸 (電子工業用)	2013年 12月18日	SPEX	XSTC-1781-100	混合品	20	2014年 4月30日	メーカー名:日本ミリポア株式会社 型式:Milli-Q Element A-10
8	関東化学	硝酸 1.42 (ウルトラピュア-100)	2014年 1月31日	SPEX	XSTC-760C	混合品	1	2014年 4月30日	超純水(ミリポア製純水製造システム SYNERGY UV)
9	関東化学	Ultrapur-100 硝酸 1.42 (超高純度試薬)	2013年 12月31日	SPEX	XSTC-760C	混合品	1	2014年 3月31日	ミリポア製超純水製造装置 (WR600G)
10	関東化学	硝酸 1.42 (Ultrapur-100)	2014年 6月20日	SPEX	XSTC-760C	混合品	1	2014年 5月31日	Milli-Q Integral 3
11	関東化学	硝酸 (原子吸光分析用)	2018年 3月末日	関東化学	鉛標準液	鉛単品	1000	2015年 1月末日	日本ミリポア(株)製純水製造装置 WEX10/Milli-Q Advantage A10
12	関東化学	硝酸 1.38 (特級)	記入なし	関東化学	金属類混合標準液 V	混合品	100	記入なし	メルクミリポア製 Elix advance 5UV により製造した 純水
13	関東化学	硝酸 1.42 (Ultrapur-100)	2014年 3月31日	和光純薬工業	鉛標準液	鉛単品	1000	2013年 10月31日	Mill-Q Gradient A10
14	和光純薬工業	硝酸 (超微量分析用)	2016年 1月31日	SPEX	XSTC-760C	混合品	1	2013年 10月30日	ヤマト科学(株)製 WR-700 による超純水
15	関東化学	硝酸 1.38 (電子工業用)	2013年 8月7日	和光純薬工業	鉛標準液	鉛単品	1000	2015年 2月	日本ミリポア株式会社製 超純水製造装置 Direct-Q
16	関東化学	硝酸 1.42 (超高純度試薬)	2014年 1月31日	関東化学	鉛標準液	鉛単品	1001	2015年 1月31日	ミリ Q 水、逆浸透膜とイオン交換
17	和光純薬工業	硝酸 (試薬特級)	2013年 12月13日	和光純薬工業	鉛標準液	鉛単品	1000	2014年 1月6日	ADVANTEC GSR-210 + カート リッジフィルター(RF000260)
18	関東化学	硝酸 1.38 (電子工業用(EL))	25年 8月10日	関東化学	鉛標準液 Pb100	鉛単品	100	25年 8月末日	超純水(ミリポア社製) イオン交換方法

機関 番号	硝酸			標準液					精製水
	メーカー名	試薬名 (グレード)	保証期限	メーカー名	試薬名	鉛単品/ 混合品	鉛濃度 (mg/L)	保証期限	
19	SCP SCIENCE	Plasma PURE Nitric Acid	2014年 1月24日	SCP SCIENCE	水質分析用無機混合標準液 DWS-4	混合品	5	2014年 5月20日	ヤマト科学(株) WR600G
20	関東化学	硝酸 (有害金属測定用)	2013年 8月1日	SPEX	XSTC-1615	混合品	5	2013年 11月1日	超純水(メルクミリポア Milli-Q Gradient A10 による調製水)
21	関東化学	硝酸 (有害金属測定用)	2014年 4月30日	和光純薬工業	鉛標準液	鉛単品	1000	2014年 4月30日	(種類)超純水 (製造方法)ADVANTEC 社製 RUF565DA
22	関東化学	硝酸 1.42 (Ultrapur-100)	2014年 1月末日	和光純薬工業	鉛標準液	鉛単品	1000	2014年 4月	超純水 (ミリポア:Academic A10)
23	関東化学	硝酸 1.38 (EL)	2013年 8月5日	西進商事	ICP 汎用混合液	混合品	1	2014年 4月30日	蒸留水(ADVANTEC 社 RFE342NA にて製造)
24	和光純薬工業	硝酸(1.38) (有害金属測定用)	2013年 11月16日	和光純薬工業	鉛標準液(Pb 1000)	鉛単品	1000	2014年 7月31日	超純水製造装置
25	関東化学	硝酸 1.38 (有害金属測定用)	定めてい ない	関東化学	鉛標準液	鉛単品	1000	2015年 1月31日	連続イオン交換、逆浸透法により 製造した超純水
26	関東化学	硝酸 1.38 (Ultrapur reagent)	記入なし	SPEX	XSTC-1615	混合品	5	2013年 7月31日	超純水(ミリポア製超純水製造装 置、Elixuv3.Milli-Q Element)
27	関東化学	硝酸 1.42 (Ultrapur-100)	2013年 12月31日	SCP SCIENCE	カスタムメイド標準試薬	混合品	2	2013年 7月31日	メルク(株)Milli-Q Integral-10 に よって製造した超純水
28	関東化学	硝酸 1.38 (EL グレード)	2013年 12月8日	関東化学	鉛標準液	鉛単品	1000	2015年 1月31日	ミリポア Milli-Q Gradient-A10
29	関東化学	硝酸 1.42 (超高純度試薬)	2013年 10月末日	和光純薬工業	鉛標準液	鉛単品	100	2014年 2月6日	製造方法:水道水→RO 膜→イオ ン交換→活性炭処理 日本ミリポア社製超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10
30	関東化学	硝酸 (有害金属測定用)	2013年 10月31日	関東化学	鉛標準液	鉛単品	1000	2014年 2月28日	超純水(純水製造装置 MilliQ を使 用し精製)
31	関東化学	硝酸 1.38 (超高純度 Ultrapur)	記入なし	SPEX	金属類混合標準液(XSTC-469)	混合品	10	2014年 1月31日	超純水(装置により製造) メーカー:MILLIPORE 型式:Gradient A10, Elix-5, ASM(タンク)
32	関東化学	硝酸 (原子吸光分析用)	表示なし	関東化学	Pb100 鉛標準液	鉛単品	100	平成 26 年 8月31日	ヤマト科学(株)製 オートピュア WR700
33	関東化学	硝酸 (有害金属測定用)	2014年 6月30日	和光純薬工業	鉛標準液	鉛単品	1000	2014年 4月30日	超純水 ミリポア社製超純水製造 装置 AdvantageA10
34	シグマアルドリッ チジャパン	硝酸 (精密分析用)	記入なし	関東化学	鉛標準液	記入なし	1000	2013年 4月末日	MiliQ 超純水製造装置使用

表 12-1 使用機器及び測定条件 (別表第 3 フレームレス—原子吸光光度計)

機関 番号	使用機器			測定条件									
	メーカー	型式	購入年月日	測定波長 (nm)	グラファイト 使用回数	修飾剤	試料 注入量 ( $\mu$ L)	乾燥		灰化		原子化	
								温度 ( $^{\circ}$ C)	時間 (秒)	温度 ( $^{\circ}$ C)	時間 (秒)	温度 ( $^{\circ}$ C)	時間 (秒)
32	島津製作所	AA6800	平成 11 年 9 月 21 日	283.3	40	パラジウムマグネシウム マトリックス修飾剤	20(試料) 5(修飾剤)	50→150 150→250	60 10	800	17	2000	4
33	日立製作所	Z-5000	1998 年 7 月 1 日	283.3	10	パラジウムマグネシウム マトリックス修飾剤	20	80→140	40	600	20	2400	5
34	サーモフィッシャー サイエンティフィック	M6	2008 年 7 月 9 日	283.3	200	パラジウム-マグネシウム 修飾剤	20	140	20	800	30	1800	4

表 12-2 使用機器及び測定条件 (別表第 5 誘導結合プラズマ発光分光分析装置)

機関 番号	使用機器			測定条件				
	メーカー	型式	購入年月日	測定波長 (nm)	内部標準物質	内部標準物質の 測定波長 (nm)	高周波出力 (W)	試料注入法
2	ジャーレルアッシュ	IRIS AP/Advantage	1998 年 10 月 1 日	220.353	イットリウム	371.029	1150	自動
17	Rigaku CIROS CCD	76004536	2002 年 12 月 1 日	220.353	イットリウム	371.030	1500	手動
21	Perkin Elmer	Optima 5300DV	2006 年 6 月 9 日	220.353	イットリウム	371.029	1300	自動
24	Varian (現:Agilent)	730-ES	2006 年 11 月 24 日	220.353	イットリウム	371.029	1.2	手動
30	Varian	Vista-MPX	2003 年 3 月 27 日	220.353	イットリウム	371.029	1000	手動

表 12-3 使用機器及び測定条件 (別表第 6 誘導結合プラズマ—質量分析装置)

機関 番号	使用機器			測定条件							
	メーカー	型式	購入年月日	鉛の 測定質量数 (m/z)	内部標準 物質	内部標準物質の 測定質量数 (m/z)	高周波出力 (W)	コリジョン/リアクション法			試料 注入法
								有/無	使用の 有/無	ガス名称	
1	Agilent	7500ce	2005 年 8 月	208	タリウム	205	1600	有	有	水素	自動
3	パーキンエルマー・ジャパン	ELAN DRC-II	2012 年 4 月 27 日	208	タリウム	205	1100	無	無	—	自動
4	アジレント	Agilent 7700x	2011 年 6 月 15 日	208	タリウム	205	1550	有	有	ヘリウム	自動
5	アジレントテクノロジー	Agilent 7500cx	2009 年 10 月 1 日	208	タリウム	205	1550	有	有	ヘリウム	自動
6	パーキンエルマー	ELAN DRC-e	2009 年 12 月 25 日	208	タリウム	205	1500	無	無	—	自動
7	アジレントテクノロジー株式会社	Agilent 7700x	2011 年 3 月 25 日	208	タリウム	205	1550	有	有	ヘリウム	自動
8	Agilent Technologies	7500ce	2006 年 3 月 10 日	208	タリウム	205	1500	有	有	水素	自動
9	Thermo	X SERLIES II	2008 年 5 月 9 日	208	タリウム	205	1400	有	無	—	自動
10	Agilent Technologies	7500cx	2009 年 9 月 8 日	208	タリウム	205	1600	有	有	ヘリウム	自動
11	アジレント・テクノロジー(株)	7500ce	2004 年 6 月 30 日	208	タリウム	205	1500	有	有	水素	自動

機関 番号	使用機器			測定条件							
	メーカー	型式	購入年月日	鉛の 測定質量数 (m/z)	内部標準 物質	内部標準物質の 測定質量数 (m/z)	高周波出力 (W)	コリジョン/リアクション法			試料 注入法
								有/無	反応ガス		
								使用の 有/無	ガス名称		
12	Agilent	ICP-MS 7500C	2004年4月27日	208	タリウム	205	1600	無	—	—	自動
13	Agilent Technologies	7500cx	2009年8月28日	208	タリウム	205	1500	有	無	—	自動
14	Varian	820 MS	2009年3月31日	208	タリウム	205	1400	有	有	水素	自動
15	アジレントテクノロジー株式会社	Agilent 7700x	2013年1月11日	208	タリウム	205	1550	有	無	—	自動
16	アジレント・テクノロジー	7700x	2003年4月15日	208	タリウム	205	1550	有	無	—	自動
18	アジレントテクノロジー	7500ce	22年6月1日	208	タリウム	205	1550	無	無	—	自動
19	アジレント・テクノロジー(株)	7500cx	2007年12月20日	208	タリウム	205	1500	有	無	—	自動
20	Agilent	7500ce	2005年6月15日	208	タリウム	205	1500	有	有	ヘリウム	自動
22	Agilent	7500ce	2005年2月14日	208	タリウム	205	1570	有	有	水素	自動
23	Agilent	7500ce	2004年10月7日	208	タリウム	205	1600	有	有	水素	自動
25	アジレント・テクノロジー	7500c	2003年6月30日	208	タリウム	205	1500	有	有	水素	自動
26	アジレント・テクノロジー株式会社	7700X	2011年12月6日	208	タリウム	205	1.55	有	有	ヘリウム	自動
27	パーキン エルマー	ELAN DRC-e	2004年2月26日	208	イットリウム	89	1300	有	無	—	自動
28	(株)パーキンエルマー	ELAN DRC-e	2005年6月24日	207.9770	タリウム	204.9750	1500	有	無	—	自動
29	Agilent Technologies	7700x	2011年8月24日	208	タリウム	205	1550	有	有	ヘリウム	自動
31	Perkin Elmer	ELAN DRC II	2005年2月22日	208	タリウム	205	1500	有	有 (鉛では 無)	アンモニア	自動

表 13 使用器具の洗浄方法

機関 番号	器具の洗浄方法
1	①水道水で複数回洗浄する。②RO水で複数回洗浄する。③5%硝酸溶液に浸漬する。④使用時は超純水で複数回すすいでから使用する。
2	①理化学用自動洗浄機で洗浄する。②10%硝酸に一晩浸漬する。③超純水で十分すすいでから使用する。
3	①水道水ですすぐ。②3%硝酸溶液に浸漬する。③水道水ですすぐ。④使用時は超純水ですすいでから使用する。
4	①1%硝酸溶液に一晩浸漬する。②使用時は超純水で十分すすいでから使用する。
5	①水道水で3~5回すすぐ。②器具を超純水で満たし、捨てることを3回繰り返す。③1%硝酸溶液に浸漬する。④使用時は超純水で5回すすいでから使用する。
6	使用する器具は専用とし、指定された内容・濃度以外の物質は取り扱わない。 ①イオン交換水で5回すすぐ。②超純水で5回すすぐ。③1V/V%硝酸溶液で満水にする。④使用時は1V/V%硝酸溶液を捨て、新たな1V/V%硝酸溶液ですすいでから使用する。
7	①使用器具はあらかじめ硝酸溶液(1+10)に浸漬しておく。②使用時は浸漬してあった器具を取出し、純水で良くすすぎ、温硝酸(1+10)で3回洗浄し、純水で十分にすすいだ後使用する。③使用後は分析器具専用のアルカリ洗剤を使用して洗浄し、純水で良くすすいだ後、硝酸溶液(1+10)に浸漬する。
8	①精製水(超純水)で2~3回洗う。②5%硝酸溶液に一晩以上浸漬する。(場合によっては超音波洗浄)③精製水(超純水)で2回すすぐ。④1%硝酸溶液に浸漬する。 ⑤使用直前に精製水(超純水)で1回すすぐ。
9	1%硝酸溶液に浸漬し、使用時は超純水で2~3回すすぐ。
10	①水道水で5回すすぐ。②超純水で3回すすぐ。③5(v/v)%硝酸溶液に浸漬する。④使用時は超純水で3回すすいでから使用する。
11	①10%硝酸溶液に浸漬する。②使用時は超純水で3回以上すすいでから使用する。

機関 番号	器具の洗浄方法
12	①1%硝酸溶液に浸漬する。②水道水ですすぐ。③使用時は超純水で5回すすいでから使用する。④共洗いしてから使用する。
13	①水道水で10回すすぐ。②器具を超純水で満たし、捨てることを3回繰り返す。③硝酸溶液(1+10)に浸漬する。④使用時は水道水で10回、超純水で3回すすいでから使用する。
14	精製水ですすいだ後に10v/v%硝酸に一晚以上漬け置き、使用の直前に精製水で十分にすすぐ。
15	①イオン交換水で2回すすぐ。②器具を超純水で満たし、捨てることを3回繰り返す。③20%硝酸溶液に2時間以上浸漬する。④イオン交換水で2回すすぐ。⑤使用時は超純水で5回すすいでから使用する。
16	①スポンジで洗浄し、水道水ですすぐ。②硝酸溶液に一晚以上浸漬する。③硝酸溶液から取り出し、水道水ですすぎ、ミリQ水で5回すすぐ。④使用時はミリQ水で2回すすいでから使用する。
17	①1%塩酸で洗浄する。②洗剤で洗浄する。③水道水で10回すすぐ。④イオン交換水で3回すすぐ。⑤使用時に超純水で3回すすぐ。
18	①水道水で2回すすぐ。②器具を洗浄機で洗浄(アルスコ洗剤+純水)。③使用時は超純水で3回すすいでから使用する。
19	①水道水と洗剤を入れ、超音波を1時間かけた後、水道水で15~20回すすぐ。②器具を超純水で5回すすぐ。③約2%硝酸溶液に浸漬する。④使用時は超純水で5回すすいでから使用する。
20	中性洗剤で、入念に洗浄後、水道水でよく濯ぎ洗いを行なう。さらに純水で濯ぎ洗いを行なった後、1.5M硝酸バスに浸し、試験に使用する直前まで漬け置くこととしている。器具の使用時に際しては、上記の硝酸バスから取り出し、純水及び超純水でよく濯いだ後、試験に用いる。
21	①中性洗剤で洗う。②水道水で十分すすぐ。③超純水で十分すすぐ。④乾燥。⑤使用時は超純水で3回すすいでから使用する。
22	①器具を超純水で満たし、捨てることを3回繰り返す。②1%硝酸溶液に浸漬する。③使用時は超純水で3回すすいでから使用する。(メスフラスコ及びサンプルカップの洗浄方法)
23	使用する器具は10%硝酸に1日以上浸してから、よく精製水ですすいだ(5回以上)。
24	①水道水で10回すすぐ。②1%硝酸溶液に浸漬する。③使用時は超純水で5回すすいでから使用する。
25	①水道水で3回すすぐ。②5%硝酸溶液に浸漬する。③使用時は水道水で2回すすぐ。④その後、超純水で2回すすぐ。⑤その後、1%硝酸で1回すすいでから使用する。
26	①水道水で3回すすぐ。②器具を超純水で3回すすぐ。③5%硝酸溶液で3回すすぐ。④1%硝酸溶液に浸漬する。⑤使用時は超純水で3回すすぐ、とも洗いの後使用する。
27	①器具を硝酸(1+4)に1日以上浸漬する。②イオン交換水でよく洗った後、超純水でよく洗い流す。③使用時は直前に超純水で3回濯いでから使用する。
28	①1%硝酸溶液に浸漬する。②硝酸から取り出し、1%硝酸で30分程度加熱する。③超純水で5回すすいでから使用する。
29	①硝酸溶液に浸漬する。②器具を超純水で満たし、捨てることを5回繰り返す。
30	①水道水で5回すすぐ。②1%硝酸溶液に浸漬する。③使用時に超純水で5回すすぐ使用する。
31	①水道水で3回すすぐ。②10%硝酸溶液に一晚浸漬する。③水道水で5回すすいだ後、超純水で3回すすぐ。④室温にて乾燥させる。⑤メスフラスコ等は使用時に1%硝酸溶液で3回すすいでから使用する。
32	①器具を洗剤を薄めた液の入っている超音波洗浄機で20分程度洗う。②水道水で5回程度すすぐ。③硝酸及び塩酸溶液(水:硝酸:塩酸=29:3:1)に2日程度浸漬する。④使用時は純水で8回すすぐ、さらに超純水で2回すすいでから使用する。
33	①水道水で4、5回すすぐ。②超純水で4、5回すすぐ。③10%硝酸溶液に浸漬する。④使用時は超純水で2、3回すすいでから使用する。
34	①洗剤と水道水で洗浄。②超純水で3回洗浄。③乾燥④使用時は超純水で3回すすいでから使用する。



表 14 棄却された機関における、精度管理実施後の対応状況に係るアンケート結果

機関 番号	統計上データが逸脱した原因として想定される事項	対応策・検討した事項など
32	感度不足、もしくは感度不安定が原因と思われる。	<p>感度を上げるため試料を 5～10 倍濃縮する必要があるが、濃縮により酸濃度が上昇する。酸濃度が上昇すると、現在使っているグラファイトチップがパイロ化チューブのため結局感度が低下してしまう。そこで、費用はかなり割高になるがグラファイトチップをプラットフォームチップにすれば酸濃度の影響を受けないので、それを使用することにすれば改善されると思われる。</p> <p>しかし、今年 9 月中旬に機器更新のため原子吸光分光光度計を廃止し 10 月初旬に ICP 発光分析装置を導入してしまったため、実証実験は出来ない状況である。</p>
33	<p>中間報告を受け前処理、測定条件等について検証を行ったところ、標準試料作成に用いるプッシュボタン式体積計に原因があったことが判明しました。1mL ホールピペットと、使用していたプッシュボタン式体積計の分取量 (g) を純水を用いて電子天秤で測定したところ、ホールピペットの分取量は平均 0.9960g なのに対しプッシュボタン式体積計は 0.8331g と約 16%低い値になりました。報告した鉛の値は標準液の作成に用いたプッシュボタン式体積計の不備により検量線が正しくひかれず実際の値より高い結果になってしまったものと推測されます。</p>	<p>標準試料作成の際にプッシュボタン式体積計ではなくホールピペットを用いるようにしました。またプッシュボタン式体積計を使う場合は直前に水と天秤で使用前確認をするようにしました。</p>
34	標準原液分取の際、使用していたマイクロピペットの精度が低下していた。	<p>標準原液をホールピペットで段階的に分取し、再度測定を行った。</p> <p>結果、設定値に近い数値を得ることが出来た。</p> <p>確認のため、分析者を代えて、同様の操作を行い測定したところ同様の結果を得ることが出来た。</p>

# 平成 25 年度 第 1 回水質検査外部精度管理実施要領

## 1 試験項目

鉛及びその化合物

## 2 配付試料

(1) 約 250mL (250mL 用ポリプロピレン瓶\*1 本)

※中蓋がありませんので、開封時には十分にご注意ください。

(2) 配付試料は、100mL につき硝酸 1mL を含んでいますが、3 (2) において 20 倍希釈した試験用試料には硝酸が含まれないものとして前処理を行ってください。

\*告示法（平成 15 年厚生労働省告示第 261 号）では、試料は硝酸及び精製水で洗浄した『ポリエチレン瓶』に採取することとなっていますが、本事業においては洗浄の差による容器間のバラツキを防ぐことを優先し、洗浄済みとして市販されている『ポリプロピレン瓶』を採用しました。なお、容器から不純物等が溶出しなことを予め確認してあります。

## 3 試料の取り扱い

(1) 配付試料は、到着後、試験を開始するまで冷蔵庫などの冷暗所に保存してください。ただし、凍結はさせないでください。

(2) 試験実施に際しては、配付試料を室温に戻し、正確に 20 倍に希釈（例：試料 5mL を正確に採り、精製水で 100mL とする。）したものを試験用試料とし、希釈後は速やかに試験を実施してください。

(3) 試験終了後、配付試料は各機関の廃棄方法に従って適正に処分してください。

## 4 試験方法

(1) 日常業務で使用している検査実施標準作業書（SOP）に従って試験を実施してください。

なお、対象項目（鉛及びその化合物）と同時に、カドミウム、セレン等の項目を一斉分析している場合は、一斉分析で試験を行ってください。

(2) 希釈した試料の一定量を 5 つの容器に分取し、各々について測定を行い、各測定濃度を試験結果報告書に記入してください。測定は、必ず測定時間、測定者、測定機器、測定条件、測定場所を同一にして行ってください。

## 5 試験結果報告書記入の際の注意点

(1) 共通事項

- ① 書式・記入順序は変更しないでください。
- ② 数値は半角、年月日の年は西暦で記入してください。

(2) シート A

- ① 全ての機関が記入してください。
- ② 20 倍に希釈した試験用試料の測定濃度を報告してください。
- ③ 測定濃度は【 $\mu\text{g/L}$ 】で表し、統計処理の都合上、有効数字 3 桁で記入してください。

(3) シート B

- ① 全ての機関が記入してください。

- ② 標準原液及び検量線作成用の中間標準液の濃度単位は【mg/L】で記入してください。  
中間標準液を使用しなかった場合には【—】を記入してください。
- ③ 精製水の種類と製造方法は、市販品を使用した場合は、メーカー名、品名及びグレードを、装置により製造した場合は、装置のメーカー名及び型式を記入してください。

(4) シート C1～C3

- ① 実施した試験方法についてのみ記入してください。
- ② 検量線の濃度については、【µg/L】で記入してください。  
※標準液数が9以上の場合は、検量線データについてのみ、別にエクセルで表を作成して提出してください。

(5) シート D

- ① 全ての機関が記入してください。

## 6 提出書類等

提出書類等の内容	提出方法、提出先
(1) 試験結果報告書のエクセルファイル ※ ファイル名は次の例に従って機関名としてください。 例：(一財)〇〇検査センター、△△市水道局水道課	ファイルをメールで提出 (メールアドレス) eiken5@mz.pref.chiba.lg.jp
(2) 以下の作業書、記録等の写し ・ 日常業務で使用している「鉛及びその化合物」の検査実施標準作業書(SOP)及び操作手順を示したフローシート等 ・ 測定に係る作業記録(配付試料の希釈に関する記録も含む。) ・ 測定結果の計算過程を記載したメモ等	全て A4 サイズに形式を揃えて書類(紙)で提出  (提出先) 〒260-8715
(3) 測定条件、分析チャート、検量線、結果レポート等の写し ※ 試料分析や検量線作成のためのチャート等、分析結果を得るために必要な全ての情報について、時系列で並べ、第三者が理解できるようにまとめてください。	千葉市中央区仁戸名町 666-2 千葉県衛生研究所 生活環境研究室 担当：関根、小高

## 7 提出期限

平成25年7月17日(水)必着

## 8 評価方法

検査精度が良好でないと評価する基準は、次のとおりとする。

- (1) Zスコアの絶対値が3以上かつ誤差率が±10%を超えた場合  
(2) 変動係数が10%を超えた場合

## 9 問い合わせ先

千葉県衛生研究所 生活環境研究室 (担当：関根、小高)

Tel : 043-266-7983、Fax : 043-265-5544

整理番号

記入しないでください。

## 試験結果報告書(鉛及びその化合物)

試験機関名			
試料到着日時	年 月 日 時 分	試料の保存温度( )	
試験(希釈)開始日時	年 月 日 時 分	試験担当者(鉛)の 経験年数(年)	
試験終了日時	年 月 日 時 分		

## 試験方法

用いた試験方法の項目に を記入してください。

別表第3 フレームレス 原子吸光光度計による一斉分析法	
別表第5 誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法	
別表第6 誘導結合プラズマ 質量分析装置による一斉分析法	

## 分析項目

一斉分析実施の有無	1. 有 2. 無	
有の場合は、鉛以外に一斉に分析した項目を記入してください。		

## 測定濃度(μg/L)

20倍希釈した試験用試料の測定濃度を記入してください。

測定濃度1(μg/L)	
測定濃度2(μg/L)	
測定濃度3(μg/L)	
測定濃度4(μg/L)	
測定濃度5(μg/L)	

## 定量下限値

設定法	1. 基準値の1/10 2. 再現性試験から算出 3. その他	
(3. その他)のときは方法を記入してください。		
定量下限値(μg/L)		

## 使用した標準液及び精製水

番号付きの設問は番号を記入してください。

標準原液	1. 市販標準原液(単品) 2. 市販標準原液(混合品) 3. 自己調製液 4. その他			
	濃度(mg/L)		購入年月日	年 月 日
	試薬メーカー名		保証(使用)期限	年 月 日
	試薬名(製品名)		ロット	
	調製年月日 自己調製の場合に必ず記入してください。			年 月 日
中間標準液	濃度(mg/L)		調製年月日	年 月 日
標準液の希釈に用いたメスフラスコ	材質		容量(mL)	
標準液の希釈に用いたピペット	1. ホールピペット 2. マイクロピペット 3. その他		[3. その他]のときは方法を記入	
精製水の種類及び製造方法				

## 試料の希釈

に該当する場合は空欄に を記入してください。

に該当する場合は右欄に倍率を記入のうえ、下欄に希釈操作方法を記入してください。(例は削除してください。)

配付試料を正確に20倍希釈し、そのまま測定した。	
20倍希釈したものをさらに( 倍)希釈し、測定した。	倍
< 希釈操作方法記入欄 > 例) 試料5mLをホールピペットでポリプロピレン製メスフラスコに採り、超純水で100mLとした。(使用した器具の材質がわかるよう記入してください。)	

## 使用した硝酸

メーカー名	
試薬名(製品名)	
グレード	
保証(使用)期限	年 月 日

## 使用する器具の洗浄方法

具体的に記入してください。(例は削除してください。)

例) 水道水で10回すすぐ。 器具を超純水で満たし、捨てることを5回繰り返す。 1%硝酸溶液に浸漬する。 使用時は超純水で5回すすいでから使用する。
---

別表第3  
フレームレス 原子吸光度計

フレームレス 原子吸光度計を用いた場合にのみ記入してください。

前処理及び測定方法の詳細

前処理法	20倍希釈後に分取した試料の量 (mL)			
	添加した硝酸の量 (mL)			
	加熱	1. 有 2. 無		
	加熱した場合	温度 ( )		
		時間 (分)		
	最終定容量 (mL)			
最終溶液のろ過		1. 有 2. 無		
定量法	1. 絶対検量線法 2. その他			
	鉛の測定波長 (nm)			
	グラファイトの使用回数 (開始時)			
	バックグラウンド補正	1. 有 2. 無		
	試料注入法	1. 自動 (オートサンプラー) 2. 手動		
	修飾剤	名称		
濃度 入力の際は単位も記入してください。				
添加量 入力の際は単位も記入してください。				
温度条件  昇温の場合の例 80 120	発熱体への注入量 (μL)			
	乾燥温度 ( )		乾燥時間 (秒)	
	灰化温度 ( )		灰化時間 (秒)	
	原子化温度 ( )		原子化時間 (秒)	
使用機器 (フレームレス 原子吸光度計) の型式	メーカー名			
	型式			
	購入年月日		年 月 日	

試料測定データ

	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	空試験
吸光度						

検量線データ

検量線	$y =$		$\times x +$		直線性	$r^2 =$	
-----	-------	--	--------------	--	-----	---------	--

	標準液1	標準液2	標準液3	標準液4	標準液5	標準液6	標準液7	標準液8
濃度 (μg/L)								
測定物質の吸光度								

**別表第5  
誘導結合プラズマ発光分光分析装置**

誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いた場合にのみ記入してください。

**前処理および測定方法の詳細**

前処理法	20倍希釈後に分取した試料の量 (mL)		
	添加した硝酸の量 (mL)		
	加熱	1. 有 2. 無	
	加熱した場合	温度 ( )	
		時間 (分)	
	最終定容量 (mL)		
最終溶液のろ過	1. 有 2. 無		
定量法	1. 内部標準法 2. その他		
	鉛の測定波長 (nm)		
	内部標準物質の名称		
	内部標準液の濃度 (mg/L)		
	内部標準液の添加量 (mL)	自動添加の場合は計算上の値を記入してください。	
	内部標準物質の測定波長 (nm)		
	高周波出力 (W)		
	バックグラウンド補正	1. 有 2. 無	
	試料導入法等	1. 連続噴霧器 2. 超音波噴霧器	
	試料注入法	1. 自動(オートサンプラー) 2. 手動	
使用機器 (ICP-AESの型式)	メーカー名		
	型式		
	購入年月日	年	月 日

**試料測定データ**

	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	空試験
測定物質の発光強度						
内部標準物質の発光強度						
強度比						

**検量線データ**

検量線	$y =$		$\times x +$		直線性	$r^2 =$	
-----	-------	--	--------------	--	-----	---------	--

	標準液1	標準液2	標準液3	標準液4	標準液5	標準液6	標準液7	標準液8
濃度 (μg/L)								
測定物質の発光強度								
内部標準物質の発光強度								
強度比								

**別表第6**  
**誘導結合プラズマ 質量分析装置**

誘導結合プラズマ 質量分析装置を用いた場合のみ記入してください。

**前処理および測定方法の詳細**

前処理法	20倍希釈後に分取した試料の量(mL)		
	添加した硝酸の量(mL)		
	加熱	1. 有 2. 無	
	加熱した場合	温度( )	
		時間(分)	
	最終定容量(mL)		
最終溶液のろ過	1. 有 2. 無		
定量法	1. 内部標準法 2. その他		
	鉛の測定質量数(m/z)		
	内部標準物質の名称		
	内部標準液の濃度(mg/L)		
	内部標準液の添加量(mL) 自動添加の場合は計算上の値を記入してください。		
	内部標準物質の測定質量数(m/z)		
	高周波出力(W)		
	コリジョン/リアクション法	1. 有 2. 無	
		反応ガス	1. 使用 2. 不使用 使用の場合はガスの名称
	試料導入法等	1. 連続噴霧器 2. 超音波噴霧器	
試料注入法	1. 自動(オートサンプラー) 2. 手動		
使用機器(ICP-MSの型式)	メーカー名		
	型式		
	購入年月日	年 月 日	

**試料測定データ**

	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	空試験
測定物質のイオン強度						
内部標準物質のイオン強度						
強度比						

**検量線データ**

検量線	$y =$	$\times x +$	直線性	$r^2 =$

	標準液1	標準液2	標準液3	標準液4	標準液5	標準液6	標準液7	標準液8
濃度( $\mu\text{g/L}$ )								
測定物質のイオン強度								
内部標準物質のイオン強度								
強度比								



試験上の留意点、問題点及び試験操作のノウハウ等を記入してください。

本精度管理に関する御意見を記入してください。(今後の参考にいたします。)

今回提出していただいた精度管理結果は、解析して今後の検査精度向上のための資料として活用させていただきます。その場合、解析結果はホームページや学会等で公表されますが、機関名等個別の情報が公開されることはありません。

### Ⅲ 第 2 回外部精度管理

#### 1 実施の概要

##### (1) 実施項目

ホルムアルデヒド

##### (2) 参加機関

28 機関

なお、参加機関の内訳は、水道事業者等の水質検査機関 5 機関、地方公共団体の機関 1 機関、登録水質検査機関 22 機関であった。

##### (3) 試料の濃度設定

試料の濃度は、平成 24 年 5 月に発生した利根川水系のホルムアルデヒド検出事例を参考に設定した。本事例では、利根川水系の浄水場から水質基準値 (80 $\mu\text{g/L}$ ) を超過するホルムアルデヒドが検出され、千葉県、茨城県、埼玉県及び東京都において取水停止及び取水再開が繰り返された。その判断となった主な濃度は水質基準値ではなく、安全面への考慮から 57~62 $\mu\text{g/L}$  であった。そのため、今回の精度管理調査ではこの濃度範囲における測定精度を調査することを目的とし、試料の濃度を 60 $\mu\text{g/L}$  に設定した。

##### (4) 設定濃度の経時変化確認

(3) で設定した濃度の試料について、保存期間中の経時変化の確認を行った。

「平成 25 年度第 2 回水質検査外部精度管理作業手順書」(以下「作業手順書」という。)に従って約 60 $\mu\text{g/L}$  に調製した試料を保存し、調製日当日 (0 日目)、2 日目、5 日目、9 日目及び 16 日目に各日 5 本を「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。)の別表第 19「溶媒抽出—誘導体化—ガスクロマトグラフ—質量分析法」に従って測定した。なお、試料調製後 2 日目は、「平成 25 年度第 2 回水質検査外部精度管理実施要領」(以下「実施要領」という。)において参加機関に示した「試料採取日」、5 日目は、告示法で示されている試験実施期限の「72 時間目」に該当する。

設定濃度の保存期間中の経時変化を表 1 に示す。ホルムアルデヒドの濃度の平均値は 58.9 $\mu\text{g/L}$  であり、変動係数は 1.6% であった。このことから、(3) で設定した濃度の試料は、保存による影響及び作業手順書で用いた機材及び容器等による影響を受けないと判断した。

表 1 設定濃度の保存期間中の経時変化

	保存期間別測定値 ( $\mu\text{g/L}$ )					平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)
	0 日目	2 日目	5 日目	9 日目	16 日目			
ホルムアルデヒド	58.2	58.7	60.0	59.8	57.9	58.9	0.92	1.6

注) 測定値は 5 本測定の平均値

(5) 配付試料

作業手順書に従って、超純水にホルムアルデヒド標準液を添加し、約 60 $\mu\text{g/L}$  の濃度となるよう調製したものを試料とした。平成 25 年 10 月 21 日に調製後、分注・梱包し冷蔵室(4 $^{\circ}\text{C}$ )に保存した。以下調製試料について示した。

ア 標準品

- ・「ホルムアルデヒド標準液」 1000mg/L  
(関東化学社製 Lot No.506H9508 保証期限 2016 年 6 月末)
- ・「1-クロロデカン標準原液」 1000mg/L  
(関東化学社製 Lot No.502H1342 保証期限 2014 年 2 月末)

イ 試料調製用超純水

千葉県衛生研究所(以下「当所」という。)で製造した超純水を使用した。なお、この超純水中に妨害物質が含まれていないことを事前に確認した。

(超純水製造装置: Millipore 社製 Milli-Q<sup>®</sup> Advantage A10<sup>®</sup>)

ウ 試料の調製

超純水を 5L メスフラスコに受け、ここにホルムアルデヒド標準液を 300 $\mu\text{L}$  添加し、定容の上、転倒攪拌し、36L ステンレスタンクに注いだ。この操作を 6 回繰り返す、計 30L の試料を調製した。

エ 配付試料の梱包及び配付方法

「300mL 褐色ガラス瓶+ポリテトラフルオロエチレン貼り蓋」(満水時の容量は約 400mL) 58 本に 1~58 を記載した番号ラベルを貼り、番号順に試料を注ぎ満水にし、蓋を閉めた後パラフィルムで巻いた。オの「配付試料の容器間の均一性及び保存期間中の経時変化」確認用に規則的な番号の試料 25 本及び予備 5 本を抜き取った後、配付試料の 28 本から番号ラベルをはがした。これをファスナー付きビニール袋(ラミジップ遮光タイプ)に入れた後、ダンボール箱に入れ、ガムテープで封をし、冷蔵室(4 $^{\circ}\text{C}$ )で保存した。翌日、配送業者に 26 機関分の配付試料の冷蔵配送を依頼した。2 機関に対しては当所で手渡した。

オ 配付試料の容器間の均一性及び保存期間中の経時変化

配付試料の容器間の均一性を確認するために、確認用に抜き取った 25 本の試料から更に規則的に 5 本の試料を抜き取り、調製日当日(0 日目)に告示法に従って測定した。

この結果を、配付試料の容器間の均一性として表 2 に示す。ホルムアルデヒドの濃度の平均値は 59.1 $\mu\text{g/L}$  であり、変動係数は 0.8%であった。

表 2 配付試料の容器間の均一性

	容器別測定値 ( $\mu\text{g/L}$ )					平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)
	1 本目	2 本目	3 本目	4 本目	5 本目			
ホルムアルデヒド	58.57	59.17	58.90	59.79	59.10	59.1	0.45	0.8

次に配付試料の保存期間中の経時変化を確認するために、確認用に抜き取った試料の残り 20 本から規則的に各日 5 本の試料を抜き取り、配付試料調製後 2 日目、5 日目、9 日目及び 16 日目に告示法に従って測定した。

この結果を、配付試料の保存期間中の経時変化として表 3 に示す。なお、0 日目の測定値は表 2 の平均値を用いた。ホルムアルデヒドの濃度の平均値は 59.4 $\mu\text{g/L}$  であり、変動係数は 0.5%であった。

表 3 配付試料の保存期間中の経時変化

	保存期間別測定値 ( $\mu\text{g/L}$ )					平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)
	0 日目	2 日目	5 日目	9 日目	16 日目			
ホルムアルデヒド	59.1	59.1	59.9	59.4	59.4	59.4	0.31	0.5

注) 測定値は 5 本測定の平均値

(参考) 当所における測定条件等の一部

- ・ 使用装置 : Agilent 7890A GC / 5975C MSD
- ・ 分析カラム : RESTEK Rtx-1 (30m, 0.32mmID, 0.25 $\mu\text{m}$  df)
- ・ INJ 温度 : 250 $^{\circ}\text{C}$
- ・ MSD トランスファライン温度 : 280 $^{\circ}\text{C}$
- ・ オープン温度プログラム :  
50 $^{\circ}\text{C}$  0min  $\rightarrow$  (R 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )  $\rightarrow$  150 $^{\circ}\text{C}$  0min  $\rightarrow$  (R 45 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )  $\rightarrow$  300 $^{\circ}\text{C}$  3min
- ・ He 流量 : 1.5mL/min
- ・ 分析時間 : 16.33 min
- ・ 保持時間 : ホルムアルデヒド 4.30 min  
1-クロロデカン 7.96 min

(6) 実施期間

試料発送年月日 : 平成 25 年 10 月 22 日 (火)

書類の提出期限 : 平成 25 年 11 月 6 日 (水) 消印有効

(7) 実施方法

参加機関は、実施要領に従って各機関の検査実施標準作業書 (以下「SOP」という。) により試験し、測定結果報告書及び関係書類を当所に提出することとした。なお、報告値については統計処理のため有効数字を 3 桁とした。

(8) 評価基準

参加機関の平均値を用いて、危険率 5%で Grubbs の棄却検定を行い、棄却された機関を除き Z スコアを求めた。以下の評価基準ア、イのいずれかに当てはまる場合、検査精度が良好でないと評価した。

ア Z スコアの絶対値が 3 以上かつ誤差率が  $\pm 20\%$  を超えた場合

イ 報告値の変動係数が 20% を超えた場合

## 2 実施結果及び評価

### (1) 報告データ数及び試験方法

参加機関数が 28 のためデータ数は 28 であった。試験方法は、全ての機関が別表第 19「溶媒抽出—誘導体化—ガスクロマトグラフ—質量分析法」に従って実施していた。

### (2) 実施結果

全参加機関 28 機関からの報告値を用いて危険率 5%で Grubbs の棄却検定を行った結果、3 機関が棄却された。この 3 機関を除いた後、機関の平均値の昇順（小→大）で No.1 から 25 までの昇順番号を付け、以降、当該昇順番号を機関番号としてデータ集計を行った。参加機関における配付試料の報告値を表 4 に示す。

また、棄却された機関についても機関の平均値の昇順（小→大）で No.26 から 28 までの昇順番号を付け、これを機関番号とした。棄却された機関における配付試料の報告値を表 5 に示す。なお、棄却された機関に対しては、原因についてのアンケート調査を行った。

表4 参加機関（棄却された機関を除く）における配付試料<sup>1)</sup>の報告値

機関 番号 <sup>2)</sup>	5回測定の結果					平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)	Z スコア <sup>3)</sup>	誤差率 <sup>4)</sup> (%)
	1	2	3	4	5					
1	55.3	55.1	56.3	54.8	54.3	55.16	0.740	1.3	-1.8	-7.6
2	55.9	55.5	55.5	56.0	57.3	56.04	0.740	1.3	-1.4	-6.1
3	57.1	56.4	56.5	57.7	57.1	56.96	0.527	0.9	-1.1	-4.6
4	55.5	57.0	56.4	57.9	58.6	57.08	1.219	2.1	-1.0	-4.4
5	56.6	59.0	57.0	56.9	57.9	57.48	0.978	1.7	-0.9	-3.7
6	57.7	57.9	57.6	56.5	58.1	57.56	0.623	1.1	-0.8	-3.6
7	57.6	58.0	57.9	57.4	57.6	57.70	0.245	0.4	-0.8	-3.3
8	57.1	58.5	57.5	58.3	57.3	57.74	0.623	1.1	-0.8	-3.3
9	57.2	58.6	58.8	57.5	56.8	57.78	0.879	1.5	-0.7	-3.2
10	59.3	59.5	58.9	58.6	59.0	59.06	0.351	0.6	-0.2	-1.0
11	59.2	59.4	59.2	59.1	58.7	59.12	0.259	0.4	-0.2	-0.9
12	59.5	58.3	59.2	60.8	60.1	59.58	0.942	1.6	0.0	-0.2
13	60.2	59.8	58.9	60.1	59.4	59.68	0.536	0.9	0.0	0.0
14	61.9	60.7	59.6	60.5	58.5	60.24	1.272	2.1	0.2	0.9
15	59.6	60.3	60.2	61.3	60.2	60.32	0.614	1.0	0.3	1.1
16	58.4	62.6	61.5	60.6	60.3	60.68	1.558	2.6	0.4	1.7
17	64.1	58.9	64.1	60.4	57.2	60.94	3.099	5.1	0.5	2.1
18	60.2	59.6	62.9	62.6	60.1	61.08	1.545	2.5	0.5	2.3
19	61.9	59.4	61.7	60.9	61.8	61.14	1.050	1.7	0.6	2.4
20	61.0	61.7	62.9	61.1	60.1	61.36	1.033	1.7	0.7	2.8
21	60.6	61.2	62.7	61.8	61.6	61.58	0.776	1.3	0.7	3.2
22	61.9	62.4	62.3	62.2	63.1	62.38	0.444	0.7	1.1	4.5
23	62.8	63.9	63.3	63.1	62.7	63.16	0.477	0.8	1.4	5.8
24	63.5	62.3	63.8	65.4	63.9	63.78	1.108	1.7	1.6	6.9
25	64.4	64.3	64.4	64.4	63.9	64.28	0.217	0.3	1.8	7.7

注1) 配付試料は、超純水にホルムアルデヒド標準液を添加し、濃度が約 60 $\mu\text{g/L}$ になるよう調製したものである。

注2) 機関番号は、測定値の平均値を小から大に並び替えたデータ集計用の番号である。

注3) Z スコアは中央値から計算した。

注4) 誤差率は中央値からの誤差で計算した。

表5 棄却された機関における配付試料<sup>1)</sup>の報告値

機関 番号 <sup>2)</sup>	5回測定の結果					平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)
	1	2	3	4	5			
26	72.5	73.8	73.0	74.4	73.7	73.48	0.740	1.0
27	79.0	78.7	78.6	79.1	79.3	78.94	0.288	0.4
28	80.6	80.6	81.5	81.5	81.5	81.14	0.493	0.6

注1) 配付試料は、超純水にホルムアルデヒド標準液を添加し、濃度が約 60 $\mu\text{g/L}$ になるよう調製したものである。

注2) 機関番号は、測定値の平均値を小から大に並び替えたデータ集計用の番号である。

(3) 基本統計量及びヒストグラム

基本統計量を表 6、各機関における報告値の平均値のヒストグラムを図 1 に示す。

表 6 基本統計量

データ数	25
最大値	64.28
第 3 四分位	61.14
中央値	59.68
第 1 四分位	57.70
最小値	55.16
標準偏差	2.419
平均値	59.68

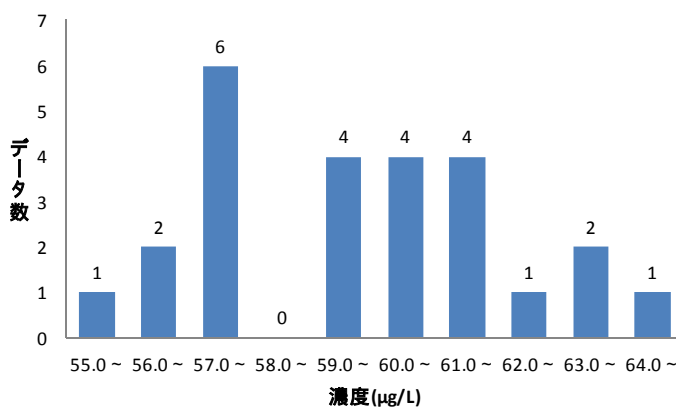


図 1 各機関における報告値の平均値のヒストグラム

(4) 評価

ア Z スコアの絶対値が 3 以上かつ誤差率が±20%を超えた機関

該当する機関はなかった。

イ 報告値の変動係数が 20%を超えた機関

該当する機関はなかった。

したがって、検査精度が良好でないと評価される機関はなかった。

### 3 データ集計及び解析

#### (1) 試験担当者の経験年数

試験担当者の経験年数のヒストグラムを図2、経験年数別の基本統計量を表7に示す。

経験年数の違いにより報告値の平均値に差が認められるかについて、3年未満と3年以上についてF検定を行ったところ、有意水準5%で分散の差が認められなかった。このことから、分散が等しいと考えられる場合の平均値の差の検定（Studentのt検定）を行ったところ、有意水準5%で有意差は認められなかった。

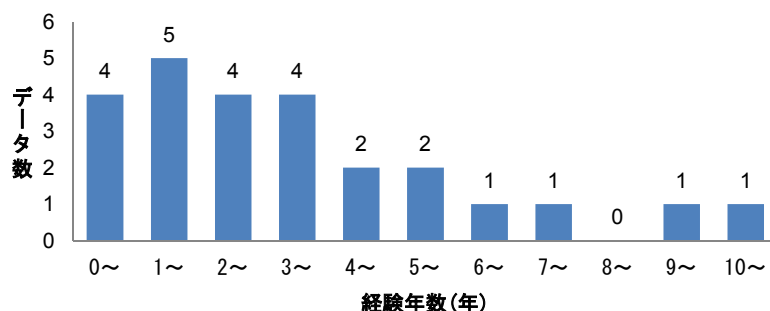


図2 試験担当者の経験年数のヒストグラム

表7 経験年数別の基本統計量

経験年数	機関数	平均値 ( $\mu\text{g/L}$ )	分散	標準偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	変動係数 (%)
3年未満	13	60.2	5.27	2.3	3.8
3年以上	12	59.2	6.45	2.5	4.3

#### (2) 試験実施日時及び試料保存温度

今回の精度管理調査では、試料を10月23日(水)午前着指定便で発送したが、1機関は午後3時に受け取っていた。各機関への試料到着時刻を試料採取時刻とすることとし、来所により試料を受け取る機関については、10月23日(水)午前9時を試料採取時刻とすることを実施要領に記載した。

試験実施日時及び試料保存温度を表8に示す。なお、表8~13には棄却された3機関(機関番号26、27、28)も含めているが、これらは解析の対象外である。全ての機関が10月23日(水)までに試料を受け取っていた(機関番号25は、報告書には試料到着日時「10月24日15:00」と記載していたが、配送業者の記録では10月23日10時37分着となっていた。機関番号16は、来所により10月22日に受け取っていた。)。告示法では、試料の保存について「速やかに試験できない場合は、冷蔵保存し、72時間以内に試験する」と規定しているが、2機関(機関番号19、22)は72時間を超えて試験を開始していた。なお、この2機関のSOPには72時間以内に試験を開始することが記載されていた。

試料の保存温度については、試料到着日に試験を開始しなかった機関は、いずれも4~10°Cで保存していた。



### (3) 前処理

告示法では、前処理について、検水の量（精製水を加えて調製する場合も含む）、ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン溶液の量及び静置時間、硫酸（1+1）及び塩化ナトリウムの量、内部標準添加ヘキサンの量及び振とう時間を規定しているが、使用するピペット類及び容器類、内部標準添加ヘキサンを加えて振とうした後の静置時間、無水硫酸ナトリウムの量等は規定していない。そのため、参加機関に対してこれらの記載を求めた。

前処理を表 9 に示す。規定されている内容については、機関番号 13 が硫酸（1+1）0.8mL と規定されているところを 1.0mL、内部標準添加ヘキサン 5mL と規定されているところを 4mL としていた。SOP にも各々 1.0mL、4mL と記載されていた。また、この機関は、試料の量も 50mL と規定されているところを 40mL としており、SOP にも 40mL と記載されていた。定量計算としては、試料 40mL に内部標準添加ヘキサンを 4mL 加えた場合に整合性はある。しかし、告示法で規定している操作は、試料を 40mL とした場合は精製水を加えて 50mL とし、内部標準添加ヘキサンを 5mL 加える方法である。その他の機関は、告示法どおりの操作が行われていた。

規定されていない内容については、試料の分取に用いた器具は、ホールピペット（全量ピペットを含む）11 機関、メスシリンダー 9 機関、メスフラスコ 2 機関、比色管 1 機関、共栓比色管 1 機関、マイクロピペット 1 機関であった。機関番号 13 は、20mL のホールピペットを用いて 40mL の試料を分取しており、機関番号 21 は、5mL のマイクロピペットを用いて 25mL の試料を分取していたため、ピペットを複数回使用したものと思われる。また、機関番号 25 は全量ピペット 50mL を用いて試料 25mL を分取していた。SOP には、機関番号 13 は試料分取の際に使用する器具の記載が見当たらず、機関番号 21 は、試料を希釈する場合には 5mL のマイクロピペットを使用することが記載されていた。また、機関番号 25 は、全量ピペット 50mL を用いて試料 50mL を分取することが記載されていた。この機関は、試料の濃度が検量線の濃度範囲を超えたために試料を希釈したものと思われるが、SOP には希釈方法の記載が見当たらなかった。硫酸（1+1）を添加後の混合無しは 6 機関、その他の機関は混合有りであった。また、塩化ナトリウム添加後の混合無しは 4 機関、その他の機関は混合有りであった。内部標準添加ヘキサンの計量に用いた器具は、ホールピペット 13 機関、マイクロピペット 5 機関、分注器及びディスペンサー 4 機関、メスピペット 1 機関、マクロピペット 1 機関、デジタルピペット 1 機関であった。内部標準添加ヘキサンを加えて振とう後の静置時間を決めている機関は 15 機関、決めていない機関は 10 機関であった。決めている機関の静置時間は 1～30 分間であった。無水硫酸ナトリウムの量を決めている機関は 9 機関、決めていない機関は 16 機関であった。決めている機関の量は 0.1～3g であった。また、無水硫酸ナトリウムを加えた後の脱水の時間を決めている機関は 3 機関、決めていない機関は 22 機関であった。決めている機関の時間は 5～30 分間であった。

また、報告書にピペットの容量が一部記載されていなかった機関が 3 機関（機関番号 3、13、23）あった。

#### (4) 検量線標準液調製

検量線標準液調製に用いた試薬、器具類を表 10 に示す。

標準原液は、全ての機関において市販の標準原液 1000mg/L を使用しており、全て保証期限内であった。告示法では標準液の濃度を 10mg/L と規定しているが、10mg/L に調製していた機関は 17 機関、10mg/L 以外の濃度に調製していた機関は 5 機関（機関番号 3、5、9、13、17）であった。機関番号 3、5、9、13 は SOP に記載された濃度であり、機関番号 17 は SOP には 0.01mg/mL と記載されていたため、これを換算すると 10mg/L であり、報告書に濃度を記載する際の換算ミスと思われた。また、3 機関（機関番号 6、7、23）は、標準液を段階的に調製していた。

内部標準原液は、機関番号 15 のみ自己調製しており、その他の機関は市販の標準原液を使用していた。また、機関番号 25 は保証期限を過ぎていたが、購入年月日 2013 年 8 月 7 日、保証期限 2013 年 9 月 7 日となっていたため、報告書への記載ミスの可能性も考えられた。

告示法では内部標準添加ヘキサンの濃度を 0.5mg/L と規定している。機関番号 13 のみ 2mg/L に調製しており、その他の機関は 0.5mg/L に調製していた。また、内部標準添加ヘキサンは、告示法では使用の都度調製することを規定しているが、機関番号 12 は 9 月 5 日に調製していた。しかし、SOP には使用の都度調製することが記載されていた。また、機関番号 10 は、報告書の記載では調製日が 10 月 28 日であるのに対し、試料の GC/MS 測定が 10 月 26 日であった。また、多くの機関が 10~250mL のメスフラスコを用いて調製していたが、機関番号 17 は、1L のメスフラスコに内部標準原液を添加する際に 10 $\mu$ L のマイクロシリンジを用いて調製していた。SOP には、1L に対し内部標準原液を 10 $\mu$ L のマイクロシリンジを用いて 0.5 $\mu$ L 添加することが記載されていた。機関番号 2 は 250mL のメスシリンダーを用いていたが、SOP には該当する器具の記載が見当たらなかった。

検量線の作成は、告示法では「ホルムアルデヒド標準液を段階的にメスフラスコ 4 個以上に採り、それぞれに精製水を加えて 50ml とする」と規定している。全ての機関において検量線標準液は 4 点以上調製されていたが、50mL のメスフラスコを使用していた機関は 15 機関であった。100mL のメスフラスコを使用していた機関は 4 機関（機関番号 3、6、13、16）、50mL と 100mL のメスフラスコを使用していた機関は 1 機関（機関番号 19）であった。また、機関番号 8 は 50mL 共栓メスシリンダー、機関番号 10 は 50mL 共栓比色管、機関番号 22 は 100mL ガラス比色管、機関番号 25 は 10mL 全量フラスコを使用していた。50mL のメスフラスコ以外の器具を使用した機関の SOP を確認すると、機関番号 6、13、16、19 は、SOP に記載された器具を使用しており、機関番号 3、10、22 は 50mL メスフラスコ、機関番号 25 は 50mL 全量フラスコを使用することが記載されていた。また、機関番号 8 は、50mL とすることが記載されていたが、該当する器具についての記載が見当たらなかった。

また、報告書に必要な内容が記載されていなかった機関が 3 機関（機関番号 12、17、23）あった。

(5) 検量線の濃度範囲等

検量線の濃度範囲、定量下限値、連続運転及び添加回収実験について、表 11 に示す。告示法では検量線の濃度範囲は 1~100 $\mu\text{g/L}$  と規定している。この範囲内で検量線を設定していた機関は 10 機関（機関番号 3、4、7、9、10、17、18、22、23、25）であった。告示法で規定している濃度は、標準液に精製水を加えて調製した溶液の濃度であるが、報告書にヘキサン溶液中の濃度を記載したと思われる機関が 3 機関（機関番号 1、6、14）あり、これらの濃度を精製水中の濃度に換算すると、告示法で規定された範囲内であった。12 機関（機関番号 2、5、8、11、12、13、15、16、19、20、21、24）は、検量線に 0 $\mu\text{g/L}$  を含めていた。

定量下限値については、「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」（平成 15 年 10 月 10 日付け健水発第 1010001 号厚生労働省健康局水道課長通知）により、基準値の 10 分の 1 まで測定することが示されている。そのため、ホルムアルデヒドは基準値が 80 $\mu\text{g/L}$  であることから、8 $\mu\text{g/L}$  を測定する必要がある。23 機関は 1~8 $\mu\text{g/L}$  を定量下限値としていた。2 機関（機関番号 1、3）は 0.008 $\mu\text{g/L}$  としていたが、濃度単位の換算ミスと思われた。この 2 機関を除き、定量下限値を検量線の濃度範囲（0 $\mu\text{g/L}$  を検量線標準液に使用していた機関については、0 $\mu\text{g/L}$  を除いた濃度範囲）よりも低く設定していた機関が 4 機関（機関番号 11、16、17、23）あった。また、定量下限値が検量線の濃度範囲に含まれてはいるものの、定量下限値の濃度が検量線の 1 点になっていなかった機関が 4 機関（機関番号 6、10、14、25）あった。

連続運転については、全ての機関がオートサンプラーを用いた連続運転を行っていた。告示法では、オートサンプラーを用いて 10 以上の試料の試験を行う場合には、おおむね 10 の試料ごとの試験終了後及び全ての試料の試験終了後に一定濃度に調製した溶液を測定することと規定している。14 機関は「10 の試料ごと及び全ての試験終了後」、7 機関は「10 試料ごと」、1 機関は「10 試料ごと及び試験開始と試験終了後」、1 機関は「14 試料以内ごと及び全ての試験終了後」に測定していた。測定する溶液の濃度は、機関番号 15 は定量下限値、機関番号 10、17 は定量下限値付近、機関番号 2、5、13、16 は定量下限値の 2 倍の濃度、機関番号 8 は基準値であった。その他の機関は、検量線の範囲内の濃度を測定していた。また、機関番号 3 以外の全ての機関では、試料が 10 未満の場合でも全ての試験終了後に一定濃度に調製した試料を測定していた。

添加回収実験については、告示法で規定していないが、10 機関（機関番号 1、6、8、11、13、14、15、18、20、23）では実施していた。添加濃度は、機関番号 15 は定量下限値、機関番号 23 は定量下限値付近、機関番号 13 は定量下限値の 2 倍の濃度であった。また、機関番号 14 は、定量下限値よりも低い濃度を添加していた。

また、報告書に必要な内容が記載されていなかった機関が 2 機関（機関番号 3、11）あった。

## (6) 定量方法

定量方法及び分離カラムについて表 12 に示す。告示法ではピーク高さ又はピーク面積によって定量することを規定しており、全ての機関がピーク面積によって定量していた。また、告示法で規定しているフラグメントイオンは、ホルムアルデヒドは 181、195、161、1-クロロデカン は 91、105 であり、報告書にこのとおり記載していた機関は 5 機関（機関番号 2、8、9、10、25）であった。その他の 20 機関は、報告書に告示法で規定しているフラグメントイオンの一部が記載されていなかった。設問の意図を十分に伝えられなかったことも原因と考えられるが、報告書の記載がターゲットイオンのみであったものの、SOP の記載及びデータ測定は告示法のとおりに行われていた機関が 7 機関（機関番号 3、6、15、20、22、23、24）あった。また、SOP の記載は告示法のとおりであっても、データ測定では異なるフラグメントイオンを設定していた機関があり、機関番号 18 は告示法の規定の他に 225 を追加して測定し、機関番号 19 は 161 ではなく 225 を設定して測定していた。また、SOP の記載及びデータ測定とも告示法の規定と異なる機関があり、5 機関（機関番号 1、4、5、12、16）はホルムアルデヒドのフラグメントイオンを 181、195 のみ設定しており、機関番号 7 はホルムアルデヒド及び 1-クロロデカンのフラグメントイオンを各々 181、91 のみ設定していた。

## (7) 試薬類

試薬類について表 13 に示す。告示法では試薬のグレードは規定していないため、各機関に試薬のグレードの記載を求めた。チオ硫酸ナトリウムは、特級、容量分析用、一級、国産 1 級が使用されていた。メタノールは、残留農薬試験用または残留農薬・PCB 試験用、水質試験用、特級、LC/MS 用、HPLC 用、精密分析用が使用されていた。ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩は、水質試験用、特級、純度 98% 以上が使用され、不明の試薬を使用していた機関もあった。硫酸は、特級、有害金属測定用、精密分析用、電子工業用 96% が使用されていた。硫酸 (1+1) は、特級、一般試験用が使用され、記載なしの機関もあった。塩化ナトリウムは、特級、残留農薬・PCB 試験用、鹿 1 級、水質試験用が使用されていた。ヘキサンは、残留農薬試験用、残留農薬・PCB 試験用及び濃縮 5000、特級、水質試験用、ダイオキシン類分析用、フタル酸エステル試験用、環境分析用が使用されていた。無水硫酸ナトリウムは、残留農薬試験用または残留農薬・PCB 試験用、特級、国産 1 級が使用され、記載なしの機関もあった。また、容量については、多くの試薬が 200mL ~ 3L、250mg ~ 500g であったが、塩化ナトリウムについては 5kg を使用していた機関もあった。

#### 4 棄却された機関のアンケート調査結果

棄却された機関における精度管理実施後の対応状況に係るアンケート結果を表 14 に示す。

機関番号 26 は、データが逸脱した原因として、試料配付から前処理まで約 2 日を要したことを挙げていたが、表 3 に示すとおり、当所における配付試料の保存期間中の濃度確認では、16 日目まで経時変化が認められなかった。そのため 2 日を要したことが原因である可能性は低い。予備試験では 56.8 $\mu\text{g/L}$  であったことから、予備試験日と翌日の検量線は、各々は正確に描けていても傾きが異なっていた可能性がある。これに対して、検量線の各濃度の面積値等を測定日ごとに記録する、特に直前のデータとの比較を慎重に行うなどの対策が有効である。また、検量線標準液の濃度が 0、10、30、100、200、1000 $\mu\text{g/L}$ （ヘキサン溶液中の濃度と思われる。）であり、高濃度側の間隔が広い。n=2 の添加で用いた 25 $\mu\text{g/L}$  は検量線の 200 $\mu\text{g/L}$  付近で定量できたため誤差が少なかったが、今回の定量値となる 600 $\mu\text{g/L}$  付近では誤差が大きくなってしまった可能性がある。この機関の検量線は、1000 $\mu\text{g/L}$  の面積値が傾きに大きく影響を与えるため、検量線標準液の濃度の設定をなるべく等間隔にして、各濃度の添加回収実験によって期待値が得られることを確認することが有効である。

機関番号 27 は、過去の精度管理報告書から、標準液調製用にミネラルウォーター（エビアン）を使用したことがデータを逸脱した原因であると推測していたが、実際に精製水を用いて検証を行う必要がある。また、使用した器具として、ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン溶液 3mL を計量する際にメスピペット 10mL、硫酸 (1+1) 0.8mL を計量する際にもメスピペット 10mL を使用していた。これらはホルムアルデヒドを誘導體化する際に必要な試薬であるため、検量線標準液及び試料に差が生じないように加えることによっても試験精度の向上につながるができる。今後、精製水を用いて検証する際には、使用する器具の容量についても見直すことが望ましい。

機関番号 28 は、データを逸脱した原因としてホールピペットの取り間違えを挙げていたが、それを防ぐために、使用する器具の種類及び容量等を記載したチェックシート等の活用が有効である。また、標準液調製の際、標準原液を 250 $\mu\text{L}$  のマイクロピペットを用いて採取し 25mL のメスフラスコで定容としているが、標準原液を 1mL のホールピペットで採取するなど、標準原液の採取量を多くすることによって定量値の精度を上げられる。また、標準液調製用にエビアン 500mL PET を使用しているが、前出の機関においてこれを使用したことによって定量値が高くなることを推測しているため、精製水の比較検討も行うことが望ましい。また、告示法ではヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを加える脱水操作が規定されているが、この機関では行われておらず、SOP にも記載されていなかった。ヘキサン溶液が含水することによって、ピーク形状の悪化などデータ採取上の問題が発生する可能性があるとともに、GC/MS 装置への負担も大きくなるため、脱水操作は必須である。各試験操作の目的を再確認し、それらを確実に実施することが試験精度の向上につながると思われる。

表 8 試験実施日時及び試料保存温度

機関 番号	試料到着日時 (試料採取日時)	試験開始日時	試験終了日時	試料保存温度
1	10月23日 10:00	10月25日 9:25	10月28日 15:15	5℃
2	10月23日 10:41	10月24日 9:00	10月25日 4:50	5℃
3	10月23日 10:30	10月24日 13:30	10月24日 22:57	4℃
4	10月23日 9:25	10月24日 10:30	10月25日 1:55	5℃
5	10月23日 9:35	10月24日 8:10	10月24日 19:36	4℃
6	10月23日 10:00	10月24日 9:00	10月26日 18:00	4℃
7	10月23日 11:10	10月25日 11:22	10月25日 19:28	4℃
8	10月23日 11:50	10月25日 12:00	10月26日 0:20	9℃
9	10月23日 10:20	10月24日 11:30	10月25日 20:30	10℃
10	10月23日 9:30	10月25日 10:30	10月29日 9:30	4℃
11	10月23日 9:00	10月24日 10:00	10月25日 13:00	4℃
12	10月23日 15:00	10月24日 13:00	10月25日 9:00	4℃
13	10月23日 11:40	10月23日 13:10	10月24日 10:00	常温
14	10月23日 10:30	10月23日 11:30	10月23日 23:16	4℃
15	10月23日 11:00	10月23日 13:00	10月24日 8:30	5.9℃
16	10月23日 9:00	10月23日 11:00	10月23日 22:00	4℃
17	10月23日 10:00	10月23日 10:00	10月28日 11:00	4℃
18	10月23日 10:00	10月24日 10:00	10月25日 9:00	5℃
19	10月23日 9:00	10月28日 9:00	10月29日 9:00	5℃
20	10月23日 10:15	10月23日 14:00	10月24日 22:00	4℃
21	10月23日 11:15	10月23日 11:50	10月24日 14:40	7℃
22	10月23日 11:00	10月28日 9:00	10月29日 18:00	5℃
23	10月23日 9:00	10月23日 13:30	10月24日 7:15	3℃
24	10月23日 9:20	10月24日 11:00	10月24日 21:20	7℃

機関番号	試料到着日時 (試料採取日時)	試験開始日時	試験終了日時	試料保存温度
25	10月24日 15:00	10月25日 9:00	10月25日 15:00	4℃
26	10月23日 10:45	10月24日 11:00	10月25日 3:05	4℃
27	10月23日 9:00	10月25日 13:00	10月25日 21:30	3℃
28	10月23日 10:00	10月23日 14:30	10月24日 0:30	5℃

表9 前処理

機関番号	試料の分取		ペンタフルオロベンジル ヒドロキシルアミン溶液			硫酸(1+1)			塩化 ナトリウム		内部標準添加ヘキサン			無水硫酸ナトリウム		
	量 (mL)	計量に使用 した器具の 種類と容量	量 (mL)	計量に使用 した器具の 種類と容量	反応 時間 (h)	量 (mL)	計量に使用 した器具の 種類と容量	添加後 の混合 の有無	量 (g)	添加後 の混合 の有無	量 (mL)	計量に使用し た器具の種類 と容量	振とう 時間 (min)	振とう後 の静置時 間 (min)	量 (g)	脱水の時 間 (min)
1	20	メスシリン ダー50mL	3	電子ピペッ ト5mL	2	0.8	電子ピペッ ト1mL	有	20	有	5	分注器10mL	5	5	1.5	決めてい ない
2	25	ホールピ ペット25mL	3	分注器1－ 5mL	2	0.8	分注器 0.5-5mL	有	20	無	5	分注器 0.5-5mL	5	決めてい ない	決めてい ない	決めてい ない
3	50	メスシリン ダー100mL	3	ホールピ ペット3mL	2	0.8	メスピペッ ト	無	20	無	5	ホールピペッ ト5mL	5	決めてい ない	決めてい ない	決めてい ない
4	50	メスフラス コ50mL	3	マイクロピ ペット 1000-5000μ L	2	0.8	マイクロピ ペット 500-2500μL	有	20	有	5	マイクロピ ペット 1000-5000μL	5	3	0.2-0.4	決めてい ない
5	50	比色管50mL	3	マイクロピ ペット 5000μL	2	0.8	マイクロピ ペット 1000μL	有	20	有	5	ホールピペッ ト5mL	5	決めてい ない	決めてい ない	決めてい ない
6	50	ホールピ ペット50mL	3	ホールピ ペット3mL	2	0.8	メスピペッ ト1mL	有	20	無	5	ホールピペッ ト5mL	5	10	0.5	10
7	5	ホールピ ペット5mL	3	ホールピ ペット3mL	2	0.8	メスピペッ ト1mL	有	20	有	5	ホールピペッ ト5mL	5	決めてい ない	決めてい ない	決めてい ない
8	50	メスシリン ダー50mL	3	ホールピ ペット3mL	2	0.8	マイクロピ ペット 1000μL	有	20	有	5	ホールピペッ ト5mL	5	5	約2	決めてい ない
9	10	ホールピ ペット10mL	3	ホールピ ペット3mL	2	0.8	マイクロピ ペット1mL	有	20	有	5	ホールピペッ ト5mL	5	10	決めてい ない	決めてい ない

機関 番号	試料の分取		ペンタフルオロベンジル ヒドロキシルアミン溶液			硫酸(1+1)			塩化 ナトリウム		内部標準添加ヘキサシ				無水硫酸ナトリウム	
	量 (mL)	計量に使用 した器具の 種類と容量	量 (mL)	計量に使用 した器具の 種類と容量	反応 時間 (h)	量 (mL)	計量に使用 した器具の 種類と容量	添加後 の混合 の有無	量 (g)	添加後 の混合 の有無	量 (mL)	計量に使用し た器具の種類 と容量	振とう 時間 (min)	振とう後 の静置時 間 (min)	量 (g)	脱水の時 間 (min)
10	50	共栓比色管 50mL	3	ホールピ ペット 3mL	2	0.8	メスピペッ ト 1mL	有	20	有	5	ホールピペッ ト 5mL	5	決めてい ない	決めてい ない	30
11	50	ホールピ ペット 50mL	3	マイクロピ ペット 1000-5000μ L	2	0.8	マイクロピ ペット 100-1000μL	無	20	有	5	ホールピペッ ト 5mL	5	2-5	決めてい ない	決めてい ない
12	50	ホールピ ペット 50mL	3	メスピペッ ト 10mL	2	0.8	メスピペッ ト 1mL	有	20	有	5	メスピペッ ト 10mL	5	決めてい ない	3	決めてい ない
13	40	ホールピ ペット 20mL	3	メスピペッ ト	2	1	メスピペッ ト	有	20	無	4	ディスペン サー 1-10mL	5	30	決めてい ない	5
14	50	メスシリン ダー 50mL	3	メスピペッ ト 10mL	2	0.8	メスピペッ ト 3mL	有	20	有	5	マクロピペッ ト 2-10mL	5	10	決めてい ない	決めてい ない
15	50	メスシリン ダー 50mL	3	メスピペッ ト 5mL	2	0.8	メスピペッ ト 1mL	有	20	有	5	ホールピペッ ト 5mL	5	2-5	0.1	決めてい ない
16	50	メスシリン ダー 50mL	3	マイクロピ ペット 500-5000μL	2	0.8	マイクロピ ペット 500-5000μL	有	20	有	5	マイクロピ ペット 500-5000μL	5	10	決めてい ない	決めてい ない
17	50	メスシリン ダー 50mL	3	連続分注機 50mL	2	0.8	連続分注機 5mL	無	20	有	5	ボトルトップ ディスペン サー 5mL	5	決めてい ない	決めてい ない	決めてい ない
18	50	ホールピ ペット 50mL	3	マイクロピ ペット 3mL	2	0.8	マイクロピ ペット 0.8mL	有	20	有	5	マイクロピ ペット 5mL	5	決めてい ない	2	決めてい ない
19	50	メスフラス コ 50mL	3	ホールピ ペット 3mL	2	0.8	メスピペッ ト 1mL	有	20	有	5	ホールピペッ ト 5mL	5	15	0.5	決めてい ない
20	50	ホールピ ペット 50mL	3	デジタルピ ペット 5000μL	2	0.8	デジタルピ ペット 1000μL	無	20	有	5	デジタルピ ペット 5000μL	5	決めてい ない	決めてい ない	決めてい ない
21	25	マイクロピ ペット 5mL	3	マイクロピ ペット 5mL	2	0.8	マイクロピ ペット 1mL	無	20	有	5	ホールピペッ ト 5mL	5	1	決めてい ない	決めてい ない
22	50	メスシリン ダー 50mL	3	マイクロピ ペット 5mL	2	0.8	駒込ピペッ ト 1mL	有	20	有	5	マイクロピ ペット 5mL	5	決めてい ない	決めてい ない	決めてい ない
23	50	ホールピ ペット	3	ピペッター 1000-5000μ L	2	0.8	ピペッター 100-1000μL	有	20	有	5	ホールピペッ ト 5mL	5	20	決めてい ない	決めてい ない



機関 番号	試料の分取		ペンタフルオロベンジル ヒドロキシルアミン溶液			硫酸(1+1)			塩化 ナトリウム		内部標準添加ヘキサシ				無水硫酸ナトリウム	
	量 (mL)	計量に使用 した器具の 種類と容量	量 (mL)	計量に使用 した器具の 種類と容量	反応 時間 (h)	量 (mL)	計量に使用 した器具の 種類と容量	添加後 の混合 の有無	量 (g)	添加後 の混合 の有無	量 (mL)	計量に使用し た器具の種類 と容量	振とう 時間 (min)	振とう後 の静置時 間 (min)	量 (g)	脱水の時 間 (min)
24	50	メスシリン ダー50mL	3	マイクロピ ペット 5000μL	2	0.8	マイクロピ ペット 1000μL	無	20	有	5	マイクロピ ペット5000μL	5	約5	0.20-0.25	決めてい ない
25	25	全量ピペッ ト50mL	3	全量ピペッ ト3mL	2	0.8	全量ピペッ ト1mL	有	20	有	5	全量ピペッ ト5mL	5	5	決めてい ない	決めてい ない
26	50	メスシリン ダー50mL	3	駒込ピペッ ト	2	0.8	マイクロピ ペット 1000μL	有	20	有	5	ホールピペッ ト5mL	5	5	決めてい ない	決めてい ない
27	50	メスシリン ダー	3	メスピペッ ト10mL	2	0.8	メスピペッ ト10mL	有	20	有	5	ホールピペッ ト5mL	5	10	決めてい ない	決めてい ない
28	50	メスシリン ダー50mL	3	ホールピ ペット3mL	2	0.8	駒込ピペッ ト1mL	無	20	無	5	ホールピペッ ト5mL	5	決めてい ない	脱水は通 常行わな い	-

表 10 検量線標準液調製

機関 番号	標準原液			標準液			内部標準原液			内部標準添加ヘキサシ			精製水	検量線標準液	
	濃度 (mg/ L)	メー カー 名	保証 期限 内	調製に使用し たピペットと 容量	調製に 使用し た容器 と容量 (mL)	濃度 (mg/ L)	濃度 (mg/ L)	メー カー 名	保証 期限 内	調製に使用 したピペッ トと容量	調製に 使用し た容器 と容量	濃度 (mg/ L)		調製に 使用し た容器 と容量 (mL)	標準液添加量 (添加に使用した器具の種類と容量、器具 の種類に記載が無いものはマイクロシリ ンジ使用)
1	1000	関東	○	ホールピペッ ト1mL	メスフ ラスコ 100	10	1000	関東	○	マイクロシ リンジ 100μL	メスフ ラスコ 200mL	0.5	ミリポア WR600A	メスフ ラスコ 50	40μL,100μL,150μL,200μL (100μL, 100μL, 100μL, 100μL)
2	1000	関東	○	マイクロシリ ンジ250μL	メスフ ラスコ 10	10	1000	和光	○	マイクロシ リンジ 250μL	メスシ リン ダー 250mL	0.5	カスカ ーダ RO/BIO	メスフ ラスコ 50	0μL,5μL,10μL,25μL,50μL,100μL, 250μL, (-, 25μL, 25μL, 25μL, 250μL, 250μL, 250μL)
3	1000	関東	○	マイクロピ ペット100μL	メスフ ラスコ 100	1	1000	関東	○	マイクロシ リンジ 100μL	メスフ ラスコ 100mL	0.5	Milli-Q A10	メスフ ラスコ 100	50μL,300μL,1mL,5mL (100μL, 500μL,メスピペット1mL, メスピペット5mL)

機関 番号	標準原液			標準液			内部標準原液			内部標準添加ヘキサシ			精製水	検量線標準液	
	濃度 (mg/ L)	メー カー 名	保証 期限 内	調製に使用し たピペットと 容量	調製に 使用し た容器 と容量 (mL)	濃度 (mg/ L)	濃度 (mg/ L)	メー カー 名	保証 期限 内	調製に使用 したピペッ トと容量	調製に 使用し た容器 と容量	濃度 (mg/ L)		調製に 使用し た容器 と容量 (mL)	標準液添加量 (添加に使用した器具の種類と容量、器具 の種類に記載が無いものはマイクロシリ ンジ使用)
4	1000	関東	○	ホールピペッ ト 1mL	メスフ ラスコ 10	10	1000	和光	○	ホールピ ペット 0.5mL,1mL	メスフ ラスコ 10mL, 100mL	0.5	ミネラル ウォー ター (Volbic)	メスフ ラスコ 50	250µL,500µL,1250µL,3000µL, 3500µL,5000µL (全てマイクロピペット 50-250µL, 500-2500µL, 500-2500µL, 1000-5000µL, 1000-5000µL, 1000-5000µL)
5	1000	関東	○	マイクロピ ペット 200µL	メスフ ラスコ 20	8	1000	関東	○	マイクロピ ペット 100µL	メスフ ラスコ 100mL	0.5	ボトル水 (エビアン)	メスフ ラスコ 50	0µL,50µL,100µL,150µL,250µL,350µL (500µL, 500µL, 500µL, 500µL, 500µL, 500µL)
6	1000	和光	○	ホールピペッ ト 2mL(1 本),5mL(2 本),10mL(3 本)	メスフ ラスコ 100(6 本)	0.5,1, 2.5, 10	1000	和光	○	ホールピ ペット 1mL,5mL	メスフ ラスコ 100mL ,100m L	0.5	Milli-Q Gradient A10	メスフ ラスコ 100	500µL,500µL,500µL,500µL,500µL (500µL,500µL,500µL,500µL,500µL)
7	1000	関東	○	ホールピペッ ト 1mL	メスフ ラスコ 100	10, 0.1	1000	関東	○	ホールピ ペット 5mL	メスフ ラスコ 100mL	0.5	ミリ Q Academic	メスフ ラスコ 50	0.5mL,5mL,15mL,25mL (500µL,ホールピペット 5mL, ホールピ ペット 15mL, ホールピペット 25mL)
8	1000	和光	○	マイクロシリ ンジ 250µL	メスフ ラスコ 10	10	1000	和光	○	マイクロシ リンジ 250µL	メスフ ラスコ 100mL	0.5	市販ヴォ ルビック	共栓メ スシリ ンダー 50	0µL,5µL,25µL,100µL,400µL,500µL (-, 50µL, 50µL, 500µL, 500µL, 500µL)
9	1000	関東	○	ホールピペッ ト 2mL,2.5mL	メスフ ラスコ 20,10	25	1000	関東	○	ホールピ ペット 1mL,5mL	メスフ ラスコ 50mL, 200mL	0.5	Milli-Q A10	メスフ ラスコ 50	2µL,10µL,20µL,100µL (10µL,100µL,100µL,100µL)
10	1000	関東	○	ホールピペッ ト 1mL	メスフ ラスコ 100	10	1000	関東	○	マイクロシ リンジ 100µL	メスフ ラスコ 200mL	0.5	Milli-Q Advantag e A10	共栓比 色管 50	5µL,25µL,50µL,100µL,250µL,500µL (25µL,25µL,100µL,100µL,500µL, 500µL)
11	1000	関東	○	ホールピペッ ト 1mL	メスフ ラスコ 100	10	1000	和光	○	ホールピ ペット 1mL	メスフ ラスコ 10mL, 200mL	0.5	ナチュラ ルミネ ラルウォ ーターVolvic	メスフ ラスコ 50	0µL,100µL,200µL,300µL,400µL,500µL (-, 500µL, 500µL, 500µL, 500µL, 500µL)
12	1000	関東	○	ホールピペッ ト 1mL	メスフ ラスコ 50	10	1	東京 化成	記載 なし	ホールピ ペット 1mL	メスフ ラスコ 50mL	0.5	アリウム 611UV	メスフ ラスコ 50	0µL,25µL,50µL,125µL,250µL,500µL (-, 250µL, 250µL, 250µL, 250µL, マイクロピペット 500µL)

機関 番号	標準原液			標準液			内部標準原液			内部標準添加ヘキサソ			精製水	検量線標準液	
	濃度 (mg/ L)	メー カー 名	保証 期限 内	調製に使用し たピペットと 容量	調製に 使用し た容器 と容量 (mL)	濃度 (mg/ L)	濃度 (mg/ L)	メー カー 名	保証 期限 内	調製に使用 したピペッ トと容量	調製に 使用し た容器 と容量	濃度 (mg/ L)		調製に 使用し た容器 と容量 (mL)	標準液添加量 (添加に使用した器具の種類と容量、器具 の種類に記載が無いものはマイクロシリ ンジ使用)
13	1000	関東	○	マイクロピ ペット 10-250μL	メスフ ラスコ 100	20	1000	関東	○	マイクロピ ペット 10-250μL	メスフ ラスコ 100mL	2	WR600G	メスフ ラスコ 100	0μL,25μL,50μL,100μL,200μL,400μL (-, 全てマイクロピペット 10-250μL)
14	1000	和光	○	ホールピペッ ト 1mL	メスフ ラスコ 100	10	1000	関東	○	マイクロシ リンジ 100μL	メスフ ラスコ 200mL	0.5	WEX10	メスフ ラスコ 50	5μL,10μL,50μL,200μL,500μL (10μL, 10μL,500μL,500μL,500μL)
15	1000	関東	○	マイクロシリ ンジ 250μL	メスフ ラスコ 10	10	自己 調製	-	-	マイクロシ リンジ 250μL	メスフ ラスコ 200mL	0.5	ミネラル ウオー ター (Volvic)	メスフ ラスコ 50	10μL,25μL,50μL,200μL,350μL,0.5mL (25μL, 50μL,250μL,250μL,500μL, オストワルド 0.5mL)
16	1000	関東	○	マイクロピ ペット 50-1000μL	メスフ ラスコ 10	10	1000	関東	○	マイクロピ ペット 5-100μL	メスフ ラスコ 100mL	0.5	WR-700	メスフ ラスコ 100	0μL,20μL,50μL,100μL,200μL (-,全てマイクロピペット 5-100μL, 5-100μL, 50-1000μL,50-1000μL)
17	1000	関東	○	ホールピペッ ト 1mL	メスフ ラスコ 100	0.01	1000	関東	記載 なし	マイクロシ リンジ 10μL	メスフ ラスコ 1L	0.5	ORG-ULT RA-AN	メスフ ラスコ 50	125μL,250μL,375μL,500μL (全てマイクロピペット 1000μL)
18	1000	和光	○	ホールピペッ ト 1mL	メスフ ラスコ 100	10	1000	和光	○	ホールピ ペット 0.5mL	メスフ ラスコ 100mL	0.5	Milli-Q Advantag e A10	メスフ ラスコ 50	0.4μg,0.75μg,2.25μg,5μg (全てホールピペット 4mL, 1.5mL,4.5mL,10mL)
19	1000	和光	○	ホールピペッ ト 1mL	メスフ ラスコ 100	10	1000	和光	○	マイクロシ リンジ 50μL	メスフ ラスコ 100mL	0.5	ミネラル ウオー ター(ヴ ォルビ ック)	メスフ ラスコ 50,100	添加せず,25μL,100μL,0.5mL,0.5mL (使用せず, 25μL, 100μL,ホールピペット 0.5mL,ホールピペット 0.5mL)
20	1000	和光	○	ホールピペッ ト 0.5mL	メスフ ラスコ 50	10	1000	和光	○	ホールピ ペット 0.5mL,1mL	メスフ ラスコ 10mL, 100mL	0.5	市販ミネ ラル ウオー ター (Volvic)	メスフ ラスコ 50	0μL,10μL,20μL,50μL,100μL,250μL (-,50μL, 50μL, 100μL, 500μL, 500μL)
21	1000	和光	○	マイクロシリ ンジ 100μL	メスフ ラスコ 10	10	1000	和光	○	マイクロシ リンジ 250μL	メスフ ラスコ 250mL	0.5	Milli-Q Gradient A10	メスフ ラスコ 50	0μL,40μL,100μL,150μL,200μL (-,100μL, 100μL, 250μL, 250μL)
22	1000	関東	○	マイクロシリ ンジ 1mL	メスフ ラスコ 100	10	1000	和光	○	マイクロピ ペット 1mL	メスフ ラスコ 100mL	0.5	Direct-Q	ガラス 比色管 100	0.025mL,0.125mL,0.25mL,0.375mL, 0.5mL (0.1mL,1mL, 1mL, 1mL, 1mL)

機関 番号	標準原液			標準液			内部標準原液			内部標準添加ヘキサシ			精製水	検量線標準液	
	濃度 (mg/ L)	メー カー 名	保証 期限 内	調製に使用し たピペットと 容量	調製に 使用し た容器 と容量 (mL)	濃度 (mg/ L)	濃度 (mg/ L)	メー カー 名	保証 期限 内	調製に使用 したピペッ トと容量	調製に 使用し た容器 と容量	濃度 (mg/ L)		調製に 使用し た容器 と容量 (mL)	標準液添加量 (添加に使用した器具の種類と容量、器具 の種類に記載が無いものはマイクロシリ ンジ使用)
23	1000	和光	○	ホールピペッ ト 1mL,5mL	メスフ ラスコ 100,100	10, 0.5	1000	和光	○	ピペッター 50-250μL	メスフ ラスコ	0.5	volvic(ブ ランク水 及び標準 液調製に 使用)	メスフ ラスコ	8mL,6mL,5mL,4mL (全てホールピペット 8mL,6mL,5mL,4mL)
24	1000	関東	○	マイクロシリ ンジ 500μL	メスフ ラスコ 100	10	1000	関東	○	マイクロピ ペット 100μL	メスフ ラスコ 200mL	0.5	ボル ヴィック (ミネラル ウォーター)	メスフ ラスコ 50	0μL,5μL,50μL,100μL,250μL,500μL (-,10μL, 100μL, 500μL, 500μL, 500μL)
25	1000	関東	○	ホールピペッ ト 1mL	メスフ ラスコ 10	10	1000	東京 化成	×	全量ピペッ ト 5mL	全量フ ラスコ 100mL	0.5	RFS432P A	全量フ ラスコ 10	25μL,50μL,100μL,250μL (25μL,50μL,100μL,250μL)
26	1000	関東	○	ホールピペッ ト 1mL	メスフ ラスコ 100	10	1000	関東	○	ホールピ ペット 1mL,5mL	メスフ ラスコ 10mL	0.5	ミネラル ウオー ター (エビ アン)	メスフ ラスコ 50	0mL,0.01mg/Lを5mL,0.01mg/Lを 15mL,0.1mg/Lを5mL,0.1mg/Lを 10mL,1mg/Lを5mL(全てホールピペッ ト-,5mL,15mL,5mL,10mL,5mL)
27	1000	和光	○	ホールピペッ ト 1mL	メスフ ラスコ 100	10	1000	関東	○	マイクロピ ペット 50μL	メスフ ラスコ 100mL	0.5	ミネラル ウオー ター (エビ アン)	メスフ ラスコ 50	25μL,50μL,100μL,250μL,500μL (全てマイクロピペット 10-100μL, 10-100μL,10-100μL,100-1000μL, 100-1000μL)
28	1000	和光	○	マイクロピ ペット 250μL	メスフ ラスコ 25	10	自己 調製	-	-	マイクロシ リンジ 500μL	メスフ ラスコ 100mL	0.5	エビアン 500mL PET	メスフ ラスコ 100	10μL,50μL,100μL,200μL,400μL, 1000μL (25μL,250μL,250μL,250μL,500μL, ホールピペット 1mL)

表 11 検量線濃度範囲、定量下限値、連続運転及び添加回収実験

機関 番号	検量線	定量下限値		連続運転				添加回収実験	
	濃度範囲 (µg/L)	定量下限 値の濃度 (µg/L)	設定方法	オートサ ンプラー を用いた 連続運転	測定する 溶液の濃度 (µg/L)	試料が 10 以上の場合	試料が 10 未満 の場合	添加回収 実験	有の場合 の添加濃 度 (µg/L)
						調製した一定濃度の溶液を測定する頻度	全ての試験終 了後に調製し た一定濃度の 溶液の測定		
1	80,200,300,500	0.008	基準値の 1/10	有	200	10 試料ごと及び全ての試験終了後	有	有	20,30
2	0.000,0.990,1.980,4.950, 9.900,19.800,49.500	1	再現性試験から算出	有	2	10 試料ごと及び全ての試験終了後	有	無	-
3	1,6,20,100	0.008	基準値の 1/10	有	記載なし	記載なし	無	無	-
4	5,10,25,60,70,100	5	基準値の 1/10	有	25	10 試料ごと及び試験開始と試験終了後	有	無	-
5	0,8,16,24,40,56	8	基準値の 1/10	有	16	10 試料ごと及び全ての試験終了後	有	無	-
6	50,100,200,500,1000	8	基準値の 1/10	有	200,500	10 試料ごと及びすべての試験終了後	有	有	200,500
7	1,10,30,50	1	再現性試験から算出	有	30	10 検体以上の試料を分析する際は、10 の試料 ごとの後	有	無	-
8	0,1,5,20,80,100	5	再現性試験から算出	有	80	10 試料ごと及びすべての試験終了後	有	有	60
9	1,5,10,50	1	基準値の 1/10	有	10	10	有	無	-
10	1,5,10,20,50,100	8	基準値の 1/10	有	10	概ね 10 試料毎に 1 回測定	有	無	-
11	0,20,40,60,80,100	8	基準値の 1/10	有	60	記載なし	有	有	60
12	0,5,10,25,50,100	5	基準値の 1/10	有	25	10 試料毎及び全試験終了後	有	無	-
13	0,5,10,20,40,80	5	再現性試験から算出	有	10	10 試料ごと	有	有	10
14	10,20,100,400,1000	8	基準値の 1/10	有	100	10 試料ごと及び測定の最後	有	有	1
15	0,2,5,10,40,70,100	2	再現性試験から算出	有	2 および 5	10 試料ごとおよび全ての試料測定後	有	有	2
16	0,2,5,10,20	1	再現性試験から算出	有	2	10 試料ごと及び全ての試験終了後	有	無	-
17	25,50,75,100	8	基準値の 1/10	有	10	10 試料ごと及び全ての試験終了後	有	無	-
18	8,15,45,100	8	基準値の 1/10	有	30	10 試料ごと及び全ての試験終了後	有	有	15
19	0,5,20,50,100	5	再現性試験から算出	有	50	試料 10 サンプルにつき 1 回	有	無	-
20	0,2,4,10,20,50	2	再現性試験から算出	有	10	10 試料ごと及び全ての試験終了後	有	有	10

機関 番号	検量線	定量下限値		連続運転				添加回収実験	
	濃度範囲 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 値の濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	設定方法	オートサ ンプラー を用いた 連続運転	測定する 溶液の濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	試料が 10 以上の場合	試料が 10 未満 の場合	添加回収 実験	有の場合 の添加濃 度 ( $\mu\text{g/L}$ )
						調製した一定濃度の溶液を測定する頻度	全ての試験終 了後に調製し た一定濃度の 溶液の測定		
21	0,8,20,30,40	8	基準値の 1/10	有	20	10 試料ごと及び全ての試験終了後	有	無	-
22	5,25,50,75,100	5	再現性試験から算出	有	50	10 試料ごと	有	無	-
23	80,60,50,40	8	基準値の 1/10	有	60	10 試料ごと及び全ての試験終了後	有	有	10
24	0,0.984,9.84,19.68,49.2, 98.4	1.00	再現性試験から算出	有	20.0	14 試料以内ごと及び全ての試験終了後	有	無	-
25	5,10,20,50	8	基準値の 1/10	有	20	10 検体毎に 1 回	有	無	-
26	0,10,30,100,200,1000	0.001	再現性試験から算出	有	200	記載なし	有	無	-
27	50,100,200,500,1000	0.008	基準値の 1/10	有	200	20 検体毎に測定	有	無	-
28	1,5,10,20,40,100	8	基準値の 1/10	有	20	10 試料ごと	有	無	-

表 12 定量方法

機関 番号	定量方法								分離カラム					
	高さ/ 面積	フラグメントイオンの 質量数(m/z)		サンプ ル注入 量 ( $\mu\text{L}$ )	分離カラムの昇温条件	キャリ アガス 流量 ( $\text{mL}/\text{min}$ )	試料導 入部の 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	イオン 源温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	メー カー名	型式	内径 (mm)	長さ (m)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	使用開 始年月 日
		ホルム アルデヒド	1 - クロ ロデカン											
1	面積	181,195	91,105	2	50 $^{\circ}\text{C}$ (1.5 分保持) $\sim$ 15 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇 温 $\sim$ 210 $^{\circ}\text{C}$ (0 分保持)	1.7	250	230	アジレ ント	DB-5M S	0.25	60	0.25	2013 8,22
2	面積	181,195,161	91,105	1	50 $^{\circ}\text{C}$ (1 分) $\rightarrow$ 15 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ $\rightarrow$ 200 $^{\circ}\text{C}$ (12 分)	1.41	200	200	RESTE K	Rxi-1m s	0.25	30	1.0	2013 5,31
3	面積	181	91	1	40 $^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ を 200 $^{\circ}\text{C}$ に $\rightarrow$ ラン タイム 20min $\rightarrow$ 280 $^{\circ}\text{C}$ で 3min (ポストラン)	1.1714	200	280	Agilent	DB-1	0.25	30	1	2013 10,7
4	面積	181,195	91,105	1	50 $^{\circ}\text{C}$ (2min) $\rightarrow$ (15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) $\rightarrow$ 250 $^{\circ}\text{C}$ (5min)	53.7	200	200	Restek	Rtx-1	0.25	30	1.0	2009 6,16
5	面積	181	91	2	50 $^{\circ}\text{C}$ (3min)-15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -230 $^{\circ}\text{C}$ (2min)	50.1	230	200	RESTE K	Rtx-1	0.25	30	1	2013 5,1

機関 番号	定量方法								分離カラム					
	高さ/ 面積	フラグメントイオンの 質量数(m/z)		サンプ ル注入 量 ( $\mu$ L)	分離カラムの昇温条件	キャリ アガス 流量 (mL/mi n)	試料導 入部の 温度 ( $^{\circ}$ C)	イオン 源温度 ( $^{\circ}$ C)	メー カー名	型式	内径 (mm)	長さ (m)	膜厚 ( $\mu$ m)	使用開 始年月 日
		ホルム アルデヒド	1 - クロ ロデカン											
6	面積	181	91	1.0	50 $^{\circ}$ C (2min) $\rightarrow$ 15 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 150 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 5 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 230 $^{\circ}$ C (5min)	0.99	250	200	Restek	Rtx-1	0.25	30	0.25	2012 4,4
7	面積	181	91	1	70 $^{\circ}$ C、1min 保持 $\rightarrow$ 15 $^{\circ}$ C/min で 160 $^{\circ}$ C まで昇温 $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min で 200 $^{\circ}$ C まで昇温	1.0	250	230	J&W	DB-5	0.25	30	0.25	2012 6
8	面積	181,195,161	91,105	1	70 $^{\circ}$ C(1min) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 270 $^{\circ}$ C (2min)	3.0	250	230	GL Science	Inert Cap 1	0.25	60	1.5	2006 6,14
9	面積	181,195,161	91,105	1	50 $^{\circ}$ C (2分) $\rightarrow$ 15 $^{\circ}$ C/分 $\rightarrow$ 250 (5 分)	1.54	250	200	GL サイ エンス	Inert Cap 1MS	0.25	30	1	2004 4,9
10	面積	181,195,161	91,105	1	初期温度 : 50 $^{\circ}$ C (2分) 昇温速度 : 15.0 $^{\circ}$ C/分 最終温度 : 250 $^{\circ}$ C (5分)	5	250	200	RESTE K	Rtx-1M S	0.25	30	1	2004 8,9
11	面積	181	91	1	50 $^{\circ}$ C(2min) $\rightarrow$ 15 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 250 $^{\circ}$ C (1min)	1.54	250	200	島津 ジーエ ルシー	RESTE K Rtx-1	0.25	30	1	2011 9,17
12	面積	181	91	1	50 $^{\circ}$ C (2分保持) -15 $^{\circ}$ C/分-250 $^{\circ}$ C (5分保持)	1	250	220	Agilent	HP-1ms	0.32	30	0.25	2011 1,10
13	面積	181	91	1	40 $^{\circ}$ C(1min 保持) $\rightarrow$ 10/min $\rightarrow$ 150 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 30/min $\rightarrow$ 270 $^{\circ}$ C(1min 保 持) ポストラン 1min	定圧分 析	250	230	アジレ ント	DB-5M S	0.25	30	0.5	2013 2
14	面積	195	91	1	50 $^{\circ}$ C(2min) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 140 $^{\circ}$ C (0min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 230 $^{\circ}$ C (0min) $\rightarrow$ 30 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C(3min)	40	250	250	RESTE K	Rtx-5M S	0.25	30	0.25	2013 5,7
15	面積	181	91	1	50 $^{\circ}$ C (2min.) $\rightarrow$ (10 $^{\circ}$ C/min.) $\rightarrow$ 150 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ (20 $^{\circ}$ C/min.) $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ (15 $^{\circ}$ C/min.) $\rightarrow$ 250 $^{\circ}$ C (3min.)	1.41	250	175	ジーエ ルサイ エンス	TC-1	0.25	30	0.25	2012 1,10
16	面積	181	91	2	80 $^{\circ}$ C(3分) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 250 $^{\circ}$ C(3 分)	1	250	250	Agilent	DB-5M S	0.25	30	0.25	2011 12,3
17	面積	181	91	2	35 $^{\circ}$ C(3min) $\rightarrow$ 180 $^{\circ}$ C(10 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 250 $^{\circ}$ C(30 $^{\circ}$ C/min,3min)	1	250	230	アジレ ント	DB-1	0.25	30	0.25	2013 10,15
18	面積	181	91	1	40 $^{\circ}$ C (2分保持) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/分で上 昇 $\rightarrow$ 250 $^{\circ}$ C (3分保持)	1.74	250	200	RESTE K	Rtx-5M S	0.25	30	1	2012 7,1

機関 番号	定量方法								分離カラム					
	高さ/ 面積	フラグメントイオンの 質量数(m/z)		サンプ ル注入 量 ( $\mu$ L)	分離カラムの昇温条件	キャリ アガス 流量 (mL/mi n)	試料導 入部の 温度 ( $^{\circ}$ C)	イオン 源温度 ( $^{\circ}$ C)	メー カー名	型式	内径 (mm)	長さ (m)	膜厚 ( $\mu$ m)	使用開 始年月 日
		ホルム アルデヒド	1 - クロ ロデカン											
19	面積	181	91	1	50 $^{\circ}$ Cを2分間保持し、毎分8 $^{\circ}$ Cで200 $^{\circ}$ Cまで昇温し、200 $^{\circ}$ Cを5分間保持する	1.49	200	200	GL-サイ エンス	Inert Cap 5	0.4	30	0.4	2010 10,8
20	面積	181	91	1.0	40 $^{\circ}$ C (3min 保持) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min で上昇 $\rightarrow$ 140 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min で上昇 $\rightarrow$ 230 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 30 $^{\circ}$ C/min で上昇 $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C	1.0	200	230	Agilent	HP-1	0.25	30	0.25	2013 9,26
21	面積	181	91	1.0	50 $^{\circ}$ C (2min.hold) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C / min. $\rightarrow$ 140 $^{\circ}$ C (5min.hold) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C / min. $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C	0.9	250	250	Agilent	HP-5M S SemiVo 1	0.250	30	0.50	2008 4,15
22	面積	181	91	1	50 $^{\circ}$ Cで2分間保持し、毎分15 $^{\circ}$ C の速度で上昇させ、250 $^{\circ}$ Cを5分 間保持	1.57	250	200	RESTE K	Rtx-1	0.25	30	0.25	2012 3,2
23	面積	181	91	1	50 $^{\circ}$ Cに昇温後5分保持 $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C /min で昇温 $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ Cで5分保持	1.54	280	200	ジーエ ルサイ エンス	Inert Cap 1MS	0.25	30	1.0	2013 7,8
24	面積	181	91	1	40 $^{\circ}$ Cで1分間保持した後、毎分 20 $^{\circ}$ Cで150 $^{\circ}$ Cまで昇温し、5.5分 間保持する	50	250	200	Restek	Rtx-1	0.25	30	1.0	2008 9,18
25	面積	181,195,161	91,105	1	40 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 4 $^{\circ}$ C/分で上昇 $\rightarrow$ 100 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 13 $^{\circ}$ C/分で上昇 $\rightarrow$ 180 $^{\circ}$ C	1.9	180	200	アジレ ント	DB-1	0.25	30	0.25	2013 10,3
26	面積	181	91	1	50 $^{\circ}$ C (1分) $\rightarrow$ (20 $^{\circ}$ C/分) $\rightarrow$ 140 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ (10 $^{\circ}$ C/分) $\rightarrow$ 230 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ (40 $^{\circ}$ C/ 分) $\rightarrow$ 310 $^{\circ}$ C	0.9	250	280	アジレ ント	HP-5ms	0.25	30	0.25	2013 7,22
27	面積	181,195	91,105	1	60 $^{\circ}$ Cで2分保持、10 $^{\circ}$ C/分で昇温 し、150 $^{\circ}$ Cまで上げる。	1.0	200	230	Agilent	DB-5M S	0.250	30	0.25	2013 1
28	面積	181	91	1	40 $^{\circ}$ C (3min 保持) $\rightarrow$ (20 $^{\circ}$ C /min) $\rightarrow$ 250 $^{\circ}$ C (2min 保持)	1.8	250	230	SGE	BPX5	0.25	30	0.25	2013 5,1



表 13 試薬類

機関 番号	チオ硫酸 ナトリウム		メタノール		ペンタフルオロベン ジルヒドロキシ ルアミン塩酸塩		硫酸		硫酸(1+1)		塩化ナトリウム		ヘキサン		無水硫酸 ナトリウム	
	グレード	容量	グレード	容量	グレード	容量	グレード	容量	グレード	容量	グレード	容量	グレード	容量	グレード	容量
1	特級	500g	残留農薬試験用	1000 mL	水質試験 用	1g	特級	500 mL	-	-	特級	500g	ダイオキシン類 分析用	3000 mL	残留農薬 試験用	500g
2	(使用せず)		300 グレード 残留農薬試験・ PCB 試験用	1000 mL	水質試験 用	1g	特級	500 mL	-	-	特級	500g	5000 グレード 残留農薬試験・ PCB 試験用	1000 mL	特級	500g
3	特級	25g	水質試験用	200 mL	水質試験 用	1g	特級	500 mL	-	-	特級	500g	特級	3L	特級	500g
4	記載なし	500 mL	残留農薬・PCB 試験用	1L	水質試験 用	1g	-	-	記載なし	500 mL	特級	500g	残留農薬・PCB 試験用	1L	特級	500g
5	容量分析用	500 mL	残留農薬・PCB 試験用	1L	不明	250 mg	有害金属 測定用	500g	-	-	残留農 薬・PCB 試 験用	500g	水質試験用	200 mL	残留農 薬・PCB 試 験用	500g
6	記載なし	記載 なし	残留農薬・PCB 試験用	1L	水質試験 用	1g	有害金属 測定用	500 mL	-	-	特級	500g	残留農薬試験用	1L	特級	500g
7	特級	500g	残留農薬・PCB 試験用	1L	特級	1g	有害金属 測定用	500 mL	-	-	特級	500g	残留農薬・PCB 試験用	1L	残留農薬 分析用	500g
8	特級	500g	特級	3L	水質試験 用	500 mg	特級	500 mL	-	-	特級	500g	特級	3L	特級	500g
9	記載なし	記載 なし	残留農薬試験用	1L	水質試験 用	1g	特級	500g	-	-	特級	500g	残留農薬試験用	1L	特級	500g
10	特級	500g	LC/MS 用	3L	水質試験 用	1g	特級	500 mL	-	-	特級	500g	フタル酸エステ ル試験用	1L	特級	500g
11	記載なし	記載 なし	残留農薬試験・ PCB 試験用	1L	水質試験 用	1g	特級	500 mL	-	-	特級	500g	残留農薬試験・ PCB 試験用	1L	特級	500g
12	記載なし	記載 なし	残留農薬試験用	3L	特級	5g	-	-	特級	500g	特級	500g	残留農薬試験用	3L	残留農薬 試験用	500g
13	特級	500g	残留農薬分析用 5000 倍濃縮	1000 mL	水質試験 用	1g	特級	500 mL	-	-	特級	500g	残留農薬分析用 5000 倍濃縮	1000 mL	残留農薬 分析用	500g
14	特級	100g	残留農薬試験用	1L	水質試験 用	1g	特級	3L	-	-	鹿 1 級	500g	残留農薬試験用	3L	残留農薬 試験用	500g
15	特級	500g	水質試験用	200 mL	水質試験 用	1g	特級	500 mL	-	-	特級	500g	残留農薬試験用	1L	残留農薬 試験用	500g
16	特級	25g	残留農薬・PCB 試験用(5000 倍 濃縮)	1L	水質試験 用	1g	-	-	一般試験 用	500 mL	残留農 薬・PCB 試 験用	500g	水質試験用	200 mL	残留農 薬・PCB 試 験用	500g

機関 番号	チオ硫酸 ナトリウム		メタノール		ペンタフルオロベ ンジルヒドロキシ ルアミン塩酸塩		硫酸		硫酸(1+1)		塩化ナトリウム		ヘキサン		無水硫酸 ナトリウム	
	グレード	容量	グレード	容量	グレード	容量	グレード	容量	グレード	容量	グレード	容量	グレード	容量	グレード	容量
17	一級	500 mL	残留農薬・PCB 試験用	1L	水質試験 用	1g	試薬特級	500 mL	-	-	試薬特級	500g	濃縮 5000	1L	記載なし	記載 なし
18	特級	25g	残留農薬・PCB 試験用	1L	水質試験 用	1g	特級	500 mL	-	-	特級	500g	残留農薬・PCB 試験用	1L	特級	500g
19	市販の標準液の為 使用せず		HPLC 用	3L	水質試験 用	1g	有害金属 測定用	500 mL	-	-	特級	500g	環境分析用	500 mL	残留農薬 試験用	500g
20	特級	500g	残留農薬・PCB 試験用	1L	水質試験 用	1g	-	-	記載なし	500 mL	水質試験 用	500g	残留農薬・PCB 試験用	1L	残留農 薬・PCB 試 験用	500g
21	特級	500g	残留農薬測定用	3L	水質試験 用	1g	特級	500 mL	-	-	特級	5kg	残留農薬測定用	500 mL	残留農薬 測定用	500g
22	国産 1 級	500g	精密分析用	500 mL	水質試験 用	1g	精密分析 用	500 mL	-	-	特級	500g	残留農薬・PCB 試験用	1000 mL	国産 1 級	500g
23	使用していない		残留農薬・PCB 試験用	1L	水質試験 用	1g	-	-	「記載な し」と記載	500 mL	特級	500g	残留農薬・PCB 試験用	1L	特級	500g
24	特級	500g	残留農薬試験用 300	1L	98%	1g	電子工業 用 96%	500 mL	-	-	特級	500g	残留農薬試験用 300	3L	残留農 薬・PCB 試 験用	500g
25	特級	500g	残留農薬試験用	1L	純度 98%	1g	-	-	特級	200 mL	特級	5kg	残留農薬試験用	1L	残留農薬 試験用	500g
26	特級	500g	残留農薬・PCB 試験用	3L	水質試験 用	1g	精密分析 用	500g	-	-	残留農 薬・PCB 試 験用	500g	残留農薬・PCB 試験用	3L	残留農 薬・PCB 試 験用	500g
27	記載なし	記載 なし	LC/MS 用	3L	水質試験 用	1g	特級	500 mL	-	-	残留農 薬・PCB 試 験用	500g	ダイオキシン類 分析用	3L	PCB 分析 用	500g
28	記載なし	記載 なし	液体クロマトグ ラフ用	3L	水質試験 用	1g	特級	500 mL	-	-	特級	500 mL	残留農薬試験用	3L	-	-

表 14 棄却された機関における精度管理実施後の対応状況に係るアンケート結果

機関 番号	統計上データが逸脱した原因として想定される事項	対応策・検討した事項など
26	<p>① 試料配布から前処理まで約 2 日間を要したこと            弊社は試料を直接受取りでなく翌日着の宅配便で受取り、到着した当日に予備試験として n=1 で前処理・測定を行い、その翌日（試料発送から 2 日後）に n=5 で前処理・測定を行いました。            受取り当日の予備試験（n=1）の値は 56.8 μg/L と設定濃度に比較的近い値でした。            試料の検水はメスシリンダーを使用して直接行っており、試料ボトル内の汚染の可能性はないと考えられます。            試料は冷蔵保管しましたが、試料配布から前処理まで約 2 日間を要したことがホルムアルデヒド濃度の変化につながった可能性が考えられます。</p> <p>② ホルムアルデヒド標準液（10mg/L）の調製ミスの可能性            ホルムアルデヒド標準液（10mg/L）は市販のホルムアルデヒド標準原液（1000mg/L）を 100 倍希釈して調製しますが、この調整でミスがあると検量線の傾きが影響を受け、測定値が変わることになります。            但し、今回の外部精度管理では配布された試料と同時にブラインド試料（測定者以外の者が、別途標準原液から調製した濃度既知試料；設定値 25 μg/L）についても n=2 で測定を行っており、その値は平均で 25.0 μg/L（個別の値は 24.1 μg/L、25.8 μg/L）と設定値とほぼ一致しました。</p> <p>検査結果に影響する要因としては上記以外に内部標準液の濃度・添加量のバラツキ、測定時の他成分による妨害等が挙げられますが、前者は内部標準物質のピーク面積が試料と検量線ではほぼ等しいこと、後者は試料のホルムアルデヒドのピークの定量イオン/確認イオン比が標準液と一致することからこれらの要因による問題はなかったと考えております。</p>	<p>・標準液の安定性と調製の再現性の確認            標準液の安定性、調製の再現性を確認するため、2 日間にわたり各 n=2 で標準液（60 μg/L）を調製し、試料と同じ操作で前処理・測定を行ったところ 59.0 μg/L、変動係数 2.4% と再現性の良い値が得られました。</p> <p>操作手順の中で測定結果が中央値に比べて高い値となった原因について明確な特定はできないものの、今後特にホルムアルデヒドを対象とする場合にはできる限り試料を宅配便ではなく当日の直接受取りとし、速やかに測定まで終了するように致します。            また、標準液の調製には引き続き注意を払い、ブラインド試料（測定者以外の者が、別途標準原液から調製した濃度既知試料）等による精度管理を合わせて行うように致します。</p>
27	<p>標準液調製用にミネラルウォーター（エビアン）を使用したことで検量線の傾きが小さくなった。</p>	<p>【対応策】            ①使用する水を精製水に変更。            ②SOP の改訂及び要員の教育の実施。</p> <p>【検討した事項】            ①記録及びデータの見直し、手順の確認を実施した結果、問題は見られなかった。            ②過去の類似した外部精度管理報告書（平成 21 年度厚生労働省）を確認し、標準液調製に用いたエビアンが原因の可能性であると考えられた。            ③精製水とエビアンで標準液を調製し、試験した結果、エビアンを使用して検量線を作成すると、精製水に比べ約 1.4 倍高く検出する可能性があることが推測された。            上記より、標準液調製用にエビアンを用いたことが原因と考えられた。</p>
28	<p>分析操作に使用するホールピペットの取り間違えにより、抽出溶媒の添加量が異なることにより、棄却結果となった。            検量線作成に用いたホールピペット（5mL）と精度管理試料に用いたホールピペット（4mL）の異なった結果となった可能性がある。            5mL/4mL=1.25 倍高値の結果で算出してしまった。            （中央値：59.68 μg/L 当社平均値：81.14 μg/L）1.36 倍</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>検量線に用いる標準物質を再作成し、精度管理提出時の検量線と比較した。</li> <li>メーカーの異なる同様の標準物質を用いて作成し、精度管理提出時の検量線と比較した。いずれの結果も、提出時と差異は無く異常は見られなかった。</li> <li>測定機器（GC/MS）の機種を変え同じ条件で分析を行った。              その結果、機器による結果の差異は無かった。</li> </ol>

## 5 試験上の留意点及び問題点

参加機関に記載していただいた内容を転載しました。

機関 番号	内 容
1	ガラス器具からのコンタミネーション防止のため、洗浄後、十分な蒸留水ですすいだ後、170℃で2時間以上乾燥させたものを使用する。
15	留意点 試験に用いる精製水のブランク値を低減させる。アルデヒド類のブランク値が測定に影響を及ぼさない程度であることを確認すること。また、用いる水によって検量線の傾きが変化するため注意すること。  m/z 181 を定量イオンとして測定し、m/z 195 および m/z 161 を確認イオンとして測定している。  問題点 水道水の試験では、汚染や生成をし濃度変化を起こし易い物質であること。 誘導体処理に時間がかかること。
16	検量線濃度範囲を超過している可能性があったため、送付された試料 50mL を 50mL ホールピペットにて 500mL メスフラスコに量り採り、精製水を用いて定容し、10 倍希釈した物を測定試料とした。
19	○ホルムアルデヒドを前処理時、測定物質の飛散防止の為標準及び内部標準を添加する際、マイクロシリンジ及びホールピペットをヘキサン等対象溶媒相につけた状態で添加する。  ○標準液、内部標準液作製するにあたり、標準原液、内部標準原液は室温にした後、分取を行う。

## 6 精度管理調査に関する意見

今回の精度管理調査に関するご意見を転載しました。今後の精度管理調査に反映させるべく検討させていただきます。

機関 番号	意 見	コメント
4	検量線用標準液における標準液添加量の記載が若干わかりづらい。	今回の精度管理調査では、報告書様式を従来のものから変更した部分が多くありました。そのため、各シートの末尾には不足、不都合等がある場合の記入欄を設けさせていただきました。ご意見をいただきました点は今後改訂していく予定ですが、ご不明な点は、その都度お問い合わせいただくようお願いいたします。

機関 番号	意見	コメント
15	試料中のおおよその濃度範囲を示してほしい。 残留塩素の有無を示してほしい。	配付試料は通常の未知試料と同様の扱いとし、SOPに従って試験を実施していただくようお願いいたします。

## 7 まとめ

- (1) 今回の精度管理調査には、水道事業者等の水質検査機関、地方公共団体の機関及び登録水質検査機関から併せて 28 機関の参加があった。各機関からの報告値を用いて危険率 5%で Grubbs の棄却検定を行ったところ 3 機関が棄却されたため、25 機関についてデータ集計を行った。また、評価基準である「Z スコアの絶対値が 3 以上かつ誤差率が ±20%を超えた機関」及び「報告値の変動係数が 20%を超えた機関」に該当する機関はなかった。そのため、検査精度が良好でないと評価される機関はなかった。
- (2) 試験担当者の経験年数が 3 年未満と 3 年以上に分けて F 検定を行ったところ、有意水準 5%で分散の差が認められなかった。分散が等しいと考えられる場合の平均値の差の検定 (Student の t 検定) を行ったところ、有意水準 5%で有意差は認められなかった。
- (3) 告示法で規定している 72 時間を超えて試験を開始していた機関があった。
- (4) 前処理において、告示法と異なる方法で実施していた機関については SOP の確認を行うこと。また、告示法で規定されていない内容についても、静置時間等の検討を行い必要最低限の時間を設定することにより効率的な試験を実施することが期待できる。また、試験精度向上のためには、前処理で使用する器具の見直しも必要である。試料の分取量と内部標準添加ヘキサンの添加量は、定量値に最も影響するため、正確に計量することが重要である。しかし、比色管、分注器及びディスペンサーを使用している機関が見受けられた。比色管は計量を目的としないため、使用を避けるべきである。分注器及びディスペンサーは定期的な点検を行い、精度を確認した上で使用する必要がある。ホールピペットがこれらの計量に適していると考えられるものの、複数回使用する場合には誤差を生じる可能性がある。そのため、器具の種類とともに容量についても適切なものを選び、SOP に記載する必要がある。
- (5) 検量線標準液調製において、告示法と異なる方法で実施していた機関については SOP の確認を行うこと。特に、標準液調製の際に用いる器具は告示法で「50ml メスフラスコ」を規定しているが、計量を目的としない器具を使用していた機関があった。検量線標準液調製は最も慎重に行うべき操作であるため、比色管及び共栓メスシリンダーを使用していた機関は SOP を早急に確認すること。
- (6) 検量線の濃度範囲に、告示法で規定していない 0 $\mu$ g/L を含めていた機関については SOP の確認を行うこと。また、定量下限値は試験の都度確認する濃度であるため、検量線の 1 点として濃度範囲内に設定し、各試料の面積値等と比較する必要がある。
- (7) フラグメントイオンの設定において、告示法と異なっていた機関については SOP の確認を行うこと。また、SOP には告示法のとおり記載がされていても、実際のデータ測定では、

告示法と異なるフラグメントイオンが設定されていた機関があったため、SOP 改定の際は、機器の測定条件等が変更されていることも確認する必要がある。

- (8) 試薬類のグレードは告示法で規定していないが、これらは汚染のない状態で使用する必要がある。特に、試料量に対して大量に加える塩化ナトリウムは、その汚染が定量値に大きな影響を与える可能性がある。試薬類は各機関の試料数に合わせた容量の試薬を用いる必要がある。
- (9) 今回の精度管理調査において、濃度単位の換算ミス、記載間違い、記載漏れが多くあり、中には自機関の名称の変換間違いも見受けられた。複数人でのチェック体制の強化が必要である。
- (10) 今回の精度管理調査において、SOP には告示法の規定のとおり記載がされているにも関わらず、実際の試験は異なる方法で実施していた機関が多く認められた。そのため、機関内での試験方法の再確認が必要であり、人事異動等の際には一層の伝達及び教育訓練等が必要であると思われた。

# 平成 25 年度 第 2 回水質検査外部精度管理実施要領

## 1 試験項目

ホルムアルデヒド

## 2 配付試料

約 400mL (300mL 用褐色ガラス瓶に試料を満水にして密栓したもの 1 本)

※中蓋がありませんので、開封時には十分にご注意ください。

## 3 試料送付

平成 25 年 10 月 23 日 (水) 午前着指定冷蔵便で発送予定。

衛生研究所に来所いただく場合は、平成 25 年 10 月 22 日 (火) 以降をお願いします。

試料は試験開始まで冷蔵庫等の冷暗所で保存してください。

## 4 試験実施期間

平成 25 年 10 月 23 日 (水) の試料到着時刻を試料採取日時としてください。

衛生研究所に来所いただく場合は、平成 25 年 10 月 23 日 (水) 午前 9 時を試料採取日時としてください。

※調査の公平性のため、試験実施期間を厳守してください。

## 5 試験方法

(1) 日常業務で使用している検査実施標準作業書 (SOP) に従って試験を実施してください。

(2) 試料の一定量を 5 つに分取し、各々について測定を行い、各測定濃度を試験結果報告書に記入してください。測定は、必ず測定時間、測定者、測定機器、測定条件、測定場所を同一に行ってください。

(3) 試験終了後の試料は各機関の廃棄方法に従って適正に処分してください。

## 6 試験結果報告書記入の際の注意点

※試験結果報告書のエクセルファイルは、.xlsx 形式で配付します。ファイルが開けない場合には、次ページ問い合わせ先までご連絡をお願いします。

- ・書式、記入順序は変更しないでください。
- ・数値は半角、年月日の年は西暦で記入してください。
- ・各シートの\*赤字で示した注意書きに従って記入してください。
- ・測定結果の濃度単位は【 $\mu\text{g/L}$ 】で表し、統計処理の都合上、有効数字 3 桁で記入してください。
- ・標準原液、標準液、内部標準原液の濃度単位は【 $\text{mg/L}$ 】で記入してください。
- ・検量線データ及び試料測定データの濃度単位は【 $\mu\text{g/L}$ 】で記入してください。

## 7 提出書類等

提出書類等の内容	提出方法、提出先
(1) 試験結果報告書のエクセルファイル (注：シート A は全 1 ページ、B は全 3 ページ、C は全 3 ページ、D は全 1 ページです。) ※ ファイル名は次の例に従って機関名としてください。 例：(一財) ○○検査センター、△△市水道局水道課	ファイルを <u>メール</u> で提出 (メールアドレス) eiken5@mz.pref.chiba.lg.jp
(2) 以下の作業書、記録等の写し ・ 日常業務で使用している「ホルムアルデヒド」の検査実施標準作業書 (SOP) 及び操作手順を示したフローシート等 ・ 測定に係る作業記録 ・ 測定結果の計算過程を記載したメモ等	全て A4 サイズに形式を揃えて <u>書類 (紙)</u> で提出  (提出先) 〒260-8715
(3) 測定条件、分析チャート、検量線、結果レポート等の写し ※ 試料分析や検量線作成のためのチャート等、分析結果を得るために必要な全ての情報について、時系列で並べ、第三者が理解できるようにまとめてください。	千葉市中央区仁戸名町 666-2 千葉県衛生研究所 生活環境研究室 担当：小高、菌部

## 8 提出期限

平成 25 年 11 月 6 日 (水) 消印有効

## 9 評価方法

検査精度が良好でないとは評価する基準は、次のとおりとする。

- (1) Z スコアの絶対値が 3 以上かつ誤差率が ±20% を超えた場合
- (2) 変動係数が 20% を超えた場合

## 10 問い合わせ先

千葉県衛生研究所 生活環境研究室 (担当：小高、菌部)

Tel : 043-266-7983、Fax : 043-265-5544



整理番号

記入しないでください

## 試験結果報告書(ホルムアルデヒド)

試験機関名					
試料到着日時(試料採取日時) <sup>*1</sup>	年	月	日	時	分
試験開始日時	年	月	日	時	分
試験終了日時	年	月	日	時	分
担当者のホルムアルデヒド試験経験年数(年) (1年未満は切り捨ててください)					年

\*1 衛生研究所に來所の場合は、「2013年10月23日 9時00分」としてください。

測定結果(μg/L)<sup>\*2</sup>

試料1	μg/L
試料2	μg/L
試料3	μg/L
試料4	μg/L
試料5	μg/L

\*2 濃度単位はμg/Lで記入し、有効数字3桁で記入してください。

試験方法<sup>\*3</sup>

別表第19 溶媒抽出 - 誘導体化 - ガスクロマトグラフ - 質量分析法	
その他	
その他の場合の試験方法	

\*3 用いた試験方法の項目に を記入してください。その他の場合は試験方法を記入してください。

## 標準原液及び標準液

標準原液 <sup>*1</sup>	1.市販標準液 2.自己調製液 3.その他			
	1の場合	濃度(mg/L)	mg/L	
		製品名		
		メーカー名		
		ロット番号		
		保証(使用)期限	年 月 日	
		購入年月日	年 月 日	
2の場合	調製年月日	年 月 日		
3の場合	内容を具体的に記入してください			
標準液 <sup>*1</sup>	調製濃度(mg/L)		mg/L	
	調製年月日		年 月 日	
	調製に使用したピペット	1.ホールピペット 2.メスピペット 3.マイクロピペット 4.その他		
		容量 <sup>*2</sup>		
		材質 <sup>*3</sup>		
		その他の場合は具体的に記入してください		
	調製に使用した容器	1.メスフラスコ 2.共栓メスシリンダー 3.その他		
		容量 <sup>*2</sup>		
		材質 <sup>*3</sup>		
		その他の場合は具体的に記入してください		
調製に使用した溶媒				
内部標準原液 <sup>*1</sup>	1.市販標準液 2.自己調製液 3.その他			
	1の場合	濃度(mg/L)	mg/L	
		製品名		
		メーカー名		
		ロット番号		
		保証(使用)期限	年 月 日	
		購入年月日	年 月 日	
2の場合	調製年月日	年 月 日		
3の場合	内容を具体的に記入してください			

\*1 番号付きの設問は番号を記入してください。

\*2 単位も記入してください。

\*3 ガラス、ポリプロピレン等を記入してください。

## 試薬

試薬		グレード <sup>*4</sup>	容量 <sup>*5</sup>
	チオ硫酸ナトリウム		
	メタノール		
	ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩		
	硫酸 <sup>*6</sup>		
	硫酸(1+1) <sup>*6</sup>		
	塩化ナトリウム		
	ヘキサン		
	無水硫酸ナトリウム		

\*4 特級、残留農薬試験用等を記入してください。

\*5 単位も記入してください。

\*6 何れか使用した方に記入してください。

## 精製水

精製水 <sup>*7</sup>	1.市販精製水 2.精製水製造装置使用 3.その他				
	1の場合	製品名			
		メーカー名			
		ロット番号			
		保証(使用)期限	年	月	日
		購入年月日	年	月	日
	2の場合	装置名			
		メーカー名			
	3の場合	内容を具体的に記入してください			

\*7 番号付きの設問は番号を記入してください。

## 検量線調製

検量線用標準液	各標準液調製に使用した容器の種類と容量 <sup>*8</sup>		
		標準液添加量 <sup>*9</sup>	標準液添加に使用した器具の種類と容量 <sup>*10</sup>
	標準液1		
	標準液2		
	標準液3		
	標準液4		
	標準液5		
標準液6			

\*8 メスフラスコ、共栓メスシリンダー等を記入し、その容量と単位を記入してください。

\*9 単位も記入してください。

\*10 マイクロシリンジ、マイクロピペット等を記入し、その容量と単位を記入してください。

## 試薬調製

ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン溶液	ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩(g)	g
	精製水(mL)	mL
	調製に使用した容器の種類と容量 <sup>*11</sup>	
硫酸(1+1)	自己調製の場合は使用した器具の種類とその容量がわかるように調製方法を記入してください <sup>*12</sup>	
内部標準添加ヘキサン	調製濃度(mg/L)	mg/L
	調製年月日	年 月 日
	調製に使用したピペットの種類と容量 <sup>*13</sup>	
	調製に使用した容器の種類と容量 <sup>*11</sup>	

\*11 メスフラスコ、共栓メスシリンダー等を記入し、その容量と単位を記入してください。

\*12 市販品を購入の場合は記入不要です。

\*13 ホールピペット、メスピペット等を記入し、その容量と単位を記入してください。

< シートBの記入欄に関して、不足、不都合等がある場合は本欄に記入してください。 >

別表第19 溶媒抽出 - 誘導体化 - ガスクロマトグラフ - 質量分析法<sup>\*1</sup>

\*1 溶媒抽出 - 誘導体化 - ガスクロマトグラフ - 質量分析法を用いた場合にのみ記入してください。その他の場合は、本シートに準じて別のエクセルファイルで表を作成してください。

## 試料の保存

試験開始までの保存温度( )	
----------------	--

## 前処理及び測定方法

前処理 <sup>*2</sup>	試料の分取	量(mL)		mL	
		計量に使用した器具の種類と容量 <sup>*3</sup>			
	ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン溶液	量(mL)		mL	
		計量に使用した器具の種類と容量 <sup>*3</sup>			
		反応時間(h)		h	
	硫酸(1+1)	量(mL)		mL	
		計量に使用した器具の種類と容量 <sup>*3</sup>			
		添加後の混合の有無 1.有 2.無			
	塩化ナトリウム	量(g)		g	
		添加後の混合の有無 1.有 2.無			
	内部標準添加ヘキサン	量(mL)		mL	
		計量に使用した器具の種類と容量 <sup>*3</sup>			
		振とう時間(min)		min	
		振とう後の静置時間	1.決めている 2.決めていない		
			1の場合	時間(min)	min
	無水硫酸ナトリウム	量	1.決めている 2.決めていない		
1の場合			量(g)	g	
脱水の時間		1.決めている 2.決めていない			
		1の場合	時間(min)	min	
定量方法 <sup>*2</sup>	1.ピーク高さ 2.ピーク面積				
	ホルムアルデヒドのフラグメントイオンの質量数(m/z)		m/z		
	1-クロロデカンのフラグメントイオンの質量数(m/z)		m/z		
	サンプル注入量(μL)		μL		
	分離カラムの昇温条件				
	キャリアガス流量(mL/min)		mL/min		
	試料導入部の温度( )				
	イオン源温度( )				

\*2 番号付きの設定は番号を記入してください。

\*3 ホールピペット、メスピペット等を記入し、その容量と単位を記入してください。

使用機器 <sup>*4</sup>	ガスクロマトグラフ	メーカー名	
		型式	
		購入年月日	年 月 日
	質量分析計	メーカー名	
		型式	
		購入年月日	年 月 日
		1.四重極型 2.イオントラップ型 3.その他	
	分離カラム	メーカー名	
		型式	
		内径(mm)	mm
		長さ(m)	m
		膜厚(μm)	μm
使用開始年月日		年 月 日	

\*4 番号付きの設問は番号を記入してください。

#### 定量下限値

定量下限値の濃度(μg/L)		μg/L
設定方法 <sup>*5</sup>	1.基準値の1/10 2.再現性試験から算出 3.その他	
	3の場合 内容を具体的に記入してください	

\*5 番号付きの設問は番号を記入してください。

#### 連続運転<sup>\*6</sup>

オートサンプラーを用いた連続運転の有無 1.有 2.無			
1の場合	測定する溶液の濃度(μg/L)		μg/L
	試料が10以上の場合	調製した一定濃度の溶液を測定する頻度 <sup>*7</sup>	
	試料が10未満の場合	全ての試験終了後に調製した一定濃度の溶液の測定の有無 1.有 2.無	

\*6 番号付きの設問は番号を記入してください。

\*7 「10試料ごと及び全ての試験終了後」等、頻度を記入してください。

#### 添加回収実験<sup>\*8</sup>

添加回収実験の有無 1.有 2.無		
1の場合	添加濃度(μg/L)	μg/L

\*8 番号付きの設問は番号を記入してください。

## 検量線及び試料測定データ

検量線データ<sup>\*9</sup>

検量線	$y =$		$\times x +$		直線性	$r^2 =$	
-----	-------	--	--------------	--	-----	---------	--

	濃度(μg/L)	ホルムアルデヒドの ピーク高さ又は面積	内部標準の ピーク高さ又は面積	強度比
標準液1	μg/L			
標準液2	μg/L			
標準液3	μg/L			
標準液4	μg/L			
標準液5	μg/L			
標準液6	μg/L			

\*9 標準液数が7以上の場合は、検量線データについてのみ、別のエクセルファイルで表を作成してください。

## 試料測定データ

	濃度(μg/L) <sup>*10</sup>	ホルムアルデヒドの ピーク高さ又は面積	内部標準の ピーク高さ又は面積	強度比
試料1				
試料2				
試料3				
試料4				
試料5				
空試験	μg/L			

\*10 空試験のみ記入してください。

< シートCの記入欄に関して、不足、不都合等がある場合は本欄に記入してください。 >

試験上の留意点、問題点及び試験操作のノウハウ等を記入してください。

本精度管理に関する御意見を記入してください(今後の参考にいたします)。

今回提出していただいた精度管理結果は、解析して今後の検査精度向上のための資料として活用させていただきます。その場合、解析結果はホームページや学会等で公表されますが、機関名等個別の情報が公開されることはありません。



付録1 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（抜粋）

別表第3

フレイムレス—原子吸光光度計による一斉分析法

ここで対象とする項目は、カドミウム、セレン、鉛、ヒ素、六価クロム、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、ナトリウム及びマンガンである。

1 試薬

- (1) 硝酸（1 + 1）
- (2) 硝酸（1 + 30）
- (3) 硝酸（1 + 160）
- (4) 塩酸（1 + 1）
- (5) 塩酸（1 + 50）
- (6) 水酸化ナトリウム溶液（0.4w / v %）
- (7) 金属類標準原液

表1に掲げる方法により調製されたもの

これらの溶液1 ml は、それぞれの金属を1 mg 含む。

これらの溶液は、冷暗所に保存する。

表1 金属類標準原液（1 mg/ml）の調製方法

金属類	調製方法
カドミウム	カドミウム1.000 g を採り、少量の硝酸（1 + 1）を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、硝酸（1 + 160）を加えて1 Lとしたもの
セレン	二酸化セレン1.405 g をメスフラスコに採り、少量の精製水で溶かした後、硝酸（1 + 160）を加えて1 Lとしたもの
鉛	鉛1.000 g を採り、少量の硝酸（1 + 1）を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、硝酸（1 + 160）を加えて1 Lとしたもの
ヒ素	三酸化ヒ素1.320 g を採り、少量の水酸化ナトリウム溶液（0.4w / v %）を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、塩酸（1 + 50）を加えて1 Lとしたもの
六価クロム	二クロム酸カリウム2.829 g をメスフラスコに採り、少量の精製水で溶かした後、硝酸（1 + 160）を加えて1 Lとしたもの
亜鉛	亜鉛1.000 g を採り、少量の硝酸（1 + 1）を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、硝酸（1 + 160）を加えて1 Lとしたもの
アルミニウム	アルミニウム1.000 g を採り、少量の塩酸（1 + 1）を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、硝酸（1 + 30）を加えて1 Lとしたもの
鉄	鉄1.000 g を採り、少量の硝酸（1 + 1）を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、硝酸（1 + 160）を加えて1 Lとしたもの
銅	銅1.000 g を採り、少量の硝酸（1 + 1）を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、硝酸（1 + 160）を加えて1 Lとしたもの
ナトリウム	塩化ナトリウム2.542 g を精製水に溶かして1 Lとしたもの
マンガン	マンガン1.000 g を採り、少量の硝酸（1 + 1）を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、硝酸（1 + 160）を加えて1 Lとしたもの

(8) 金属類標準液

表 2 に掲げる方法により調製されたもの  
これらの溶液は、使用の都度調製する。

表 2 金属類標準液の濃度及び調製方法

金属類	濃度 (mg/ml)	調製方法
カドミウム	0.0001	カドミウム標準原液を精製水で10000倍に薄めたもの
セレン	0.001	セレン標準原液を精製水で1000倍に薄めたもの
鉛	0.001	鉛標準原液を精製水で1000倍に薄めたもの
ヒ素	0.001	ヒ素標準原液を精製水で1000倍に薄めたもの
六価クロム	0.001	六価クロム標準原液を精製水で1000倍に薄めたもの
亜鉛	0.001	亜鉛標準原液を精製水で1000倍に薄めたもの
アルミニウム	0.001	アルミニウム標準原液を精製水で1000倍に薄めたもの
鉄	0.01	鉄標準原液を精製水で100倍に薄めたもの
銅	0.001	銅標準原液を精製水で1000倍に薄めたもの
ナトリウム	0.001	ナトリウム標準原液を精製水で1000倍に薄めたもの
マンガン	0.001	マンガン標準原液を精製水で1000倍に薄めたもの

2 器具及び装置

(1) フレームレス—原子吸光光度計及び中空陰極ランプ

(2) アルゴンガス

純度 99.99 v / v % 以上のもの

3 試料の採取及び保存

試料は、硝酸及び精製水で洗浄したポリエチレン瓶に採取し、試料 1 L に  
つき硝酸 10ml を加えて、速やかに試験する。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。

4 試験操作

(1) 前処理

検水 10～100ml (検水に含まれるそれぞれの対象物質の濃度が表 3 に示す濃  
度範囲の上限値を超える場合には、同表に示す濃度範囲になるように精製水  
を加えて調製したもの) を採り、試料採取のときに加えた量を含めて硝酸の  
量が 1 ml となるように硝酸を加え、静かに加熱する。液量が 10ml 以下にな  
ったら加熱をやめ、冷後、精製水を加えて 10ml とし、これを試験溶液とする。  
ただし、濁りがある場合はろ過し、ろ液を試験溶液とする。

(2) 分析

上記(1)で得られた試験溶液をフレームレス—原子吸光光度計に注入し、表  
3 に示すそれぞれの金属の測定波長で吸光度を測定し、下記 5 により作成し  
た検量線から試験溶液中のそれぞれの金属の濃度を求め、検水中のそれぞ  
れの金属の濃度を算定する。

金属類	濃度範囲 (mg/L)	波長 (nm)
カドミウム	0.0001～ 0.01	228.8
セレン	0.001 ～ 0.1	196.0
鉛	0.001 ～ 0.1	283.3

ヒ素	0.001 ~ 0.1	193.7
六価クロム	0.001 ~ 0.1	357.9
亜鉛	0.001 ~ 0.1	213.8
アルミニウム	0.001 ~ 0.1	309.3
鉄	0.01 ~ 1	248.3
銅	0.001 ~ 0.1	324.7
ナトリウム	0.002 ~ 0.2	589.0
マンガン	0.001 ~ 0.1	279.5

#### 5 検量線の作成

金属類標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに硝酸1ml及び精製水を加えて10mlとする。この場合、調製した溶液のそれぞれの金属の濃度は、表3に示す濃度範囲から算定される試験溶液の濃度範囲を超えてはならない。以下上記4(2)と同様に操作して、それぞれの金属の濃度と吸光度との関係を求める。

#### 6 空試験

精製水を一定量採り、以下上記4(1)及び(2)と同様に操作してそれぞれの金属の濃度を求め、表3に示す濃度範囲の下限值を下回ることを確認する。求められた濃度が当該濃度範囲の下限值以上の場合は、是正処置を講じた上で上記4(1)及び(2)と同様の操作を再び行い、求められた濃度が当該濃度範囲の下限值を下回るまで操作を繰り返す。

#### 7 連続試験を実施する場合の措置

オートサンプラーを用いて10以上の試料の試験を連続的に実施する場合には、以下に掲げる措置を講ずる。

- (1) おおむね10の試料ごとの試験終了後及び全ての試料の試験終了後に、上記5で調製した溶液の濃度のうち最も高いものから最も低いものまでの間の一定の濃度（以下この7において「調製濃度」という。）に調製した溶液について、上記4(2)に示す操作により試験を行い、算定された濃度と調製濃度との差を求める。
- (2) 上記(1)により求められた差が調製濃度の±10%の範囲を超えた場合には、是正処置を講じた上で上記(1)で行った試験の前に試験を行ったおおむね10の試料及びそれらの後に試験を行った全ての試料について再び分析を行う。その結果、上記(1)により求められた差が再び調製濃度の±10%の範囲を超えた場合には、上記4及び5の操作により試験し直す。

#### 別表第5

誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法

ここで対象とする項目は、カドミウム、鉛、六価クロム、ホウ素、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、ナトリウム、マンガン及びカルシウム、マグネシウム等（硬度）である。

#### 1 試薬

##### (1) 内部標準原液

酸化イットリウム（Ⅲ）0.318gを採り、硝酸5mlを加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、精製水を加えて250mlとしたもの  
この溶液1mlは、イットリウム1mgを含む。  
この溶液は、冷暗所に保存する。

##### (2) 内部標準液

内部標準原液を精製水で200倍に薄めたもの

この溶液 1 ml は、イットリウム 0.005mg を含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

- (3) 硝酸 (1 + 1)
- (4) 硝酸 (1 + 30)
- (5) 硝酸 (1 + 160)
- (6) 塩酸 (1 + 1)
- (7) 金属類標準原液

カドミウム、鉛、六価クロム、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、ナトリウム及びマンガンについては、別表第 3 の 1 (7) の例による。また、カルシウム及びマグネシウムについては、別表第 4 の 1 (3) の例による。

ホウ素については、ホウ酸 5.715 g をメスフラスコに採り、精製水に溶かして 1 L としたもの

これらの溶液 1 ml は、それぞれの金属を 1 mg 含む。

これらの溶液は、冷暗所に保存する。

- (8) カルシウム標準液

別表第 4 の 1 (4) の例による。

この溶液 1 ml は、カルシウムを 0.01mg 含む。

- (9) 金属類混合標準液 A

鉛、ホウ素、鉄及びナトリウムのそれぞれ一定量の標準原液を混合し、精製水で 1000 倍に薄めたもの

この溶液 1 ml は、それぞれの金属を 0.001mg 含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

- (10) 金属類混合標準液 B

カドミウム、六価クロム、亜鉛、アルミニウム、銅、マンガン及びマグネシウムのそれぞれ一定量の標準原液を混合し、精製水で 10000 倍に薄めたもの

この溶液 1 ml は、それぞれの金属を 0.0001mg 含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

## 2 器具及び装置

- (1) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置
- (2) アルゴンガス

別表第 3 の 2 (2) の例による。

## 3 試料の採取及び保存

別表第 3 の 3 の例による。

## 4 試験操作

- (1) 前処理

検水 50～500ml (検水に含まれるそれぞれの対象物質の濃度が表 2 に示す濃度範囲の上限値を超える場合には、同表に示す濃度範囲になるように精製水を加えて調製したもの) を採り、試料採取のときに加えた量を含めて硝酸の量が 5 ml となるように硝酸を加え、静かに加熱する。液量が 45ml 以下になったら加熱をやめ、冷後、内部標準液 5 ml を加え、更に精製水を加えて 50ml とし、これを試験溶液とする。

ただし、濁りがある場合はろ過し、ろ液を試験溶液とする。

なお、内部標準液は、前処理の任意の段階での添加でもよい。

- (2) 分析

上記 (1) で得られた試験溶液を誘導結合プラズマ発光分光分析装置に導入し、表 2 に示すそれぞれの金属の測定波長で発光強度を測定し、イットリウムに対するそれぞれの金属の発光強度比を求め、下記 5 により作成した検量線から試験溶液中のそれぞれの金属の濃度を求め、検水中のそれぞれの金属の濃度を算定する。

ただし、カルシウム、マグネシウム等（硬度）については、まずカルシウム及びマグネシウムの濃度を測定し、次式により濃度を算定する。

硬度（炭酸カルシウム mg/L）

$$= [\text{カルシウム (mg/L)} \times 2.497] + [\text{マグネシウム (mg/L)} \times 4.118]$$

表 2 各金属の濃度範囲及び測定波長

金属類	濃度範囲 (mg/L)	測定波長 (nm)
カドミウム	0.0003～ 0.05	226.502、 214.438
鉛	0.001 ～ 0.1	220.353
六価クロム	0.0008～ 0.08	267.716、 206.149
ホウ素	0.006 ～ 0.6	249.773、 208.893
亜鉛	0.0006～ 0.06	202.546、 213.856
アルミニウム	0.0004～ 0.04	396.152、 309.271
鉄	0.001 ～ 0.1	259.940、 238.204
銅	0.0006～ 0.06	324.754、 224.700
ナトリウム	0.006 ～ 0.6	589.592
マンガン	0.0002～ 0.02	257.610
カルシウム	0.04 ～ 4	422.673、 396.847、 393.366
マグネシウム	0.0006～0.06	279.553
イットリウム※		371.029

※印は内部標準物質である。

## 5 検量線の作成

カルシウム標準液、金属類混合標準液 A 及び金属類混合標準液 B をそれぞれ段階的にメスフラスコ 4 個以上に採り、それぞれに硝酸 5 ml 及び内部標準液 5 ml を加え、更に精製水を加えて 50ml とする。この場合、調製した溶液のそれぞれの金属の濃度は、表 2 に示す濃度範囲から算定される試験溶液の濃度範囲を超えてはならない。以下上記 4 (2) と同様に操作して、それぞれの金属の濃度と発光強度比との関係を求める。

## 6 空試験

精製水を一定量採り、以下上記 4 (1) 及び (2) と同様に操作してそれぞれの金属の濃度を求め、表 2 に示す濃度範囲の下限值を下回ることを確認する。求められた濃度が当該濃度範囲の下限值以上の場合は、是正処置を講じた上で上記 4 (1) 及び (2) と同様の操作を再び行い、求められた濃度が当該濃度範囲の下限值を下回るまで操作を繰り返す。

## 7 連続試験を実施する場合の措置

オートサンプラーを用いて 10 以上の試料の試験を連続的に実施する場合には、以下に掲げる措置を講ずる。

- (1) おおむね 10 の試料ごとの試験終了後及び全ての試料の試験終了後に、上記 5 で調製した溶液の濃度のうち最も高いものから最も低いものまでの間の一定の濃度（以下この 7 において「調製濃度」という。）に調製した溶液について、上記 4 (2) に示す操作により試験を行い、算定された濃度と調製濃度との差を求める。

- (2) 上記(1)により求められた差が調製濃度の±10%の範囲を超えた場合には、是正処置を講じた上で上記(1)で行った試験の前に試験を行ったおおむね10の試料及びそれらの後に試験を行った全ての試料について再び分析を行う。その結果、上記(1)により求められた差が再び調製濃度の±10%の範囲を超えた場合には、上記4及び5の操作により試験し直す。

別表第6

誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法

ここで対象とする項目は、カドミウム、セレン、鉛、ヒ素、六価クロム、ホウ素、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、ナトリウム、マンガン及びカルシウム、マグネシウム等（硬度）である。

1 試薬

(1) 内部標準原液

表1に掲げる方法により調製されたもの

これらの溶液1mlは、それぞれの内部標準物質を1mg含む。

これらの溶液は、冷暗所に保存する。

表1 内部標準原液の調製方法

内部標準物質	調製方法
ベリリウム	硫酸ベリリウム（4水塩）4.914gをメスフラスコに採り、少量の精製水で溶かした後、硝酸（1+160）を加えて250mlとしたもの
コバルト	コバルト0.250gを採り、少量の硝酸（1+1）を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、硝酸（1+160）を加えて250mlとしたもの
ガリウム	ガリウム0.250gを採り、少量の硝酸（1+1）を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、硝酸（1+160）を加えて250mlとしたもの
イットリウム	酸化イットリウム（Ⅲ）0.318gを採り、硝酸5mlを加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、精製水を加えて250mlとしたもの
インジウム	インジウム0.250gを採り、少量の硝酸（1+1）を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコに移し、硝酸（1+160）を加えて250mlとしたもの
タリウム	硝酸タリウム（Ⅰ）0.326gをメスフラスコに採り、少量の硝酸（1+1）で溶かした後、精製水を加えて250mlとしたもの

(2) 混合内部標準液

ベリリウム、コバルト、ガリウム、イットリウム、インジウム及びタリウムのうち使用する内部標準物質を選択し、それぞれの内部標準原液10mlずつをメスフラスコに採り、精製水を加えて1Lとした溶液を精製水で200倍に薄めたもの

この溶液1mlは、それぞれの内部標準物質を0.00005mg含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

- (3) 硝酸（1+1）
- (4) 硝酸（1+30）
- (5) 硝酸（1+160）
- (6) 塩酸（1+1）
- (7) 塩酸（1+50）
- (8) 水酸化ナトリウム溶液（0.4w/v%）

(9) 金属類標準原液

ホウ素、カルシウム及びマグネシウム以外の物質については、別表第3の1(7)の例による。

ホウ素については、別表第5の1(7)の例による。

カルシウム及びマグネシウムについては、別表第4の1(3)の例による。

これらの溶液1mlは、それぞれの金属を1mg含む。

これらの溶液は、冷暗所に保存する。

(10) 金属類混合標準液A

ホウ素及び鉄のそれぞれ一定量の標準原液を混合し、精製水で1000倍に薄めたものこの溶液1mlは、それぞれの金属を0.001mg含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

(11) 金属類混合標準液B

カドミウム、セレン、鉛、ヒ素、六価クロム、亜鉛、アルミニウム、銅及びマンガンのそれぞれ一定量の標準原液を混合し、精製水で10000倍に薄めたものこの溶液1mlは、それぞれの金属を0.0001mg含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

(12) 金属類混合標準液C

ナトリウム及びカルシウムのそれぞれ一定量の標準原液を混合し、精製水で10倍に薄めたもの

この溶液1mlは、それぞれの金属を0.1mg含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

(13) マグネシウム標準液

マグネシウムの一定量の標準原液を精製水で20倍に薄めたもの

この溶液1mlは、マグネシウムを0.05mg含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

2 器具及び装置

(1) 誘導結合プラズマ質量分析装置

鉄の検査を行う場合は、ガス分子との衝突又は反応による多原子イオン低減化機能を有するもの

(2) アルゴンガス

別表第3の2(2)の例による。

(3) 多原子イオン低減化用ガス

必要な衝突又は反応作用が得られる種類又は組合せであるもの

3 試料の採取及び保存

別表第3の3の例による。

4 試験操作

(1) 前処理

検水（検水に含まれるそれぞれの対象物質の濃度が表2に示す濃度範囲の上限値を超える場合には、同表に示す濃度範囲になるように精製水を加えて調製したもの）を採り、試料採取のときに加えた量を含めて硝酸を検水100mlに対して1mlの割合となるように加え、静かに加熱する。液量が検水100mlに対して90mlの割合以下になったら加熱をやめ、冷後、混合内部標準液を検水100mlに対して10mlの割合となるように加え、更に精製水を加えて一定量とし、これを試験溶液とする。

ただし、濁りがある場合はろ過し、ろ液を試験溶液とする。

なお、混合内部標準液は、前処理の任意の段階での添加でもよい。

(2) 分析

上記(1)で得られた試験溶液を誘導結合プラズマ質量分析装置に導入し、表2に示すそれぞれの金属の質量数及び内部標準物質の質量数のイオン強度

を測定し、内部標準物質に対するそれぞれの金属のイオン強度比を求め、下記5により作成した検量線から試験溶液中のそれぞれの金属の濃度を求め、検水中のそれぞれの金属の濃度を算定する。

ただし、カルシウム、マグネシウム等（硬度）については、まずカルシウム及びマグネシウムの濃度を測定し、次式により濃度を算定する。

硬度（炭酸カルシウム mg/L）

$$= [\text{カルシウム (mg/L)} \times 2.497] + [\text{マグネシウム (mg/L)} \times 4.118]$$

表2 各金属の濃度範囲及び質量数

金属類	濃度範囲 (mg/L)	質量数
カドミウム	0.00007～0.007	111、112、114
セレン	0.0004～0.04	77、78、80、82
鉛	0.0002～0.02	208
ヒ素	0.00006～0.006	75
六価クロム	0.0002～0.02	52、53
ホウ素	0.002～0.2	11
亜鉛	0.0002～0.02	64、66
アルミニウム	0.0004～0.04	27
鉄	0.001～0.3	54、56
銅	0.0002～0.02	63、65
ナトリウム	0.1～20	23
マンガン	0.00008～0.008	55
カルシウム	0.1～20	44
マグネシウム	0.1～10	24、25
ベリリウム※		9
コバルト※		59
カリウム※		71
イットリウム※		81
インジウム※		115
タリウム※		205

※印は内部標準物質である。

#### 5 検量線の作成

金属類混合標準液A及び金属類混合標準液Bをそれぞれ段階的にメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに試験溶液と同じ割合となるように硝酸及び混合内部標準液を加え、更に精製水を加えて一定量とする。この場合、調製した溶液のそれぞれの金属の濃度は、表2に示す濃度範囲から算定される試験溶液の濃度範囲を超えてはならない。これとは別に、金属類混合標準液C及びマグネシウム標準液をそれぞれ段階的にメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに試験溶液と同じ割合となるように硝酸及び混合内部標準液を加え、更に精製水を加えて一定量とする。この場合、調製した溶液のそれぞれの金属の濃度は、表2に示す濃度範囲から算定される試験溶液の濃度範囲を超え



てはならない。以下上記 4 (2)と同様に操作して、それぞれの金属の濃度とイオン強度比との関係を求める。

#### 6 空試験

精製水を一定量採り、以下上記 4 (1)及び(2)と同様に操作してそれぞれの金属の濃度を求め、表 2 に示す濃度範囲の下限値を下回ることを確認する。求められた濃度が当該濃度範囲の下限値以上の場合は、是正処置を講じた上で上記 4 (1)及び(2)と同様の操作を再び行い、求められた濃度が当該濃度範囲の下限値を下回るまで操作を繰り返す。

#### 7 連続試験を実施する場合の措置

オートサンプラーを用いて 10 以上の試料の試験を連続的に実施する場合には、以下に掲げる措置を講ずる。

- (1) おおむね 10 の試料ごとの試験終了後及び全ての試料の試験終了後に、上記 5 で調製した溶液の濃度のうち最も高いものから最も低いものまでの間の一定の濃度（以下この 7 において「調製濃度」という。）に調製した溶液について、上記 4 (2)に示す操作により試験を行い、算定された濃度と調製濃度との差を求める。
- (2) 上記(1)により求められた差が調製濃度の±10%の範囲を超えた場合には、是正処置を講じた上で上記(1)で行った試験の前に試験を行ったおおむね 10 の試料及びそれらの後に試験を行った全ての試料について再び分析を行う。その結果、上記(1)により求められた差が再び調製濃度の±10%の範囲を超えた場合には、上記 4 及び 5 の操作により試験し直す。

#### 別表第 19

溶媒抽出—誘導体化—ガスクロマトグラフ—質量分析法  
ここで対象とする項目は、ホルムアルデヒドである。

#### 1 試薬

##### (1) 精製水

測定対象成分を含まないもの

##### (2) チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.3w / v %)

##### (3) ヨウ素酸カリウム溶液 (0.017mol / L)

ヨウ素酸カリウム 3.567 g を精製水に溶かして 1 L としたもの

##### (4) 硫酸 (1 + 5)

##### (5) でんぷん溶液

可溶性でんぷん 1 g を精製水約 100ml とよく混ぜながら、熱した精製水 200ml 中に加え、約 1 分間煮沸後、放冷したもの  
ただし、上澄み液を使用する。

この溶液は、使用の都度調製する。

##### (6) チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol / L)

チオ硫酸ナトリウム (5 水塩) 26 g 及び炭酸ナトリウム (無水) 0.2 g を精製水に溶かして 1 L とし、イソアミルアルコール約 10ml を加えて振り混ぜ、2 日間静置したもの

なお、次の操作によりチオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol / L) のファクター (f) を求める。

ヨウ素酸カリウム溶液 (0.017mol / L) 25ml を共栓付き三角フラスコに採り、ヨウ化カリウム 2 g 及び硫酸 (1 + 5) 5 ml を加えて直ちに密栓し、静かに振り混ぜた後、暗所に 5 分間静置し、更に精製水 100ml を加える。次に、チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol / L) を用いて滴定し、液の黄色が薄くなってから 1 ~ 2 ml のでんぷん溶液を指示薬として加え、液の青色が消えるまで更に滴定する。別に、同様に操作して精製水について試験を行い、補正した

チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L) の ml 数 a から次式によりファクターを算定する。

ファクター (f) = 25 / a

- (7) ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン溶液  
ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩 0.1 g を精製水に溶かして 100ml としたもの  
この溶液は、褐色瓶に入れて冷暗所に保存する。
- (8) 硫酸 (1 + 1)
- (9) 塩化ナトリウム  
測定対象成分を含まないもの
- (10) ヨウ素溶液  
ヨウ素約 13 g を採り、ヨウ化カリウム 20 g 及び精製水 20ml を加えて溶かした後、精製水を加えて 1 L としたもの  
この溶液は、褐色瓶に入れて冷暗所に保存する。
- (11) 水酸化カリウム溶液 (6 w / v %)
- (12) 内部標準原液  
1-クロロデカン 0.100 g をヘキサン 60ml を入れたメスフラスコに採り、ヘキサンを加えて 100ml としたもの  
この溶液 1 ml は、1-クロロデカン 1mg を含む。  
この溶液は、調製後直ちに 10ml ずつをねじ口バイアルに入れて冷凍保存する。
- (13) 内部標準添加ヘキサン  
内部標準原液をヘキサンで 2000 倍に薄めたもの  
この溶液 1 ml は、1-クロロデカン 0.0005mg を含む。  
この溶液は、使用の都度調製する。
- (14) ホルムアルデヒド標準原液  
ホルマリン 10 / C (g) をメチルアルコールに溶かして 100ml としたもの  
ただし、C はホルマリン中のホルムアルデヒドの含量 (%) であり、次に定める方法により算出する。  
ホルマリン約 1 g を精製水 5 ml を入れた褐色メスフラスコに採り、精製水を加えて 100ml とする。その 10ml を共栓付き三角フラスコに採り、これにヨウ素溶液 50ml 及び水酸化カリウム溶液 (6 w / v %) 20ml を加え、栓をして静かに振り混ぜ、15 分間常温で静置する。次いで、硫酸 (1 + 5) 5 ml を加え、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L) を用いて滴定し、液の黄色が薄くなってから 1 ~ 2 ml のでんぶん溶液を指示薬として加え、液の青色が消えるまで更に滴定し、これに要したチオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L) の ml 数 a を求める。別に、精製水 10ml について同様に操作し、これに要したチオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L) の ml 数 b を求め、次式によりホルマリン中のホルムアルデヒドの含量 (%) を算定する。  
ホルムアルデヒドの含量 C (%) =  $1.501 \times f \times (b - a) / W$   
この式において、W はホルマリンの採取量 (g)、f はチオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L) のファクターを表す。  
この溶液は、調製後直ちに 10ml ずつをねじ口バイアルに入れて冷凍保存する
- (15) ホルムアルデヒド標準液  
ホルムアルデヒドとして 1 mg に相当するホルムアルデヒド標準原液を採り、メチルアルコールで 100 倍に薄めたもの  
この溶液 1 ml は、ホルムアルデヒド 0.01mg を含む。  
この溶液は、使用の都度調製する。

## 2 器具及び装置

- (1) ねじ口バイアル

別表第 17 の 2 (2) の例による。

(2) ガスクロマトグラフ—質量分析計

ア 試料導入部

別表第 17 の 2 (5) アの例による。

イ 分離カラム

別表第 17 の 2 (5) イの例による。

ウ 分離カラムの温度

最適分離条件に設定できるもの

例えば、100℃を 1 分間保持し、毎分 15℃の速度で上昇させ、200℃を 10 分間保持できるもの

エ 検出器

別表第 14 の 2 (4) ウの例による。

オ イオン化電圧

別表第 14 の 2 (4) エの例による。

カ キャリアーガス

別表第 14 の 2 (4) オの例による。

3 試料の採取及び保存

試料は、精製水及びアセトンで洗浄したガラス瓶に採取し、満水にして直ちに密栓し、速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷蔵保存し、72 時間以内に試験する。

なお、残留塩素が含まれている場合には、チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.3 w / v %) 0.1~0.2ml を加える。

4 試験操作

(1) 前処理

検水 50ml (検水に含まれるホルムアルデヒドの濃度が 0.1mg / L を超える場合には、0.001~0.1mg / L となるように精製水を加えて 50ml に調製したもの) を採り、ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン溶液 3 ml を加えて混合する。2 時間静置後、硫酸 (1 + 1) 0.8ml 及び塩化ナトリウム 20 g を加えて混合する。次に、内部標準添加ヘキササン 5 ml を加えて 5 分間激しく振り混ぜ、数分間静置後、ヘキササン層を分取し、無水硫酸ナトリウムを少量加える。この溶液を一定量採り、試験溶液とする。

(2) 分析

上記 (1) で得られた試験溶液の一定量をガスクロマトグラフ—質量分析計に注入し、フッ素誘導体化したホルムアルデヒドは 181、195、161 のフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積と 1-クロロデカン は 91、105 のフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積との比を求め、下記 5 により作成した検量線から試験溶液中のホルムアルデヒドの濃度を求め、検水中のホルムアルデヒドの濃度を算定する。

5 検量線の作成

ホルムアルデヒド標準液を段階的にメスフラスコ 4 個以上に採り、それぞれに精製水を加えて 50ml とする。この場合、調製した溶液のホルムアルデヒドの濃度は、上記 4 (1) に示す検水の濃度範囲を超えてはならない。以下上記 4 (1) 及び (2) と同様に操作して、ホルムアルデヒドと 1-クロロデカンとのフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積の比を求め、ホルムアルデヒドの濃度との関係を求める。

6 空試験

精製水 50ml を採り、以下上記 4 (1) 及び (2) と同様に操作してホルムアルデヒドの濃度を求め、上記 4 (1) に示す検水の濃度範囲の下限值を下回ることを確認する。

求められた濃度が当該濃度範囲の下限値以上の場合は、是正処置を講じた上で上記 4 (1) 及び (2) と同様の操作を再び行い、求められた濃度が当該濃度範囲の下限値を下回るまで操作を繰り返す。

#### 7 連続試験を実施する場合の措置

オートサンプラーを用いて 10 以上の試料の試験を連続的に実施する場合には、以下に掲げる措置を講ずる。

- (1) おおむね 10 の試料ごとの試験終了後及び全ての試料の試験終了後に、上記 5 で調製した溶液の濃度のうち最も高いものから最も低いものまでの間の一定の濃度（以下この 7 において「調製濃度」という。）に調製した溶液について、上記 4 (1) 及び (2) に示す操作により試験を行い、算定された濃度と調製濃度との差を求める。
- (2) 上記 (1) により求められた差が調製濃度の  $\pm 20\%$  の範囲を超えた場合には、是正処置を講じた上で上記 (1) で行った試験の前に試験を行ったおおむね 10 の試料及びそれらの後に試験を行った全ての試料について再び分析を行う。その結果、上記 (1) により求められた差が再び調製濃度の  $\pm 20\%$  の範囲を超えた場合には、上記 4 及び 5 の操作により試験し直す。

## 水道水の水質基準

### 水質基準に関する省令（平成15年5月30日 厚生労働省令第101号）

一部改正（平成19年11月14日厚生労働省令第135号、平成20年4月1日施行）

一部改正（平成20年12月22日厚生労働省令第174号、平成21年4月1日施行）

一部改正（平成22年2月17日厚生労働省令第18号、平成22年4月1日施行）

一部改正（平成23年1月28日厚生労働省令第11号、平成23年4月1日施行）

#### ◎ 健康に関連する項目（30項目）

No.		基準値	No.	項目名	基準値
1	一般細菌	100集落数 /ml以下	16	ジクロロメタン	0.02 mg/l以下
2	大腸菌	検出されないこと	17	テトラクロロエチレン	0.01 mg/l以下
3	カドミウム及びその化合物	0.003 mg/l以下	18	トリクロロエチレン	0.01 mg/l以下
4	水銀及びその化合物	0.0005 mg/l以下	19	ベンゼン	0.01 mg/l以下
5	セレン及びその化合物	0.01 mg/l以下	20	塩素酸	0.6 mg/l以下
6	鉛及びその化合物	0.01 mg/l以下	21	クロロ酢酸	0.02 mg/l以下
7	ヒ素及びその化合物	0.01 mg/l以下	22	クロロホルム	0.06 mg/l以下
8	六価クロム化合物	0.05 mg/l以下	23	ジクロロ酢酸	0.04 mg/l以下
9	シアン化物イオン及び塩化シアン	0.01 mg/l以下	24	ジブromokクロロメタン	0.1 mg/l以下
10	硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	10 mg/l以下	25	臭素酸	0.01 mg/l以下
11	フッ素及びその化合物	0.8 mg/l以下	26	総トリハロメタン	0.1 mg/l以下
12	ホル素及びその化合物	1.0 mg/l以下	27	トリクロロ酢酸	0.2 mg/l以下
13	四塩化炭素	0.002 mg/l以下	28	ブromジクロロメタン	0.03 mg/l以下
14	1,4-ジ'オキサン	0.05 mg/l以下	29	ブromホルム	0.09 mg/l以下
15	シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04 mg/l以下	30	ホルムアルデ'ヒド	0.08 mg/l以下

#### ◎ 水道水が有すべき性状に関連する項目（20項目）

No.	項目名	基準値	No.	項目名	基準値
31	亜鉛及びその化合物	1.0 mg/l以下	41	ジ'エオスミン	0.00001 mg/l以下
32	アルミニウム及びその化合物	0.2 mg/l以下	42	2-メチルイソホルネオール	0.00001 mg/l以下
33	鉄及びその化合物	0.3 mg/l以下	43	非イオン界面活性剤	0.02 mg/l以下
34	銅及びその化合物	1.0 mg/l以下	44	フェノール類	0.005 mg/l以下
35	ナトリウム及びその化合物	200 mg/l以下	45	有機物(全有機炭素(TOC))の量	3 mg/l以下
36	マンガン及びその化合物	0.05 mg/l以下	46	pH値	5.8以上8.6以下
37	塩化物イオン	200 mg/l以下	47	味	異常でないこと
38	カルシウム・マグネシウム等(硬度)	300 mg/l以下	48	臭気	異常でないこと
39	蒸発残留物	500 mg/l以下	49	色度	5度以下
40	陰イオン界面活性剤	0.2 mg/l以下	50	濁度	2度以下

## データ解析で用いた記号及び用語

## 1. 記号

 $n$  : 標本の大きさ $x$  : 標本の特性値個々の値は  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  と書く。 $\bar{x}$  : 標本の平均値 $x_{\max}$  : 測定値の最大値 $x_{\min}$  : 測定値の最小値 $R$  : 範囲 $S$  : 平方和 $V$  : 不偏分散 $s$  : 標本の標準偏差 $\alpha$  : 有意水準あるいは危険率 $\phi$  : 自由度 $H_0$  : 帰無仮説 $H_1$  : 対立仮説 $F$  :  $F$  分布の値 $F_0$  : 標本から計算した  $F$  の値 $t$  :  $t$  分布の値 $t_0$  : 標本から計算した  $t$  の値 $Q_1$  : データの第 1 四分位数 $Q_2$  : データの第 2 四分位数 (中央値) $Q_3$  : データの第 3 四分位数

## 2. 用語

(1) 平行試験 : 試験において、人・日時・装置が全て同じ場合の測定。

(2) 有意水準(危険率) : 仮説が真であるにもかかわらず、これを棄てるという誤りをおかすことがある。この誤りを第 1 種の誤りという。第 1 種の誤りをおかす確率である。

(3) Grubbs の棄却検定 : 飛び離れた疑わしい値の処理方法のひとつ。飛び離れた値は存在しないという帰無仮説  $H_0$  を検定する。検定しようとする  $x_{\min}$  又は  $x_{\max}$  に対し、下式から検定統計量  $G_p$  を算出する。

$$G_p = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{s} \quad \text{又は} \quad G_p = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{s}$$

算出した  $G_p$  の値と、Grubbs の検定の棄却限界値表から読みとった  $G(n, \alpha)$  の

値を比べて、 $G_p > G(n, \alpha)$  あれば、有意水準  $\alpha$  で  $H_0$  が棄却され、 $x_{\min}$  又は  $x_{\max}$  が統計的に異常に離れていると判断する。

(4) 平均値：サンプルの特性値  $x$  の平均値

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

(5) 範囲：測定値の最大値と最小値との差。

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

(6) 平方和：各特性値と平均値との差の二乗和。

$$S = \sum (x - \bar{x})^2 = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}$$

(7) 不偏分散：平方和をその自由度（この場合  $n-1$ ）で割ったもの。

$$V = \frac{S}{n-1}$$

(8) 標準偏差：不偏分散の平方根

$$s = \sqrt{V}$$

(9) 変動係数：標準偏差を平均値で割ったもので、単位に関係のない測度。平均値を単位として相対的なバラツキの大きさを表す。相対標準偏差とも言う。

$$CV\% = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

(10) 95%信頼区間：危険率5%で母集団の平均値  $\mu$  の範囲を示したものの。

$$\bar{x} - t(\phi, \alpha) \sqrt{\frac{V}{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + t(\phi, \alpha) \sqrt{\frac{V}{n}}$$

(11) 度数分布：

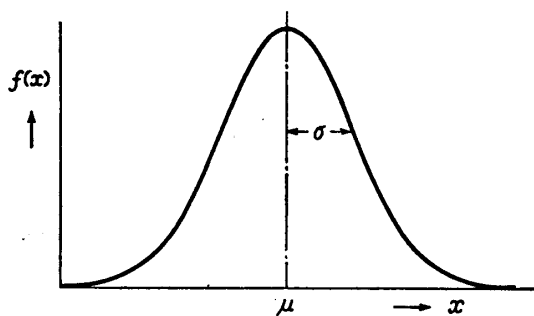
- ①測定値の中に同じ値が繰り返し現われる場合、各値の出現度数を並べたものの。
- ②測定値の存在する範囲をいくつかの区間に分けた場合、各区間に属する測定値の出現度数を並べたもの。度数分布は度数表、ヒストグラムなどで表わされる。

(12) ヒストグラム：度数分布を、各区間を底辺とし、出現度数に比例する面積をもつ柱(長方形)を並べた図で表わしたものの。例えば、日本人全体の体重のヒストグラム作ると、正規分布形になる。

(13) 正規分布：下図に示したように左右対称で、確率密度関数  $f(x)$  をもつ分布。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (-\infty < x < \infty)$$

$\pi$ ;円周率、 $e$ ;自然対数の底、 $\sigma$ ;母標準偏差、 $\mu$ ;母平均





(14) 散布図：2変数  $x$ 、 $y$  を横軸と縦軸にそれぞれ目盛り、対応する測定値を打点して作られる図。

(15)  $F$  検定：2群が等しい分散であるかどうかを検定する方法で、2群とも正規分布に従う場合に適用する。2群の母分散は等しいという帰無仮説  $H_0$  を検定する。2群の各不偏分散  $V_A$ 、 $V_B$  ( $V_A > V_B$  ならば、大きい  $V_A$  を分子とする) の比  $F_0$  を求め、

$$F_0 = \frac{V_A}{V_B}$$

算出した  $F_0$  の値と  $F$  分布表から読み取った  $F(v_1, v_2; \alpha/2)$  の値を比べて  $F_0 > F(v_1, v_2; \alpha/2)$  であれば有意水準  $\alpha$  で  $H_0$  が棄却される。この場合の自由度  $v_1 = n_A - 1$ 、 $v_2 = n_B - 1$  である。 $F$  表を引くときの確率は、有意水準  $\alpha$  の1/2であることに注意する。

(16) Student の  $t$  検定：2群の平均値に差があるかないかを検定する方法で、2群がそれぞれ正規分布に従い、分散がほぼ等しいと仮定できる場合に適用する。2群の平均値には差がないという帰無仮説  $H_0$  を検定する。下式より  $t_0$  を算出し、

$$t_0 = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{\sqrt{\frac{S_A + S_B}{n_A + n_B - 2} \left( \frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B} \right)}}$$

算出した  $t_0$  の値と、Student の  $t$  分布表から読み取った  $t(\phi, \alpha)$  の値を比べて  $t_0 > t(\phi, \alpha)$  であれば、有意水準  $\alpha$  で  $H_0$  が棄却される。この場合の自由度  $\phi$  は  $\phi = n_A + n_B - 2$  である。

(17) Zスコア：データのバラツキを表す統計量である。

$$Z \text{ スコア} = (x - Q2) / 0.7413 (Q3 - Q1)$$

Zスコアの一般的な評価基準では、絶対値が2以下の場合は「満足」、2を越え3未満の場合は「疑わしい」、3以上の場合は「不満足」と判定する。

しかしZスコアは検査結果のバラツキを見る指標であり、3以上であっても、それだけで精度が確保できなかつたと判断することはできない。

(18) 四分位数

N個のデータを小さい順に並べた時に[  $\{ i \times (N - 1) / 4 \} + 1$  ]番目のデータを第 i 四分位数と呼ぶ。

第2四分位数(Q2)は中央値であり、第3四分位数(Q3) - 第1四分位数(Q1)は四分位数範囲と呼ばれ分布のバラツキの代表値である。

## 千葉県水道水質管理連絡協議会会則

### 第1章 総則

(名称)

第1条 この協議会は、千葉県水道水質管理連絡協議会（以下「協議会」）という。

(目的・事業)

第2条 この協議会は、千葉県水道水質管理計画の円滑な実施に資するため、水質検査、水質監視に係る諸問題についての情報交換を行うとともに、必要に応じて検討を行う。

(組織)

第3条 この協議会は、別表1に掲げる関係行政機関、水道事業者、及び用水供給事業者(以下「水道事業者等」)及び地方公共団体の水質検査機関の担当課長等をもって組織する。

### 第2章 役員

(役員)

第4条 協議会の会長は、千葉県総合企画部水政課長とする。

2 会長は、この協議会を代表して会務を総括する。

### 第3章 会議

(会議)

第5条 この協議会の通常会議は、毎年1回開催する。

2 会長が必要と認めたときには、臨時会議を開催することができる。

3 会議は、会長が招集する。

4 会議の議長は、会長が務める。

### 第4章 幹事会

(幹事会)

第6条 協議会の円滑な運営を図るために幹事会を置く。

2 幹事会は、別表2に掲げる機関の職員のうち会長が指名する者をもって組織する。

3 幹事会の幹事長は、会長が指名する。

4 幹事会は、会長が招集する。

### 第5章 委員会

(委員会)

第7条 協議会の会長は、必要に応じて委員会を置くことができる。

2 委員会には、会長が指名する委員長を置く。

3 委員会に属する委員は、会長が指名する。

4 委員長は、委員会の事務を総括し、委員会における会議の内容及び結果等について協議会に報告するものとする。

5 前4項に定めるもののほか、委員会の運営について必要な事項は委員長が会長に諮って定める。

### 第6章 事務局

(事務局)

第8条 協議会の事務を処理するため、事務局を置く。

2 事務局は、千葉県総合企画部水政課に置く。

### 第7章 その他

(委任)

第9条 この会則に定めのないもので必要な事項は、会長が別に定める。

## 附則

1. この会則は、平成 6 年 3 月 8 日から施行する。
2. この会則は、平成 7 年 3 月 28 日から施行する。
3. この会則は、平成 12 年 4 月 1 日から施行する。
4. この会則は、平成 16 年 4 月 1 日から施行する。
5. この会則は、平成 18 年 4 月 1 日から施行する。
6. この会則は、平成 21 年 4 月 1 日から施行する。
7. この会則は、平成 23 年 1 月 24 日から施行する。
8. この会則は、平成 24 年 1 月 24 日から施行する。
9. この会則は、平成 24 年 4 月 2 日から施行する。

## 別表 1

## 協議会名簿

行 政 機 関			
千葉県 総合企画部水政課長			
千葉県 健康福祉部業務課長			
千葉市 保健福祉局健康部生活衛生課長			
船橋市 保健所衛生指導課長			
柏市 保健所生活衛生課長			
水 道 事 業 者 等			
九十九里地域水道企業団	浄水課長	富里市水道課	水道課長
北千葉広域水道企業団	技術部副技監	印西市水道部	水道課長
東総広域水道企業団	浄水課長	長門川水道企業団	水道課長
君津広域水道企業団	工務課長	白井市環境建設部	上下水道課長
印旛郡市広域市町村圏事務組合	工務課長	香取市上下水道部	水道工務課長
南房総広域水道企業団	浄水課長	多古町生活環境課	生活環境課長
千葉県水道局	技術部浄水課長	神崎町まちづくり課	水道担当主幹
千葉市水道局	水道事業事務所長	銚子市水道課	水道課長
市原市水道部	新井浄水場長	東庄町まちづくり課	まちづくり課長
松戸市水道部	工務課長	旭市水道課	水道課長
習志野市企業局	供給課長	八匝水道企業団	事務局長
野田市水道部	工務課長	山武郡市広域水道企業団	東金配水場長
柏市水道部	浄水課長	長生郡市広域市町村圏組合	施設課長
流山市水道局	工務課長	山武市水道課	水道課長
八千代市上下水道局	維持管理課長	勝浦市水道課	水道課長
我孫子市水道局	工務課長	大多喜町環境水道課	環境水道課長
木更津市水道部	工務課長	御宿町建設環境課	建設環境課長
君津市水道部	工務課長	いすみ市水道課	水道課長
富津市水道部	工務課長	鴨川市水道局	水道局長
袖ヶ浦市水道局	次長	南房総市水道部	水道課長
成田市水道部	工務課長	鋸南町水道課	水道課長
佐倉市水道部	施設課長	三芳水道企業団	事務局長
四街道市水道事業センター	工務課長	鹿野山水道株式会社	常務取締役
酒々井町上下水道課	上下水道課長	芝山町総務課企画政策係	総務課企画政策担当課長
八街市水道課	水道課長		
検 査 機 関			
千葉県衛生研究所	生活環境研究室長	千葉市環境保健研究所	健康科学課長

## 別表 2

### 幹事会名簿

千葉県総合企画部水政課
千葉県健康福祉部薬務課
九十九里地域水道企業団
北千葉広域水道企業団
東総広域水道企業団
君津広域水道企業団
印旛郡市広域市町村圏事務組合
南房総広域水道企業団
香取市上下水道部
千葉県水道局技術部浄水課
千葉市水道局
市原市水道部

## 水 質 検 査 精 度 管 理 委 員 会 運 営 規 程

### (設置)

第 1 条 水道水の水質基準に関する水質検査の円滑な実施及び水質検査精度の向上を図るため、千葉県水道水質管理連絡協議会会則第 7 条第 1 項の規定により、水質検査精度管理委員会を設置する。

### (組織)

第 2 条 水質検査精度管理委員会（以下「委員会」という。）は、委員長及び委員をもって組織する。

2 委員長は、薬務課長の職にある者をもって充てる。

3 委員は、別表に掲げる職にある者をもって充てる。

### (業務)

第 3 条 委員会は、次に掲げる業務を行う。

(1) 水質検査の精度管理に関すること。

(2) 水質検査技術の向上に関すること。

(3) 水質検査の推進に係る会員相互の情報交換に関すること。

(4) その他業務の実施に必要な事項に関すること。

### (会議)

第 4 条 委員会の会議は、必要に応じて委員長が招集する。

2 会議の議長は委員長とする。

### (事務局)

第 5 条 委員会の事務を処理するため、健康福祉部薬務課に事務局を置く。

### (雑則)

第 6 条 委員会の運営その他この規程の施行について必要な事項は、委員長が別に定める。

### 附則

この規程は、平成 7 年 7 月 3 1 日から施行する。

### 附則

この規程は、平成 1 2 年 4 月 1 日から施行する。

### 附則

この規程は、平成 1 5 年 4 月 1 日から施行する。

### 附則

この規程は、平成 2 0 年 4 月 1 日から施行する。

<別 表>

委員長	千葉県健康福祉部薬務課	課長
委員	千葉県総合企画部水政課	水道事業室副主幹
委員	千葉県衛生研究所	生活環境研究室長
委員	千葉県水道局技術部浄水課	水質管理室副主幹
委員	千葉県水道局水質センター	調査課長
委員	北千葉広域水道企業団	技術部水質管理室主査
委員	君津広域水道企業団	浄水課センター長
委員	東総広域水道企業団	浄水課水質係長
委員	九十九里地域水道企業団	浄水課水質検査室長
委員	南房総広域水道企業団	浄水課水質班主査
委員	千葉市環境保健研究所	健康科学課長
委員	(財)千葉県薬剤師会検査センター	技術検査部長

千葉県水道水質管理連絡協議会会則第7条第2項に基づき委員長、同条第3項に基づき委員が会長から指名を受けています。



## 平成25年度水質検査精度管理委員名簿

委員所属及び職名	氏名	所属住所	電話番号
健康福祉部薬務課長	能重 芳雄	千葉市中央区市場町1-1	043-223-2623
総合企画部水政課 水道事業室副主幹	坪倉 隆	千葉市中央区市場町1-1	043-223-2629
衛生研究所 生活環境研究室長	岸田 一則	千葉市中央区仁戸名町666-2	043-266-7983
千葉県水道局技術部浄水課 水質管理室副主幹	塩田 実	千葉市花見川区幕張町 5-417-24	043-211-8673
千葉県水道局水質センター 調査課長	石井 喜成	千葉市美浜区若葉3-1-7	043-296-8100
北千葉広域水道企業団 技術部水質管理室主査	木村 直広	流山市桐ヶ谷130	04-7158-8091
君津広域水道企業団 浄水課センター長	齊藤 弘	木更津市大寺346番地	0438-98-8841
東総広域水道企業団 浄水課水質係長	飯田 俊明	香取郡東庄町笹川ろ1	0478-86-3821
九十九里地域水道企業団 浄水課水質検査室長	川嶋 幸夫	東金市東岩崎2-3	0475-54-3492
南房総広域水道企業団 浄水課水質班主査	齋藤 直樹	夷隅郡大多喜町小谷松500	0470-82-5651
千葉市環境保健研究所 健康科学課長	都竹 豊茂	千葉市美浜区幸町1-3-9	043-238-9951
(一財)千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部長	粕谷 智浩	千葉市中央区中央港 1-12-11	043-242-5940

## 平成25年度参加機関

平成25年度第1回(鉛及びその化合物)

九十九里地域水道企業団
北千葉広域水道企業団
東総広域水道企業団
君津広域水道企業団
南房総広域水道企業団
千葉県水道局水質センター
柏市水道部浄水課
佐倉市水道部施設課
銚子市水道課
千葉市環境保健研究所
(一財) 千葉県薬剤師会検査センター
(株) 江東微生物研究所
中外テクノス(株)
(一財) 千葉県環境財団
(株) 上総環境調査センター
(株) ダイワ
ニッカウキスキー(株)
(株) ユーベック
環境管理センター
(一財) 茨城県薬剤師会検査センター
内藤環境管理(株)
(株) エヌ・イーサポート
平成理研(株)
(株) 科学技術開発センター
オーヤラックスクリンサービス(株)
いであ(株)
ユーロフィン日本環境(株)
東京テクニカル・サービス(株)
芝浦セムテック(株)
(株) ビー・エム・エル
アクアス(株)
(株) 保健科学東日本
(株) トータル環境システム
(株) 日本分析

34機関参加

平成25年度第2回(ホルムアルデヒド)

北千葉広域水道企業団
東総広域水道企業団
君津広域水道企業団
南房総広域水道企業団
千葉県水道局水質センター
千葉市環境保健研究所
(一財) 千葉県薬剤師会検査センター
(株) 江東微生物研究所
中外テクノス(株)
(一財) 千葉県環境財団
(株) 上総環境調査センター
(株) ダイワ
(株) ユーベック
(一財) 茨城県薬剤師会検査センター
内藤環境管理(株)
(株) エヌ・イーサポート
平成理研(株)
(株) 科学技術開発センター
オーヤラックスクリンサービス(株)
いであ(株)
ユーロフィン日本環境(株)
(株) ウエルシィ
東京テクニカル・サービス(株)
(株) ビー・エム・エル
アクアス(株)
(株) 保健科学東日本
(株) トータル環境システム
(株) 日本分析

28機関参加

## 水質検査精度管理実施の記録

実施年月日	事 項
平成 7 年 7 月 31 日	平成 7 年度水質検査精度管理委員会（松井宏之 委員長）
平成 7 年 10 月 30 日	塩素イオン（41 機関）及び色度（63 機関）の検査，薬務課担当：今吉佑子，木村威
平成 8 年 2 月 23 日	平成 7 年度結果報告 場所：県文書館 6F 多目的ホール，報告：日野隆信
平成 8 年 6 月 20 日	平成 8 年度第 1 回水質検査精度管理委員会（松井宏之 委員長）
平成 8 年 10 月 2 日	トリハロメタン類の検査（17 機関），薬務課担当：梶谷暁宏，木村 威
平成 9 年 1 月 20 日	塩素イオン（48 機関）及び色度（68 機関）の検査
平成 9 年 3 月 10 日	平成 8 年度第 2 回水質検査精度管理委員会（松井宏之 委員長）
平成 9 年 3 月 12 日	平成 8 年度結果報告 場所：県文書館多目的ホール，報告：日野隆信，中山和好
平成 9 年 9 月 9 日	平成 9 年度第 1 回水質検査精度管理委員会（松井宏之 委員長）
平成 9 年 10 月 21 日	濁度の検査（53 機関），薬務課担当：梶谷暁宏，田中修司
平成 9 年 12 月 10 日	トリハロメタン類の検査（16 機関）
平成 10 年 3 月 20 日	平成 9 年度第 2 回水質検査精度管理委員会（松井宏之 委員長）
平成 10 年 4 月 28 日	平成 10 年度第 1 回水質検査精度管理委員会（藤代良彦 委員長）
平成 10 年 5 月 8 日	平成 9 年度結果報告 場所：千葉市文化センター，報告：日野隆信，成富武治
平成 10 年 7 月 14 日	pH 値の検査（70 機関），薬務課担当：山野隆史，田中修司
平成 10 年 10 月 20 日	ヒ素の検査（17 機関）
平成 11 年 3 月 15 日	平成 10 年度第 2 回水質検査精度管理委員会（藤代良彦 委員長）
平成 11 年 4 月 27 日	平成 11 年度第 1 回水質検査精度管理委員会（小泉光正 委員長）
平成 11 年 5 月 11 日	平成 10 年度結果報告 場所：千葉市文化センター，説明：日野隆信，福嶋得忍
平成 11 年 7 月 13 日	有機物等（過マンガン酸カリウム消費量）の検査（47 機関），薬務課担当：山野隆史，渡辺俊雄
平成 11 年 10 月 26 日	ヒ素の検査（19 機関）
平成 12 年 3 月 24 日	平成 11 年度第 2 回水質検査精度管理委員会（小泉光正 委員長）
平成 12 年 5 月 9 日	平成 11 年度結果報告 場所：千葉市文化センター，説明：日野隆信，中西成子
平成 12 年 7 月 11 日	特別講演「ダイオキシンの分析について」千葉県水質保全研究所主席研究員 吉澤 正 有機物等（過マンガン酸カリウム消費量）の検査（43 機関），薬務課担当：木村 威，渡辺俊雄
平成 12 年 10 月 17 日	硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の検査（43 機関）
平成 13 年 3 月 16 日	平成 12 年度水質検査精度管理委員会（小泉光正 委員長）
平成 13 年 5 月 11 日	平成 12 年度結果報告 場所：千葉市文化センター，説明：日野隆信，中山和好 特別講演「計量検定等について」千葉県計量検定所課長 岡 和雄
平成 13 年 7 月 10 日	大腸菌群の検査（40 機関），薬務課担当：鶴澤俊雄，竹内博文
平成 13 年 10 月 17 日	硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の検査（40 機関）
平成 14 年 3 月 15 日	平成 13 年度水質検査精度管理委員会（小泉光正 委員長）
平成 14 年 5 月 10 日	平成 13 年度結果報告 場所：千葉市文化センター，説明：日野隆信，福嶋得忍 特別講演「クリプトスポリジウム汚染とその指標菌について」千葉県衛生研究所 小岩井憲司，福嶋得忍
平成 14 年 7 月 23 日	大腸菌群の検査（40 機関），薬務課担当：鶴澤俊雄，吉田智也

実施年月日	事 項
平成 14 年 10 月 29 日	鉛の検査 (20 機関)
平成 15 年 3 月 14 日	平成 14 年度水質検査精度管理委員会 (進藤 攻 委員長)
平成 15 年 5 月 9 日	平成 14 年度結果報告 場所：千葉市文化センター, 説明：日野隆信, 福嶋得忍 特別講演「千葉県の地下水について」千葉県環境研究センター 佐藤賢司
平成 15 年 7 月 29 日	塩素イオンの検査 (41 機関), 薬務課担当：船岡紀子, 元木裕二
平成 15 年 10 月 28 日	マンガンの検査 (24 機関)
平成 16 年 3 月 17 日	平成 15 年度水質検査精度管理委員会 (進藤 攻 委員長)
平成 16 年 5 月 7 日	平成 15 年度結果報告 場所：千葉県文書館, 説明：成富武治, 日野隆信 講演「水質検査機関の信頼性確保について ～水道法及び水道法施行規則の改正～」 薬務課主査 元木裕二
平成 16 年 7 月 27 日	濁度の検査 (28 機関), 薬務課担当：坂井恒充, 元木裕二
平成 16 年 11 月 9 日	マンガン及びその化合物の検査 (26 機関)
平成 17 年 3 月 11 日	平成 16 年度水質検査精度管理委員会 (西田幸廣 委員長)
平成 17 年 6 月 16 日	平成 16 年度結果報告 場所：千葉県庁 5 階会議室, 説明：福嶋得忍, 中山和好 研究発表 4 題：菅原能子, 渡鍋泰義, 日向 瞳, 小泉 薫
平成 17 年 7 月 26 日	濁度の検査 (30 機関), 薬務課担当：萩野良雄
平成 17 年 10 月 18 日	臭素酸の検査 (13 機関)
平成 18 年 2 月 13 日	平成 17 年度水質検査精度管理委員会 (西田幸廣 委員長)
平成 18 年 5 月 24 日	平成 17 年度結果報告 場所：県文書館多目的ホール, 説明：中西成子, 小高陽子 特別講演 (1) 「水質試験方法の国際規格との一体化」 長生健康福祉センター副センター長 日野隆信 特別講演 (2) 「北千葉広域水道企業団における ISO 17025 の取得について」 北千葉広域水道企業団技術部水質管理室検査班副主幹 北原陽一
平成 18 年 7 月 25 日	鉄及びその化合物の検査 (24 機関), 薬務課担当：原田利栄
平成 18 年 10 月 17 日	有機物 (全有機炭素の量) の検査 (21 機関)
平成 19 年 3 月 20 日	平成 18 年度水質検査精度管理委員会 (日下秀昭 委員長)
平成 19 年 5 月 18 日	平成 18 年度結果報告 場所：千葉市文化センター II・III・IV 会議室, 説明：相川建彦, 中西成子 特別講演「水系感染症と危機管理対策」 千葉県衛生研究所感染症疫学研究室 主席研究員 三瓶憲一
平成 19 年 7 月 24 日	アルミニウム及びその化合物の検査 (21 機関), 薬務課担当：原田利栄
平成 19 年 10 月 23 日	鉄及びその化合物の検査 (27 機関), 薬務課担当：元木裕二, 原田利栄
平成 20 年 3 月 21 日	平成 19 年度水質検査精度管理委員会 (日下秀昭 委員長)
平成 20 年 5 月 18 日	平成 19 年度結果報告 場所：千葉県文化会館聖賢堂 第 1 会議室, 説明：安齋響子, 相川建彦 特別講演「細菌検査における留意事項について」 千葉県衛生研究所細菌研究室室長 依田清江
平成 20 年 7 月 29 日	1,4-ジオキサンの検査 (25 機関), 薬務課担当：江沢健一
平成 20 年 10 月 21 日	鉄及びその化合物とアルミニウム及びその化合物の検査 (20 機関), 薬務課担当：江沢健一
平成 21 年 3 月 13 日	平成 20 年度水質検査精度管理委員会 (船岡紀子 委員長)

実施年月日	事 項
平成 21 年 5 月 22 日	平成 20 年度結果報告 場所：千葉県庁 5 階大会議室,説明：相川建彦, 中西成子 特別講演「最近の水道水質について」 厚生労働省健康局水道課水道水質管理室 清宮佳幸
平成 21 年 7 月 28 日	シアン化物イオン及び塩化シアンの検査 (26 機関), 薬務課担当：原田利栄
平成 21 年 10 月 20 日	塩素酸の検査 (25 機関), 薬務課担当：原田利栄
平成 22 年 2 月 4 日	平成 21 年度水質検査精度管理委員会 (船岡紀子 委員長)
平成 22 年 5 月 14 日	平成 21 年度結果報告 場所：千葉県庁 5 階大会議室,説明：相川建彦, 安齋馨子 特別講演「有機フッ素化合物 (PFOS, PFOA 等) の分析と環境実態について」 環境研究センター廃棄物・化学物質研究室 主席研究員 吉澤正
平成 22 年 7 月 13 日	色度の検査 (37 機関), 薬務課担当：中橋ひろみ
平成 22 年 10 月 19 日	カドミウム及びその化合物の検査 (28 機関), 薬務課担当：中橋ひろみ
平成 23 年 1 月 24 日	平成 22 年度水質検査精度管理委員会 (本多信行 委員長)
平成 23 年 5 月 26 日	平成 22 年度結果報告 場所：千葉県庁 5 階大会議室, 説明：富田隆弘, 照屋富夫 特別講演「水道水におけるクリプトスポリジウムとジアルジアの検査方法について」 衛生研究所 生活環境研究室 室長 岸田一則
平成 23 年 10 月 4 日	トリクロロエチレンの検査 (28 機関), 薬務課担当：松本由佳
平成 23 年 10 月 18 日	マンガン及びその化合物の検査 (35 機関), 薬務課担当：松本由佳
平成 24 年 1 月 24 日	平成 23 年度水質検査精度管理委員会 (本多信行 委員長)
平成 24 年 5 月 22 日	平成 23 年度結果報告 場所：千葉県庁 5 階大会議室, 説明：長谷川康行, 照屋富夫 特別講演「水質検査の信頼性確保に関する取組について」 厚生労働省健康局水道課水道水質管理室 小嶋隼
平成 24 年 7 月 10 日	有機物 (全有機炭素 (TOC) の量) (44 機関), 薬務課担当：松本由佳
平成 24 年 10 月 16 日	硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素 (42 機関), 薬務課担当：松本由佳
平成 25 年 1 月 23 日	平成 24 年度水質検査精度管理委員会 (能重芳雄 委員長)
平成 25 年 5 月 10 日	平成 24 年度結果報告 場所：千葉県庁 5 階大会議室, 説明：長谷川康行, 菌部真理奈 特別講演「水道水質検査方法の開発とその妥当性評価 - 農薬類を例に -」 国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部第三室長 小林憲弘
平成 25 年 7 月 2 日	鉛及びその化合物 (34 機関), 薬務課担当：長倉恭子
平成 25 年 10 月 16 日	ホルムアルデヒド (28 機関), 薬務課担当：長倉恭子
平成 26 年 1 月 27 日	平成 25 年度水質精度管理委員会 (能重芳雄 委員長)

平成 26 年 2 月  
千葉県健康福祉部薬務課  
千葉県千葉市中央区市場町 1 番 1 号  
電話 043-223-2618  
FAX 043-227-5393