

(別添)

平成 30 年度外部精度管理調査における 検査方法告示に基づく検査の実施状況について

1. はじめに

検査方法告示に基づいた検査の実施状況について確認した。

2. 実施状況の確認資料の整理方法等

各機関の精度管理報告書（電子ファイル及び紙媒体）の記入内容から当該機関の検査方法が検査方法告示から逸脱しているかどうかを判断して評価した。今年度、告示法逸脱を判断した項目は、平成 29 年度第 2 回の精度管理検討会で決定した以下の項目である。

<鉛及びその化合物>

- 【内標】物質違い（重度の逸脱）
- 【加熱処理】操作無し（重度の逸脱）
- 【測定波長・質量数】告示と不一致（重度の逸脱）
- 【検量線】濃度範囲超過（重度の逸脱）
- 【空試験】操作無し（重度の逸脱）

<クロロホルム及びブロモジクロロメタン>

- 【標準液】用時調製してない（重度の逸脱）
- 【塩析】操作無し（重度の逸脱）
- 【内標】物質違い（重度の逸脱）
- 【内標】質量数違い（重度の逸脱）
- 【測定質量数】告示と不一致（重度の逸脱）
- 【検量線】濃度範囲超過（重度の逸脱）
- 【空試験】操作無し（重度の逸脱）

3. 鉛及びその化合物における検査の実施状況

3. 1. 【内標】物質違い（重度の逸脱）

別表第 5 では内部標準物質としてイットリウムを用いることが規定されており、別表 6 では内部標準物質としてイットリウム、ベリリウム、コバルト、ガリウム、インジウム、タリウムのいずれかを用いることが規定されている。用いた内部標準物質について、各機関の報告書の回答を整理したところ、別表第 5 を用いて検査した機関（18 機関）全てが内部標準物質としてイットリウムを用いたと回答した。また、別表第 6 を用いて検査した機関（375 機関）のうち、イットリウムを用いた機関が 8 機関、ガリウムを用いた機関が 1 機関、インジウムを用いた機関が 9 機関、タリウムを用いた機関が 357 機関と、全て告示通りの内部標準物質を用いていた。残りの 18 機関は別表第 3 を用いて測定を行っていた（表 1 参照）。

表 1 内部標準物質の使用状況

検査方法	別表第 3	別表第 5	別表第 6				合計
	内部標準物質 使用せず	イットリウム	イットリウム	ガリウム	インジウム	タリウム	
機関数	18	18	8	1	9	357	411

3. 2. 【加熱処理】操作無し（重度の逸脱）

別表第 3、5、6 ではいずれも前処理において加熱処理をすることが規定されている。各機関の報告書の回答から加熱処理をしたことが確認出来なかった機関数を z スコア別・機関種別に整理した。衛生研究所等では逸脱機関はなく、登録検査機関では 3 機関が、水道事業者等では 1 機関が加熱処理をしたと回答しなかった（表 2 参照）。

表 2 【加熱処理】操作無し（重度の逸脱）

z スコア	検査機関数	逸脱機関数		
		登録水質検査機関	水道事業者等	衛生研究所等
$ z \leq 3$	398	3	0	0
$ z > 3$	13	0	1	0
合計	411	3	1	0

3. 3. 【測定波長・質量数】告示と不一致（重度の逸脱）

別表第 3 では対象物質の測定波長として 283.3 nm が規定され、別表第 5 では 220.353 nm が規定されている。別表第 6 では対象物質の質量数として 208 が規定されている。各機関の報告書を評価したところ、別表第 5 を用いて測定した 18 機関のうち 1 機関（登録検査機関、 $|z| > 3$ ）が告示に規定の測定波長と一致しておらず、それ以外の機関については測定に用いた波長・質量数は告示法と一致していた。

3. 4. 【検量線】濃度範囲超過（重度の逸脱）

検量線の濃度範囲の上限値が、告示法で規定されている 0.1 mg/L を超過しているどうかを評価した。全参加機関で検量線の上限値は 0.1 mg/L 以下であった。

3. 5. 【空試験】操作無し（重度の逸脱）

別表第 3、5、6 で規定されている空試験を実施していない機関があるかどうかを評価したところ、全機関が空試験を行ったと回答した。

4. クロロホルム及びプロモジクロロメタンにおける検査の実施状況

4. 1. 【標準液】用時調製してない（重度の逸脱）

別表第 14 及び 15 では標準液の用時調製を規定している。各機関の報告書を評価したところ、

登録検査機関で2機関($|Z| \leq 3$)が開封した標準液を保存したと回答した。登録検査機関以外で開封した標準液を保存したと回答した機関はなかった。

4. 2. 【塩析】操作無し（重度の逸脱）

別表第15では塩析が規定されている。別表第15を用いて測定を行った208機関のうち、1機関（登録検査機関、 $|z| \leq 3$ ）が塩析を行っておらず、それ以外の全機関は塩析を行ったと回答した。

4. 3. 【内標】物質違い（重度の逸脱）

別表第14及び15では内部標準物質としてフルオロベンゼンまたは4-ブロモフルオロベンゼンまたは1,4-ジオキサン- d_8 を用いることとなっている。今回は、276機関がフルオロベンゼンを用いて検査したと回答し、残りの135機関は4-ブロモフルオロベンゼンを用いたと回答した。1,4-ジオキサン- d_8 あるいはそれ以外の物質を用いたと回答した機関はなかった。

4. 4. 【内標】質量数違い（重度の逸脱）

別表第14及び15では内部標準物質としてフルオロベンゼンのフラグメントイオンは質量数96及び70が、4-ブロモフルオロベンゼンは95、174及び176が規定されている。フルオロベンゼンを内標として用いた276機関のうち275機関が96のフラグメントイオンを、1機関が70のフラグメントイオンを用いたと回答した。また4-ブロモフルオロベンゼンを内標として用いた135機関のうち56機関が95を、74機関が174を、5機関が176をフラグメントイオンとして用いたと回答した。規定されたもの以外のフラグメントイオンを用いたと回答した機関はなかった。

4. 5. 【測定質量数】告示と不一致（重度の逸脱）

別表第14及び15では、クロロホルム及びブロモジクロロメタンの測定フラグメントイオン数は83、85及び47が規定されている。別表第14を用いて測定を行った203機関のうち、199機関が83、残り4機関が85と回答した。別表第15を用いて測定を行った208機関のうち、204機関が83、残り4機関が85と回答した。47あるいは他の質量数を用いたと回答した機関はなかった。

4. 6. 【検量線】濃度範囲超過（重度の逸脱）

検量線の濃度範囲の上限値が、告示法で規定されている0.1 mg/Lを超過している機関はなかった。

4. 7. 【空試験】操作無し（重度の逸脱）

別表第14及び15で規定されている空試験を実施していない機関はなかった。

以上

(参考) クロロホルム及びブロモジクロロメタンの検査における検水の希釈について

揮発性有機化合物の分析において検水の希釈は、操作中の揮発により測定結果に影響を与える（希釈しない場合と比べて低い値となる）可能性があるため、有機物試料の分析における参加機関の検水の希釈の有無と、それに伴う測定結果の差異について考察した。クロロホルムおよびブロモジクロロメタンの分析時の検水の希釈倍率の分布を図1に示す。全参加機関（411機関）のうち、クロロホルムの分析では324機関（79%）が、ブロモジクロロメタンの分析では282機関（69%）が検水を希釈してから分析していた。また、希釈倍率は、1倍（希釈なし）を除くと、両項目とも5倍、10倍、2倍、2倍超5倍未満、5倍超10倍未満、10倍超の順に機関数が多かった。なお、10倍を超える希釈は、クロロホルムで20倍（2機関）と50倍（1機関）、ブロモジクロロメタンでは20倍（1機関）の希釈を行った機関があった。

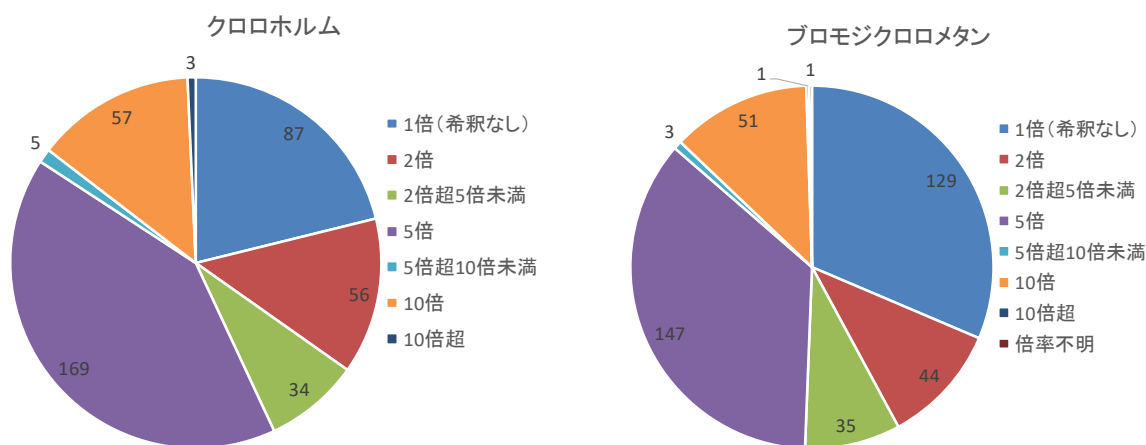


図1 検水の希釈倍率の分布

検水の希釈の有無による測定結果の差異について表1にまとめた。希釈の有無による中央値を比較した場合、ブロモジクロロメタンのロットBを除く他の3ロットの試料で、希釈を行った機関の方が、希釈を行わなかった機関と比べて中央値が0.3~1.1 µg/L低い結果となった。しかし、要改善機関への分類の基準となる「全体の中央値±20%の範囲外」の値を報告した機関の割合を比較した場合、クロロホルムのロットAとブロモジクロロメタンのロットAの試料では希釈を行った機関の方が上記の割合が高かったが、クロロホルムのロットBとブロモジクロロメタンのロットBの試料では反対に希釈を行わなかった機関の方が上記の割合が高く、希釈による影響は明確ではなかった。また、希釈の有無にかかわらず、全体の中央値-20%より低い値を報告した機関よりも、全体の中央値+20%より高い値を報告した機関の方がいずれの試料においても多かったことから、希釈による測定対象物質の揮発は、調査結果に大きな影響を与えるものではなかった。

表1 検水の希釈操作の有無による測定結果の比較

測定項目	クロロホルム				ブロモジクロロメタン			
	A		B		A		B	
ロット	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし
希釈操作	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし
機関数	165	41	159	46	152	54	130	75
希釈操作別の中央値(µg/L)	28.3	29.4	33.2	34.0	19.2	19.6	14.4	14.4
全体の中央値±20%の範囲外の機関数(割合)	9 (5.5%)	0 (0%)	11 (6.9%)	4 (8.7%)	9 (5.9%)	0 (0%)	7 (5.4%)	5 (6.7%)
全体の中央値+20%より高い値の機関数(割合)	6 (3.6%)	0 (0%)	7 (4.4%)	3 (6.5%)	6 (3.9%)	0 (0%)	4 (3.1%)	4 (5.3%)
全体の中央値-20%より低い値の機関数(割合)	3 (1.8%)	0 (0%)	4 (2.5%)	1 (2.2%)	3 (2.0%)	0 (0%)	3 (2.3%)	1 (1.3%)