

## (別添)

# 平成 29 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（以下、告示法）に基づく検査の実施状況について把握するとともに、告示法を逸脱した検査を行った機関の検査精度について確認した。

### 2. 実施状況の確認資料の整理方法等

各機関から提出された精度管理報告書（電子ファイルおよび書類）の記入内容から当該機関の検査方法が告示法にしたがっているかどうかを評価した。今回の調査において、告示法の逸脱を判断した項目は、精度管理検討会で決定した以下の項目である。

#### <フッ素及びその化合物>

- 標準液の用時調製
- 検水の濃度範囲
- 空試験

#### <ホルムアルデヒド>

- 標準液の用時調製
- 溶媒抽出の溶媒の種類
- 溶媒抽出の溶媒量
- 誘導体化の試薬の種類
- 誘導体化の試薬添加量
- 脱水操作
- 内標の種類
- 内部標準原液の濃度
- 内部標準液の濃度
- 内標の測定フラグメントイオン
- 内部標準液の用時調製
- 検査対象物のフラグメントイオン・測定波長
- 検水の濃度範囲
- 空試験

### 3. フッ素及びその化合物における検査の実施状況

#### 3. 1. 標準液の用時調製

標準液の用時調製をしておらず、さらに検量線の標準液を保存して繰り返し使用していた機関が、水道事業者に 1 機関存在した ( $|z| < 3$ )。当該機関の標準作業手順書 (SOP) を確認したところ、検査精度を確保するために告示法にしたがった検査方法に改める必要がある。

### 3. 2. 検水の濃度範囲

検査に用いる検量線の濃度範囲の上限値が、告示法で規定されている 5 mg/L を超えていないかどうかを評価したところ、5 mg/L を超える濃度範囲の検量線を作成している機関はなかった。

### 3. 3. 空試験

告示法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、全参加機関が空試験を行っており、さらに空試験の濃度が検量線の下限濃度を下回ることが確認できた。

### 4. ホルムアルデヒドにおける検査の実施状況

#### 4. 1. 標準液の用時調製

標準液の用時調製をしていない機関が、水道事業体に 1 機関存在した ( $|z| < 3$ )。

#### 4. 2. 溶媒抽出の溶媒の種類

別表第 19 では「内部標準添加ヘキサン」を用いて溶媒抽出することとなっているが、別表第 19 を用いて検査した 288 機関全てが抽出溶媒にヘキサンを用いていた。

#### 4. 3. 溶媒抽出の溶媒量

別表第 19 では溶媒抽出において内標添加ヘキサンを 5 mL 加えて振り混ぜることが規定されている。溶媒抽出時の溶媒量について各機関の報告書を確認したところ、4 機関が 5 mL 以外（報告書の回答では、添加量の多い順に 10、4、2、0.05 mL）の量を添加していた（表 1）。これらの機関の  $z$  スコアはいずれも  $|z| < 3$  であったが、告示法にしたがった検査を行う必要がある。

表 1 溶媒抽出の溶媒量が告示法と異なる機関数

$z$ スコア分布等	参加機関数	逸脱機関数			参加機関に対する 逸脱機関の割合 (%)
		登録水質検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	
$ z  < 3$	258	2	2	0	1.6
$ z  \geq 3$	18	0	0	0	0.0
棄却	12	0	0	0	0.0
合計	288	2	2	0	1.4

#### 4. 4. 誘導体化の試薬の種類

誘導体化試薬として、別表第 19 ではペンタフルオロベンジルヒドロキシリアミン (PFBOA) を、別表第 19 の 2 および 19 の 3 では 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) を用いることが規定されている。

今回の調査では別表第 19 を用いて検査した 288 機関全てが PFBOA を、別表第 19 の 2 あるいは

は 19 の 3 を用いて検査した 101 機関全てが DNPH を誘導体化試薬に用いて検査していた。

#### 4. 5. 誘導体化の試薬添加量

別表第 19 では誘導体化試薬として PFBOA 溶液 (1 g/L) を 3 mL、別表第 19 の 2 および 19 の 3 では DNPH 溶液 (1 g/L) を 0.5 mL 検水に添加することが規定されている。誘導体化試薬の添加量について各機関の報告書を確認したところ、別表第 19 を用いて検査した 288 機関のうち、286 機関が告示法で規定されている 3 mL を添加していたが、水道事業者 2 機関が 1 あるいは 1.2 mL と、告示よりも少ない添加量であった (いずれの機関も  $|z| \leq 3$ )。ただしこのうち 1 mL と回答した機関は PFBOA 溶液濃度が 3 g/L と告示法の濃度と異なっており、PFBOA の添加量としては告示法と一致した。

一方、別表第 19 の 2 あるいは 19 の 3 を用いて検査した 101 機関は全機関が DNPH 溶液 (1 g/L) を 0.5 mL 検水に添加していた。

#### 4. 6. 脱水操作

別表第 19 では、溶媒抽出後に無水硫酸ナトリウムを少量加えて脱水処理を行うことが規定されている。脱水操作を実施について、各機関の報告書を確認したところ、別表第 19 を用いて検査した 288 機関全てが脱水操作を行ったことが確認できた。

#### 4. 7. 内標の種類

別表第 19 では内部標準物質として 1-クロロデカン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、各機関の報告書を確認したところ、別表第 19 を用いて検査した 288 機関全てが内部標準物質として 1-クロロデカンを用いたことが確認できた。

#### 4. 8. 内部標準原液の濃度

別表第 19 では内部標準物質 1-クロロデカンの標準原液の濃度として 1000 mg/L が規定されている。内部標準原液の濃度について、各機関の報告書を整理したところ、別表第 19 を用いて検査した 288 機関全てが 1000 mg/L の内部標準原液 (自己調製または市販標準液) を使用したことが確認できた。

#### 4. 9. 内部標準液の濃度

別表第 19 では内部標準原液をヘキサンで 2000 倍希釈して 0.5 mg/L の内部標準添加ヘキサン溶液を調製することが規定されている。内部標準液の濃度が 0.5 mL 以外であった機関数を z スコア分布別・機関種別に整理した (表 2)。

逸脱機関のうち、最高濃度は 100 mg/L で、最低濃度は 0.1 mg/L であった。

表2 内部標準液の濃度が告示法と異なる機関数

Zスコア分布等	参加機関数	逸脱機関数			参加機関に対する 逸脱機関の割合 (%)
		登録水質検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	
$ Z  < 3$	258	4	1	1	2.3
$ Z  \geq 3$	18	0	2	0	11.1
棄却	12	0	0	0	0.0
合計	288	4	3	1	2.8

#### 4. 10. 内標の測定フラグメントイオン

別表第19では、内部標準物質である1-クロロデカンのGC/MSによる測定のフラグメントイオンとして91あるいは105が規定されている。測定した内標のフラグメントイオンについて、各機関の報告書を確認したところ、別表第19を用いて検査した288機関のうち285機関が91を、3機関が105を内部標準物質測定のフラグメントイオンとして用いたと回答しており、全ての機関が告示法で規定されているフラグメントイオンを検査に用いていることが確認できた。

#### 4. 11. 内部標準液の用時調製

別表第19では、内部標準添加ヘキサン溶液を用時調製することが規定されている。内部標準液の用時調製について各機関の報告書を確認したところ、別表第19を用いて検査した288機関のうち284機関は用時調製していたが、4機関は用時調製していないことが分かった（表3）。用時調製をしていない4機関のうち、3機関が「1ヶ月未満」（うち1機関は $|z| \geq 3$ ）、1機関が「半年未満」（ $|z| \geq 3$ ）であった。

表3 内部標準液の用時調製をしていない機関数

Zスコア分布等	参加機関数	逸脱機関数			参加機関に対する 逸脱機関の割合 (%)
		登録水質検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	
$ Z  < 3$	259	1	1	0	0.8
$ Z  \geq 3$	19	0	2	0	10.5
棄却	10	0	0	0	0.0
合計	288	1	3	0	1.4

#### 4. 12. 検査対象物のフラグメントイオン・測定波長

別表第19では、ホルムアルデヒドのGC/MSによる測定のフラグメントイオンとして161、181、195が規定されている。また、別表第19の2では、ホルムアルデヒドのHPLCによる測定波長として360 nm付近が規定されている。

別表第19を用いて検査した288機関のうち280機関が181を、8機関が195をホルムアルデヒ

ド測定のフラグメントイオンとして用いており、161 あるいは他のフラグメントイオンを用いた機関はなかった。

別表第 19 の 2 を用いて検査した 89 機関のうち、85 機関が 360 nm を、2 機関が 355 nm を、2 機関が 365 nm を測定波長として用いており、いずれも告示法で規定されている 360 nm 付近に該当した。

なお、別表第 19 の 3 においては、モニターイオンは例として記載されており、記載どおりのモニターイオンを用いることは規定されていないが、別表第 19 の 3 を用いて検査した 12 機関が用いたモニターイオンは 209>46 (5 機関)、209>151 (4 機関)、209>163 (3 機関) といずれも例に記載されているモニターイオンであった。

#### 4. 13. 検水の濃度範囲

別表第 19、別表第 19 の 2 および別表第 19 の 3 のいずれも、検水の濃度範囲の上限は 0.1 mg/L と規定されている。検量線の濃度範囲が、0.1 mg/L (100 $\mu$ g/L) を超過していないかどうかを確認したところ、0.1 mg/L を超えた検量線を作成した機関はなく、全ての機関が告示法で規定された検水の濃度範囲にしたがっていることが分かった。

#### 4. 14. 空試験

別表第 19、別表第 19 の 2 および別表第 19 の 3 のいずれにおいても規定されている空試験の実施状況について各機関の報告書を確認したところ、全ての機関が空試験を実施していることが確認できた。

以上