

平成23年度 水質検査精度管理結果

千葉県水道水質管理連絡協議会

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（トリクロロエチレン）	2
1	実施の概要	2
(1)	実施項目	2
(2)	参加機関	2
(3)	配付試料	2
(4)	実施期間	3
(5)	実施方法	3
(6)	評価基準	4
2	実施結果及び評価	4
(1)	報告データ数及び試験方法	4
(2)	実施結果	4
(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)	保存期間別報告値	8
(2)	測定方法別の各機関平均値	8
(3)	測定結果報告値の集計	9
(4)	試験担当者の経験年数	11
(5)	検量線範囲	12
(6)	試験上の留意点及び問題点	13
4	精度管理に関する意見	14
5	まとめ	16
6	資料	16
表6	トリクロロエチレン標準品	17
表7	使用した内部標準品	18
表8	希釈に使用した精製水及び希釈に使用した器具	19
表9	GC/MSの測定条件等	20
表10	GC/MS等の装置	21
表11	使用したカラム	23
	平成23年度第1回水質検査精度管理（再実施）実施要領	24

Ⅲ 第2回外部精度管理（マンガン及びその化合物）	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) 配付試料	3 0
(4) 実施期間	3 1
(5) 実施方法	3 1
(6) 評価基準	3 2
2 実施結果及び評価	3 2
(1) 報告データ数	3 2
(2) 実施結果	3 2
(3) 基本統計量及びヒストグラム	3 5
(4) 高濃度試料の評価	3 5
(5) 低濃度試料の評価	3 5
3 データ集計及び解析	3 6
(1) 試験方法	3 6
(2) 試験担当者の経験年数	3 7
(3) 検量線範囲	3 8
(4) 試験上の留意点、問題点及び試験操作のノウハウ等	3 9
4 精度管理に関する意見	4 0
5 まとめ	4 0
6 資料	4 1
表12 使用標準品	4 1
表13 使用標準品メーカー	4 1
表14 使用した精製水及び硝酸のグレード	4 2
表15 FLAA装置	4 3
表16 AAS装置	4 3
表17 ICP-AES装置	4 3
表18 ICP-MS装置	4 4
平成23年度第2回水質検査精度管理実施要領	4 5
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)	5 3
別表第3, 4, 5, 6 マンガン及びその化合物	
別表第14, 15 トリクロロエチレン	
付録2 水道水の水質基準	6 7
付録3 データ解析で用いた記号と用語	6 8

付録4	千葉県水道水質管理連絡協議会会則	7 3
付録5	水質検査精度管理委員会運営規程	7 7
付録6	平成23年度水質検査精度管理委員会委員名簿	7 9
付録7	平成23年度参加機関	8 0
付録8	水質検査精度管理実施の記録	8 1

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と規定されている。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23年3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10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23年度は、第1回目にトリクロロエチレンを、第2回目にマンガン及びその化合物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

トリクロロエチレン

(2) 参加機関

28 機関

なお、参加機関の内訳は、水道事業体 6 機関、登録検査機関 22 機関であった。当初 32 機関の参加申し込みがあったが、1 機関が直前にキャンセル、2 機関は配付後に辞退した。また、1 機関は試験開始が試料調製後 18 日目で、試料の安定性を確認した期間を超えたため除外し、28 機関で集計を行った。

(3) 配付試料

試料の調製濃度は 10 倍希釈時に低濃度 4 μ g/L、高濃度 10 μ g/L とし、平成 23 年 10 月 3 日に調製後、分注・梱包し冷蔵室 (4 $^{\circ}$ C) 保管した。なお、トリクロロエチレンは揮発しやすい性質をもつため配付容器に 1 本ずつ泡立てないように分注した。以下調製試料について示した。

ア 標準品及び試薬

トリクロロエチレン標準原液 1mg/mL (関東化学社製 LotNo.204U7211)

塩酸 原子吸光測定用 (関東化学社製 LotNo.302U1005)

イ 高濃度試料の調製

9 月 30 日に活栓付き 20L フッ素加工樹脂容器に 5L メスフラスコを用い、Milli-Q plus で製造した超純水を 20L 汲んでおき、冷蔵室 (4 $^{\circ}$ C) で保管した。

10 月 3 日に冷蔵室から出し、塩酸 20mL を加え、トリクロロエチレン標準原液 2mL を 2mL ホールピペットで注入し、スターラーを用いて 10 分間攪拌した。直ちに活栓から容器に泡立てないように満水にし、蓋を閉め、パラフィルムで密封した。(調製濃度 100 μ g/L)

ウ 低濃度試料の調製

9 月 30 日に活栓付き 20L フッ素加工樹脂容器に 5L メスフラスコを用い、Milli-Q plus で製造した超純水を 20L 汲んでおき、冷蔵室 (4 $^{\circ}$ C) で保管した。

10 月 3 日に冷蔵室から出し、塩酸 20mL を加え、トリクロロエチレン標準原液 0.8mL を 1mL マイクロシリンジで注入し、スターラーを用いて 10 分間攪拌した。直ちに活栓から容器に泡立てないように満水にし、蓋を閉め、パラフィルムで密封した。(調製濃度 40 μ g/L)

エ 配付用試料パッケージ及び配付方法

ラベルを貼り、緩衝材を入れて高濃度試料、低濃度試料各 1 本をパック詰めした。冷蔵室で保管し、翌日宅配業者に依頼した。6 機関は衛生研究所にて引き渡した。

オ 配付試料の容器間のバラツキと経時変化

容器間のバラツキを調べるために、配付試料調製日（10月3日）に作製した高濃度試料及び低濃度試料各46本のうち、1、12、23、35、46本目に分注した試料を抜き出し、正確に10倍希釈を行い、これを試料としてヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析計を用いて2回測定した。結果を表1に示した。変動係数は高濃度試料が3.6%、低濃度試料が5.5%となった。

表1 容器間のバラツキ

	容器別測定値(µg/L)					平均値 (µg/L)	標準偏差 (µg/L)	変動係数 (%)
	1本目	12本目	23本目	35本目	46本目			
高濃度 試料	8.30	8.34	8.70	8.34	9.00	8.54	0.37	3.6
低濃度 試料	3.47	3.09	3.19	3.39	3.08	3.24	0.18	5.5

注) 測定値は2回測定の平均値

次に、高濃度試料及び低濃度試料の中から無作為に4本抜き取り、4℃で保存し、配付試料調整後3日目、8日目、11日目、14日目に正確に10倍希釈した後、5回測定した。配付試料保存期間中の経時変化の測定結果を表2に示した。変動係数は高濃度試料が7.3%、低濃度試料が5.2%となった。

表2 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	8日目	11日目	14日目			
高濃度 試料	8.54	8.73	7.71	7.56	7.49	8.01	0.58	7.3
低濃度 試料	3.24	3.48	3.10	3.06	3.17	3.21	0.17	5.2

注) 測定値は5回測定の平均値

(4) 実施期間

試料発送年月日：平成23年10月4日（火）

提出書類の提出期限：平成23年10月14日（金）

(5) 実施方法

参加機関は「平成23年度第1回水質検査精度管理（再実施）実施要領」に基づき各機関のSOPにより検査し、その報告値については、各濃度とも統計処理のため有効数字3桁とした。検査結果を指定の検査結果報告書により、また関係書類を千葉県衛生研究所生活環境研究室まで報告することとした。

(6) 評価基準

各機関の平均値を用いて 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。以下の判定基準ア、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判定した。

ア 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

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

今回、参加機関数は 28 であったためデータ数は 28 となった。試験方法は告示法の別表第 14 「パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法」(以下「P&T-GC/MS 法」という。) で実施した機関は 12 機関、告示法の別表第 15 「ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法」(以下「HS-GC/MS 法」という。) で実施した機関が 16 機関であった。

(2) 実施結果

全参加機関 28 機関からの報告値を高濃度試料の各機関の平均値の昇順(小→大)で No.1 ~28 までの昇順番号を付け、これ以降この昇順番号を機関番号としてデータ集計した。表 3-1 及び表 3-2 に各機関の全報告値を示した。各機関の平均値を用いて Grubbs の棄却検定を行った結果、低濃度試料及び高濃度試料で棄却された機関はなかった。

表3-1 高濃度試料の結果一覧

機関 番号 ²⁾	試験 方法 ³⁾	高濃度試料 ¹⁾									
		5回測定の結果(μg/L)					平均値 (μg/L)	標準偏差 (μg/L)	変動係数 (%)	Zスコ ア ⁴⁾	誤差率 ⁴⁾ (%)
		1	2	3	4	5					
1	HS- GC/MS法	4.36	4.26	4.05	4.29	4.46	4.284	0.15176	3.5	-3.4	-44.4
2	HS- GC/MS法	6.00	6.02	5.98	5.92	5.69	5.922	0.13498	2.3	-1.8	-23.1
3	P&T- GC/MS法	6.23	5.96	6.06	6.05	6.06	6.072	0.09783	1.6	-1.6	-21.1
4	HS- GC/MS法	6.36	6.63	6.48	6.59	7.03	6.618	0.25312	3.8	-1.1	-14.1
5	P&T- GC/MS法	6.38	6.66	6.84	6.83	6.43	6.628	0.21649	3.3	-1.1	-13.9
6	HS- GC/MS法	6.72	6.75	6.59	6.73	6.59	6.676	0.07925	1.2	-1.0	-13.3
7	P&T- GC/MS法	6.96	6.87	6.80	6.72	6.38	6.746	0.22289	3.3	-0.9	-12.4
8	P&T- GC/MS法	7.04	6.98	6.92	6.94	6.90	6.956	0.05550	0.8	-0.7	-9.7
9	P&T- GC/MS法	6.84	8.09	7.25	6.54	6.50	7.044	0.65729	9.3	-0.6	-8.5
10	P&T- GC/MS法	7.42	7.46	7.37	7.13	6.66	7.208	0.33207	4.6	-0.5	-6.4
11	HS- GC/MS法	7.45	7.41	7.44	7.47	7.26	7.406	0.08444	1.1	-0.3	-3.8
12	P&T- GC/MS法	7.79	7.55	7.41	7.35	7.19	7.458	0.22610	3.0	-0.2	-3.1
13	HS- GC/MS法	7.42	7.37	7.76	7.63	7.63	7.562	0.16239	2.1	-0.1	-1.8
14	HS- GC/MS法	7.71	7.50	7.69	7.47	7.98	7.670	0.20433	2.7	0.0	-0.4
15	HS- GC/MS法	7.69	7.64	7.86	7.73	7.73	7.730	0.08155	1.1	0.0	0.4
16	P&T- GC/MS法	7.72	7.79	7.81	7.78	7.76	7.772	0.03421	0.4	0.1	0.9
17	P&T- GC/MS法	7.96	7.75	7.79	7.72	7.90	7.824	0.10213	1.3	0.1	1.6
18	P&T- GC/MS法	7.87	7.76	7.78	8.10	7.90	7.882	0.13535	1.7	0.2	2.4
19	HS- GC/MS法	8.01	8.06	7.92	7.98	8.00	7.994	0.05079	0.6	0.3	3.8
20	HS- GC/MS法	8.24	8.17	8.30	8.00	8.13	8.168	0.11432	1.4	0.5	6.1
21	HS- GC/MS法	8.38	8.28	8.22	8.23	8.22	8.266	0.06841	0.8	0.6	7.4
22	HS- GC/MS法	8.30	8.35	8.26	8.35	8.20	8.292	0.06380	0.8	0.6	7.7
23	P&T- GC/MS法	8.58	8.52	8.48	8.44	8.36	8.476	0.08295	1.0	0.8	10.1
24	HS- GC/MS法	8.75	8.60	8.60	8.50	8.50	8.590	0.10247	1.2	0.9	11.6
25	HS- GC/MS法	8.52	8.58	8.74	8.86	8.45	8.630	0.16733	1.9	0.9	12.1
26	P&T- GC/MS法	8.95	7.94	9.24	8.38	8.90	8.682	0.51780	6.0	1.0	12.8
27	HS- GC/MS法	9.32	9.36	9.35	9.26	9.42	9.342	0.05848	0.6	1.6	21.3
28	HS- GC/MS法	10.7	10.8	10.9	10.8	10.9	10.820	0.08367	0.8	3.1	40.5

注1) 設定濃度は10倍希釈時で高濃度試料が10μg/Lである。

注2) 各機関からの高濃度試料報告値を平均の小さい方から昇順に並べた昇順番号を機関番号とした

注3) 「ページ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法」を(P&T-GC/MS法)、
「ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法」を(HS-GC/MS法)とした。

注4) 誤差率は中央値(高濃度試料は7.700μg/L)からの誤差率で計算した。

表3-2 低濃度試料の結果一覧

機関 番号 ²⁾	試験 方法 ³⁾	低濃度試料 ¹⁾									
		5回測定の結果(μg/L)					平均値 (μg/L)	標準偏差 (μg/L)	変動係数 (%)	Zスコ ア ⁴⁾	誤差率 ⁴⁾ (%)
		1	2	3	4	5					
1	HS- GC/MS法	1.66	1.65	1.66	1.67	1.59	1.646	0.03209	1.9	-4.0	-45.5
2	HS- GC/MS法	2.31	2.24	2.19	2.11	2.10	2.190	0.08860	4.0	-2.4	-27.5
3	P&T- GC/MS法	2.54	2.48	2.45	2.48	2.34	2.458	0.07362	3.0	-1.6	-18.6
4	HS- GC/MS法	2.50	2.51	2.39	2.52	2.52	2.488	0.05541	2.2	-1.6	-17.6
5	P&T- GC/MS法	2.65	2.75	2.72	2.74	2.69	2.710	0.04062	1.5	-0.9	-10.2
6	HS- GC/MS法	2.81	2.71	2.71	2.73	2.70	2.732	0.04494	1.6	-0.8	-9.5
7	P&T- GC/MS法	2.81	2.86	2.80	2.78	2.67	2.784	0.07021	2.5	-0.7	-7.8
8	P&T- GC/MS法	2.97	3.00	3.00	2.92	2.80	2.938	0.08379	2.9	-0.2	-2.7
9	P&T- GC/MS法	2.57	2.49	2.49	2.43	2.47	2.490	0.05099	2.0	-1.6	-17.5
10	P&T- GC/MS法	3.14	3.11	3.00	2.93	2.86	3.008	0.11819	3.9	0.0	-0.4
11	HS- GC/MS法	2.90	2.85	2.83	2.84	2.89	2.862	0.03114	1.1	-0.5	-5.2
12	P&T- GC/MS法	3.07	2.77	2.98	2.98	2.90	2.940	0.11247	3.8	-0.2	-2.6
13	HS- GC/MS法	3.03	2.99	3.00	3.14	3.13	3.058	0.07190	2.4	0.1	1.3
14	HS- GC/MS法	2.94	3.07	2.98	3.01	3.15	3.030	0.08216	2.7	0.0	0.4
15	HS- GC/MS法	2.82	3.16	2.92	2.96	3.10	2.992	0.13755	4.6	-0.1	-0.9
16	P&T- GC/MS法	3.23	3.22	3.20	3.21	3.27	3.226	0.02702	0.8	0.6	6.9
17	P&T- GC/MS法	3.15	3.12	3.07	3.08	3.12	3.108	0.03271	1.1	0.3	2.9
18	P&T- GC/MS法	3.22	3.18	3.18	3.14	3.14	3.172	0.03347	1.1	0.4	5.1
19	HS- GC/MS法	2.97	3.05	2.97	3.07	2.96	3.004	0.05177	1.7	0.0	-0.5
20	HS- GC/MS法	3.38	3.43	3.40	3.45	3.47	3.426	0.03647	1.1	1.2	13.5
21	HS- GC/MS法	3.11	3.12	3.09	3.11	3.11	3.108	0.01095	0.4	0.3	2.9
22	HS- GC/MS法	3.21	3.37	3.39	3.50	3.54	3.402	0.12911	3.8	1.1	12.7
23	P&T- GC/MS法	3.28	3.32	3.24	3.34	3.25	3.286	0.04336	1.3	0.8	8.8
24	HS- GC/MS法	3.21	3.28	3.24	3.25	3.23	3.242	0.02588	0.8	0.7	7.4
25	HS- GC/MS法	3.26	3.40	3.36	3.43	3.31	3.352	0.06834	2.0	1.0	11.0
26	P&T- GC/MS法	3.09	3.01	3.18	3.24	3.15	3.134	0.08792	2.8	0.3	3.8
27	HS- GC/MS法	3.43	3.43	3.51	3.39	3.43	3.438	0.04382	1.3	1.2	13.9
28	HS- GC/MS法	4.31	4.32	4.33	4.21	4.24	4.282	0.05357	1.3	3.7	41.8

注1) 設定濃度は10倍希釈時で低濃度試料が4μg/Lである。

注2) 各機関からの高濃度試料報告値を平均の小さい方から昇順に並べた昇順番号を機関番号とした。

注3) 「ページ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法」を(P&T-GC/MS法)、
「ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法」を(HS-GC/MS法)とした。

注4) 誤差率は中央値(低濃度試料は3.019μg/L)からの誤差率で計算した。

(3) 基本統計量及びヒストグラム

基本統計量を表 4、各機関の平均値のヒストグラムを図 1-1 及び図 1-2 に示した。

表 4 基本統計量

	高濃度試料	低濃度試料
データ数	28	28
最大値	10.820	4.282
第3四分位	8.273	3.230
中央値	7.700	3.019
第1四分位	6.904	2.771
最小値	4.284	1.646
標準偏差	1.210	0.475
平均値	7.597	2.982

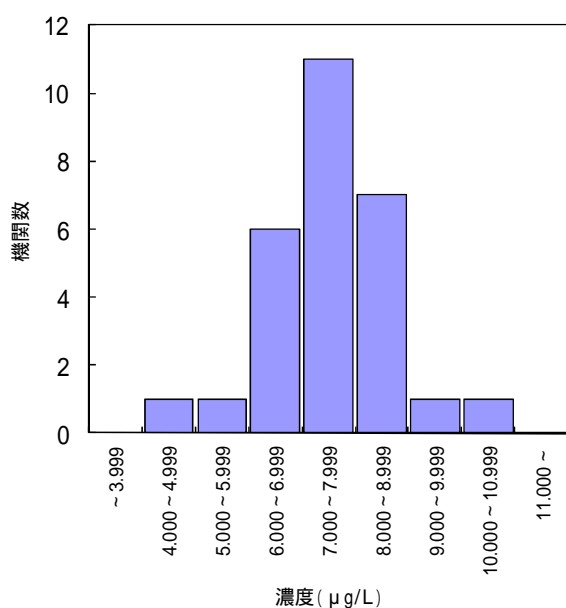


図 1-1 高濃度試料のヒストグラム

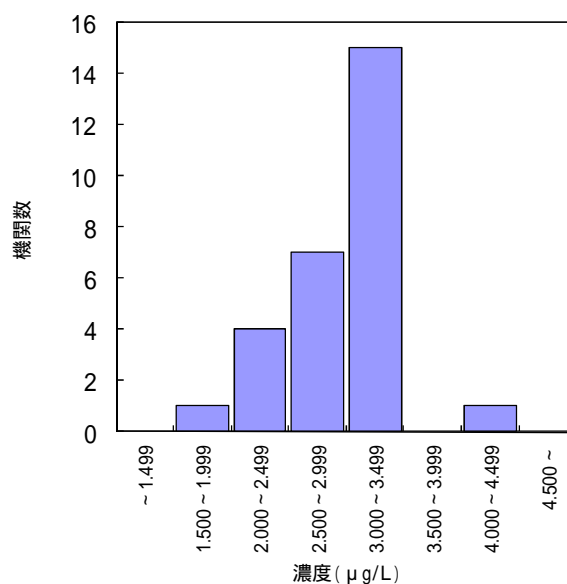


図 1-2 低濃度試料のヒストグラム

(4) 評価

「Z スコアの絶対値が 3 以上かつ誤差率が±20%を超えた」機関が高濃度試料で 2 機関（機関番号 1 と機関番号 28）、低濃度試料で 2 機関（機関番号 1 と機関番号 28）あった。原因として、提出書類から判断すると、両機関とも検量線作成時の内部標準の面積値と試料測定時の内部標準の面積値の差が大きいことが考えられた。

「報告値の変動係数が 20%を超えた」機関は高濃度試料、低濃度試料ともなかった。

3 データ集計及び解析

(1) 保存期間別報告値

保存期間別報告値を図 2-1 及び図 2-2 に示した。平成 24 年厚生労働省告示第 66 号（平成 24 年 2 月 28 日公布）により、トリクロロエチレンの試験は「24 時間以内に実施」とされている。今回の外部精度管理では、調製日から 2 日目までに試料が到着することから、調製日から 3 日以内を「24 時間以内」と取り扱うこととした。22 機関が調製日から 3 日以内に実施しており、4 日目以降に実施していた機関は 6 機関であった。

3 日目以内に行った機関群の平均値と 4 日目以降に行った機関群の平均値に差が認められるかについて t 検定を行ったところ、高濃度、低濃度とも、危険率 5% で有意差は認められなかった。

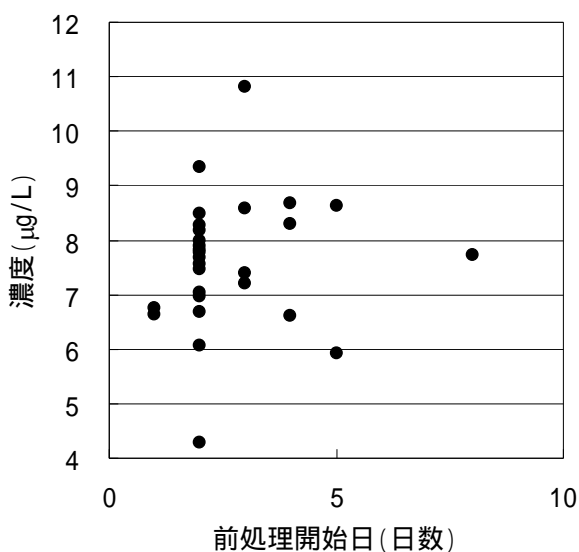


図 2-1 保存期間別報告値（高濃度試料）

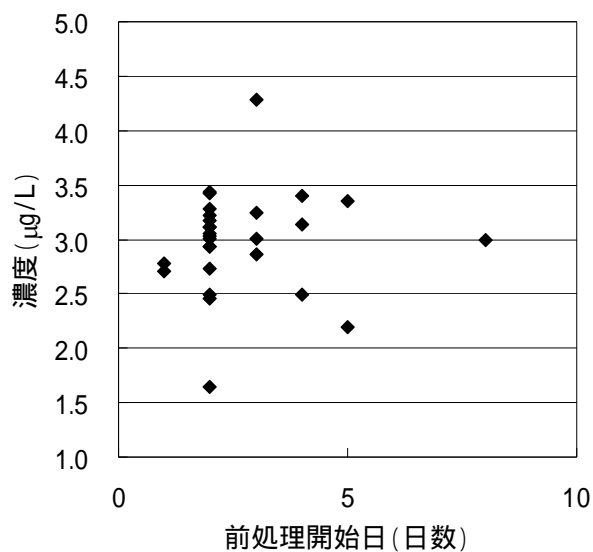


図 2-2 保存期間別報告値（低濃度試料）

(2) 測定方法別の各機関平均値

全参加機関 28 機関の測定方法別各機関平均値のヒストグラムを図 3-1～図 3-4 に示した。測定方法の違いによる各機関平均値に差が認められるかについて t 検定を行ったところ、高濃度試料、低濃度試料ともに危険率 5% で有意差が認められなかった。

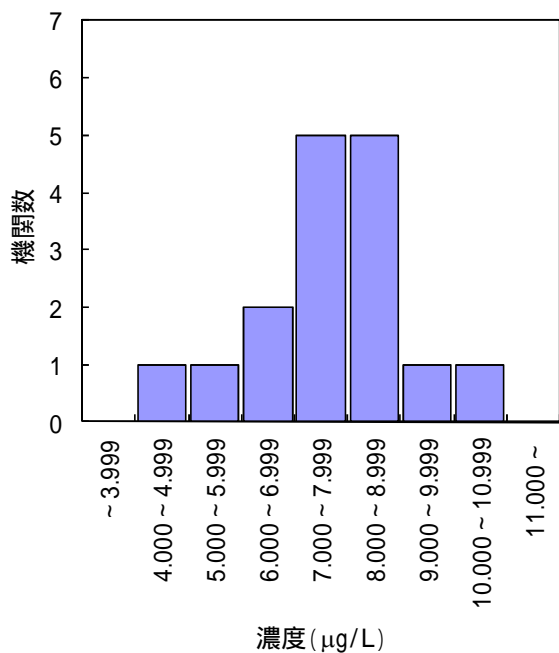


図 3-1 各機関平均値のヒストグラム
(HS-GC/MS 法・高濃度試料)

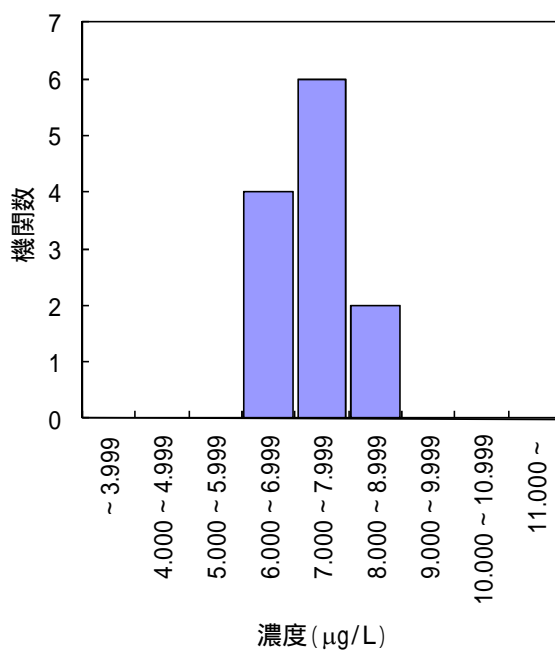


図 3-2 各機関平均値のヒストグラム
(P&T-GC/MS 法・高濃度試料)

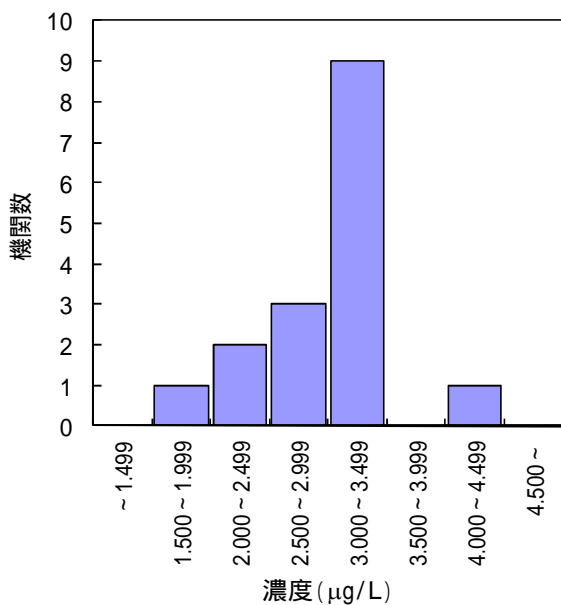


図 3-3 各機関平均値のヒストグラム
(HS-GC/MS 法・低濃度試料)

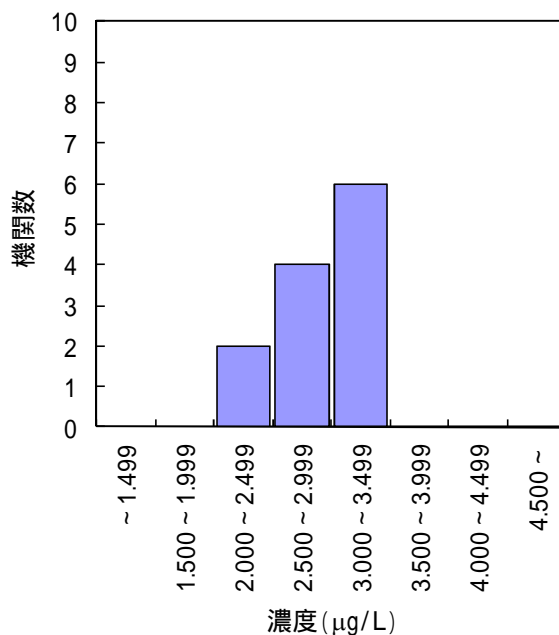


図 3-4 各機関平均値のヒストグラム
(P&T-GC/MS 法・低濃度試料)

(3) 測定結果報告値の集計

各機関の報告値を高濃度試料、低濃度試料別に図 4-1、図 4-2 に示した。点は各機関の平均値、上下の線は機関報告値の範囲（最大値と最小値の範囲）を示している。各機関の変動係数は高濃度試料が 10%以下、低濃度試料は 5%以下となり良好であった。

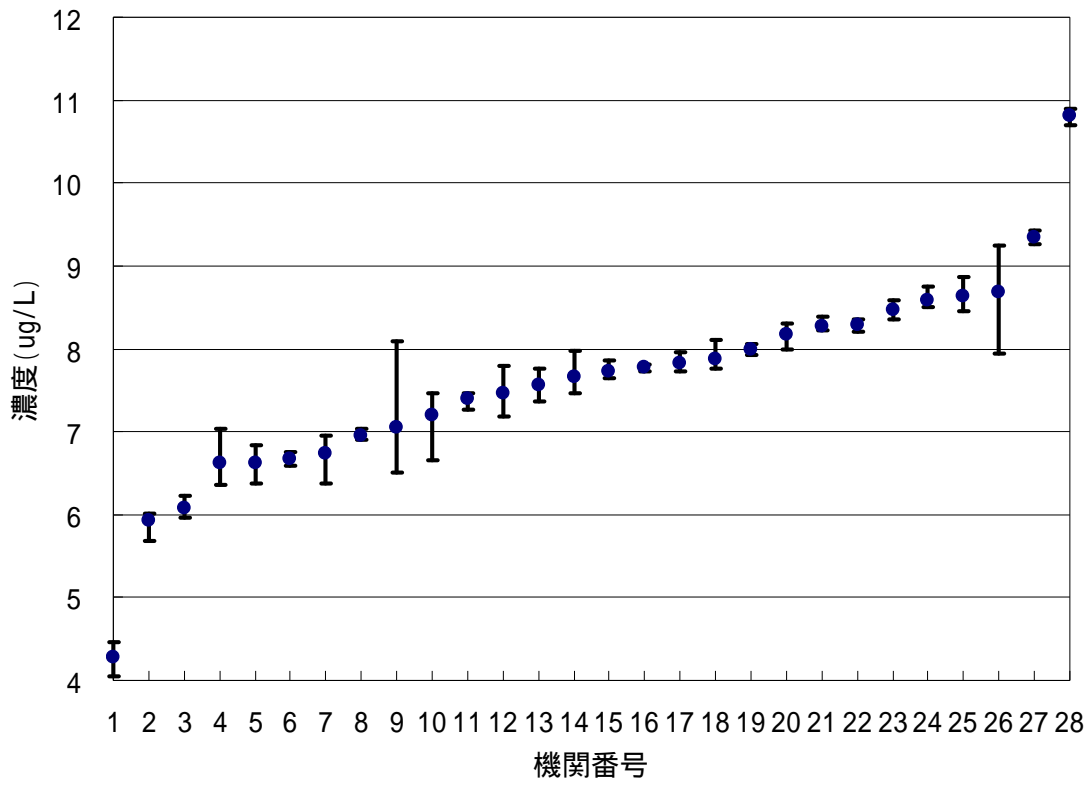


図 4-1 高濃度試料の報告値

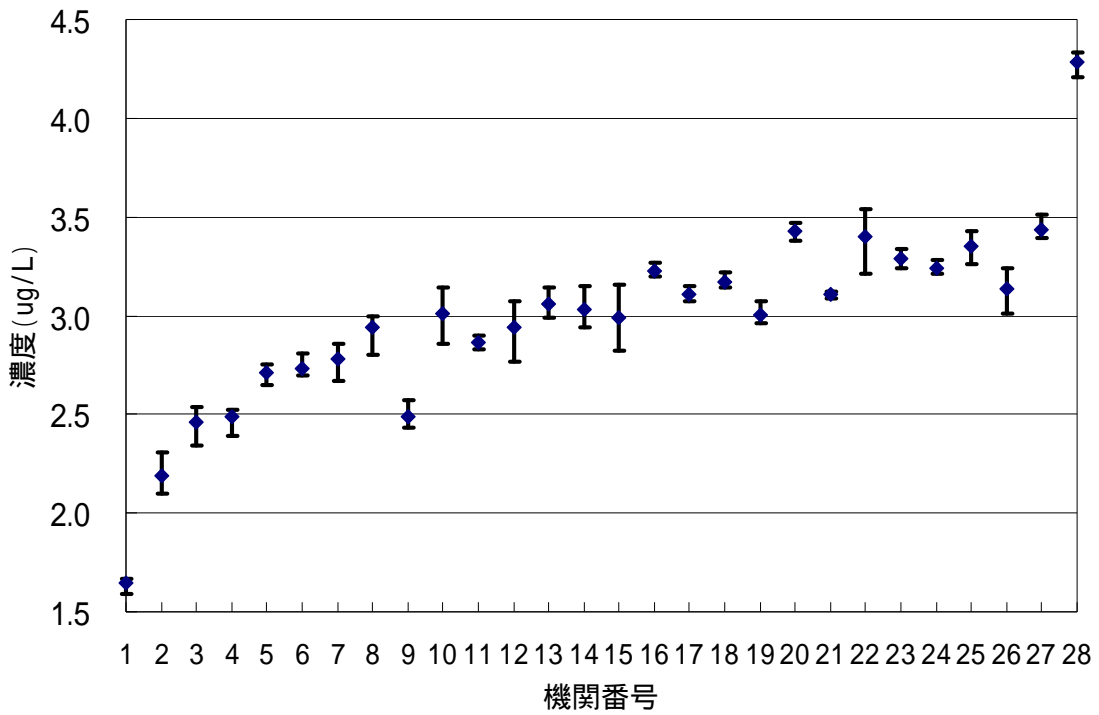


図 4-2 低濃度試料の報告値

(4) 試験担当者の経験年数

表 5-1 に試験担当者の経験年数を試験法別にまとめた。経験年数別各群の基本統計量を表 5-2、表 5-3 に示した。高濃度試料、低濃度試料ともに 3 年未満と 3 年以上で分散に差を認めたため、3 年未満と 3 年以上の 2 つ群に分け F 検定及び t 検定を行ったところ、高濃度試料、低濃度試料ともに F 検定で 5% の危険率で有意差が認められたが、t 検定は 5% の危険率で有意差は認められなかった。

表 5-1 試験方法別経験年数

	合計	HS-GC/MS	P&T-GC/MS
1 年未満	4	2	2
1 年以上 3 年未満	7	5	2
3 年以上 5 年未満	9	4	5
5 年以上 10 年未満	4	3	1
10 年以上	4	2	2
合計	28	16	12

表 5-2 高濃度試料における経験年数別の基本統計量

	データ数	平均 ($\mu\text{g/L}$)	分散 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)
1 年未満	4	7.117	1.758	1.326	18.6
1 年以上～3 年未満	7	7.737	4.516	2.125	27.5
3 年以上～5 年未満	9	7.619	0.240	0.490	6.4
5 年以上～10 年未満	4	7.546	0.687	0.829	11.0
10 年以上	4	7.834	0.628	0.792	10.1

表 5-3 低濃度試料における経験年数別の基本統計量

	データ数	平均 ($\mu\text{g/L}$)	分散 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)
1 年未満	4	2.766	0.273	0.522	18.9
1 年以上～3 年未満	7	2.979	0.682	0.826	27.7
3 年以上～5 年未満	9	3.015	0.071	0.266	8.8
5 年以上～10 年未満	4	3.031	0.064	0.254	8.4
10 年以上	4	3.084	0.058	0.241	7.8

(5) 検量線範囲

0 点を除く検量線の範囲を図 5 に示した。●が検量線の濃度を表している。▲は高濃度試料の平均値、■は低濃度試料の平均値を参考としてプロットしてある。

全ての機関が検量線範囲内で定量していた。機関番号 21 は高濃度試料が検量線範囲を超えていたため、さらに 5 倍希釈して定量していた。機関番号 9 は低濃度試料 1~5 $\mu\text{g/L}$ 、高濃度試料 2~10 $\mu\text{g/L}$ と 2 種類の検量線で定量していたが、その他の施設は全て 1 つの検量線で定量していた。

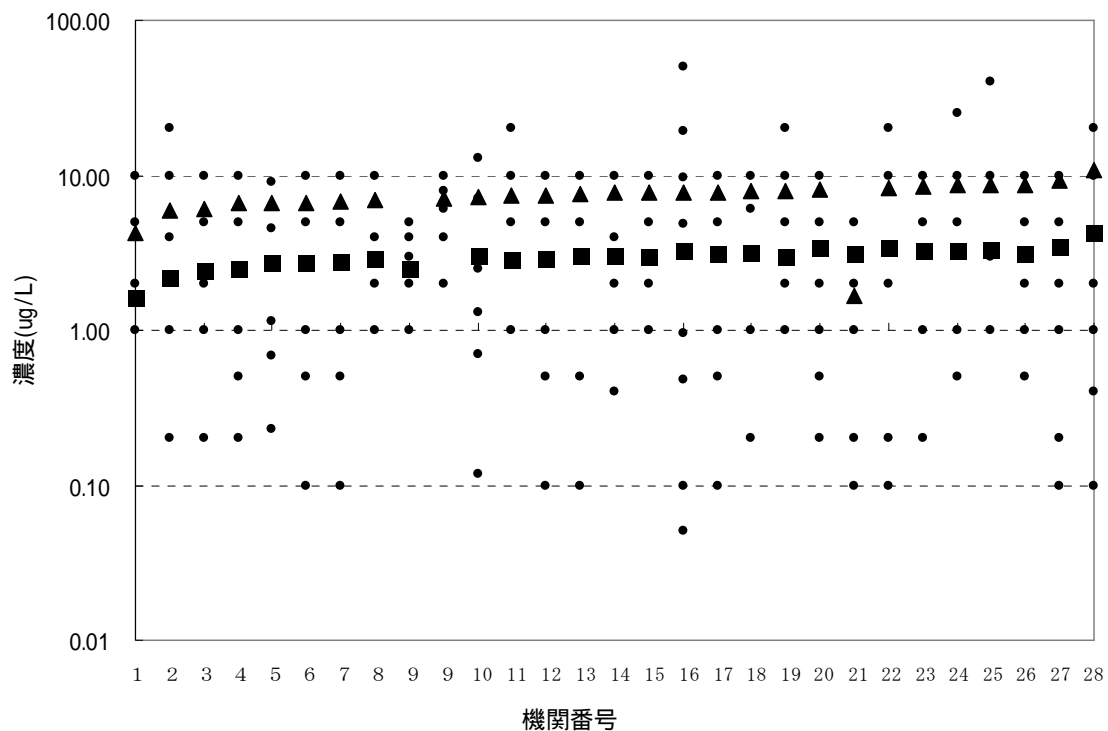


図 5 検量線濃度範囲と報告値

(6) 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ただきたい。

機関 番号	内 容
2	試料到着後は分析開始まで 4℃の冷蔵庫にて保管した。 分析器具(ホールピペット、メスフラスコ等)はメタノールにて 5 回洗浄を行い、窒素にて乾燥させてから使用した。 希釈操作を行う際、目的成分の揮散が無いよう静かに混和する事を心がけた。 バイアルに分取した後は、速やかにキャップをしめて密封した。その際、リークが無いよう固くしまっていることを確認した。
4	検量線作成用の標準試料調整にあたっては、迅速に標準試料を注入し、攪拌は泡立てないようにしている。
9	コンタミしないように試験用の器具は十分に洗浄後使用しました。また、操作においてミスがないように第三者にも確認してもらい試験に望みました。
11	自家作製の超純水では、ブランクが出ることもある。
14	試料、調整液、標準液等の調整温度(水中で 20℃) 試料 10 倍希釈時、泡立てないように十分注意した。 (メスフラスコで調製を行うと、試料をバイアルに分取する際にブクブクと泡立ってしまう為、40ml バイアル瓶に 36ml 希釈水を入れておき、4ml 試料を入れて希釈を行った) 測定終了後のサンプルの破棄方法は、産業廃棄物として処理した。
17	希釈操作がかなり重要なファクターになると思われる。その操作次第で分析値が低くなる可能性があるのでかなり注意して行う必要がある。
21	問題点は特にありません。 試験操作上では、希釈操作等機器測定を開始するまでの試料準備を速やかに行うこと、試料を泡立てない事に留意しました。
26	揮発性有機化合物なので、用いる溶媒はあらかじめすべてよく冷却したものを使用した。揮発損失を念頭にすべて手早く行った。
27	メスフラスコを用いて試料の希釈を行う際、容器内にヘッドスペースが生じ試料中のトリクロロエチレンが揮発し濃度が減衰する恐れがあったため、可能な限り速やかに、かつ試料液を泡立てることが無いように希釈、攪拌を行いました。
28	試料受領後、すみやかに分析にとりかかる。 各分析操作を手早く行なう。

4 精度管理に関する意見

今回の精度管理に対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
4	検査試料の希釈は、希釈操作による誤差を誘発し、本来の分析誤差をみるには好ましくないのではないかと。特に低濃度試料については、希釈操作はいららないと思われる。	<ul style="list-style-type: none"> 希釈操作を含めた一連の測定操作による評価を実施しています。また、誤差の原因を考察するために SOP や生データ、作業記録等の提出書類も確認しています。 今後、実施項目の特性及び調製試料の安定性・均一性を踏まえ、精度管理における希釈操作の必要性を検討します。
5	報告書の前処理の欄ですが、パージトラップ法とヘッドスペース法が一緒になっていて何を記載すればいいのかわからない部分がありました。記載欄に”ヘッドスペース法のみ”などの注意書きを設けていただくと分かりやすいかと思いました。	<ul style="list-style-type: none"> 結果報告書は、今後記入例の作成を検討します。
7	配布試料のガラス瓶を転倒混和後、開栓する際、試料がこぼれました。他の種類のガラス瓶での配布の検討をお願いします。	<ul style="list-style-type: none"> 転倒攪拌後に蓋を開けた際に試料がこぼれることがあるので、あらかじめ注意喚起します。 他のガラス瓶については、具体的に教えていただければ検討しますので、情報提供をお願いします。
9	試料は常温に置くと結露し、明記してあるシールがやぶけてはがれてしまい、試料の識別が困難になる場合があります。シールを改善した方が良いと思います。また、試料は午前のなるべく早い時間に届くようにしてほしいです。	<ul style="list-style-type: none"> シールの材質は検討しますが、検体の取り違えをなくするため、機関独自のラベルを用意することをお勧めします。 宅配便業者等には時間帯指定で発送をお願いしていますが、午前中の早い時間という区分はないので、この件に関しては、御理解願います。
13	主催者側のミスによる再試験の送料については主催者側の負担とすべきと考えます。	<ul style="list-style-type: none"> 今後はこのようなことが無いように万全を期します。 本事業は無料で実施していますので、再試験の送料についても参加機関で御負担いただいたことを御理解願います。
16	結果報告書の記入見本があると速やかに作成できる。 JIS Q 0043-1(ISO17025 に基づく ISO/IEC ガイド 43.1)、厚労省精度管理、他県の VOCs 等の精度管理では希釈	<ul style="list-style-type: none"> 記入見本につきましては検討します。 希釈操作を含めた一連の測定操作による評価を実施しています。また、誤差の原

16	<p>操作は行わず配布試料をそのまま測定している。</p> <p>外れ値が発生した時に希釈操作ミスとなる可能性が高く、分析上の不備を見逃すことに繋がる。希釈操作を含んだ精度管理を視野に入れているのであれば問題ないが、そうでなければ極力試料の希釈等の操作は避けたほうが良いと考える。</p> <p>また、対象項目近傍に検出される他の物質を複数添加することで、試料を分析したという証拠を得ることができる。</p>	<p>因を考察するために SOP や生データ、作業記録等の提出書類も確認しています。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・今後、実施項目の特性及び調製試料の安定性・均一性を踏まえ、精度管理における希釈操作の必要性を検討します。 ・他の物質を複数添加することにつきましては今後検討します。
21	<p>他の精度管理試験の実施期間はおよそ 1 ヶ月程度あります。</p> <p>提出書類が多い割には、提出期限までの期間が短すぎるように思われるので、もう少し試験実施期間を延ばしていただけると業務調整がよりし易くなるので有難いです。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・報告書の提出期限については短いとの意見を複数いただき、延長することを検討します。
23	<p>届いたサンプルが、満水の状態ではなく、気相がありました。揮発性有機化合物ですので、満水採水が原則と思われる。また、内蓋が無く、密閉性にかけるように思われた。</p> <p>容器のふたの材質は、厚生労働省で定められていたと思われるが、ポリテトラフルオロエチレン張りのキャップではなかった。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・衛生研究所の職員が手作業で分注しているため、気泡の混入が避けられませんが、気泡がある状態で予備試験を行い、測定値に影響の無いことを確認しています。 ・ポリテトラフルオロエチレン張りのキャップ無しで予備実験を行い、測定値に影響の無いことを確認しています。
26	<p>VOCで希釈操作まで含めた精度管理は非常にレベルが高く感じます。しかし、日々の業務に追われている我々にとりましては、大変面倒で反発等もあるとは思いますが、非常に有用なことであると思います。今後もあまり簡略しすぎた精度管理にはせず、バランスの良いものにして頂きたいです。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・希釈操作を含めた一連の測定操作による評価を実施しています。また、誤差の原因を考察するために SOP や生データ、作業記録等の提出書類も確認しています。 ・今後、実施項目の特性及び調製試料の安定性・均一性を踏まえ、精度管理における希釈操作の必要性を検討します。
27	<p>配布試料ビンがポリテトラフルオロエチレン張りのキャップでなかったため、転倒攪拌した後にふたを開けた際に試料がこぼれました。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ポリテトラフルオロエチレン張りのキャップがあっても、転倒攪拌後に蓋を開けた際に試料がこぼれることがあるので、あらかじめ注意喚起します。

5 まとめ

- (1) 参加機関は 28 機関であった。当初 32 機関の参加申し込みがあったが、1 機関が直前にキャンセル、2 機関は配付後に辞退した。また、1 機関は試験開始が試料調製後 18 日目であり、試料の安定性を確認した期間を超えたため除外し、28 機関で集計を行った。
- (2) Grubbs の棄却検定で、棄却された機関はなかった。
- (3) 各参加機関の 5 回繰り返し測定の変動係数は、高濃度試料では 0.4~9.3%、低濃度試料では 0.4~4.6%であり、全参加機関で評価基準である 20%以下となった。
- (4) 「Z スコアの絶対値が 3 以上かつ誤差率が±20%を超えた」機関が高濃度試料で 2 機関（機関番号 1 と機関番号 28）、低濃度試料で 2 機関（機関番号 1 と機関番号 28）あった。原因として、提出書類から判断すると、両機関とも検量線作成時の内部標準の面積値と試料測定時の内部標準の面積値の差が大きいことが考えられた。
- (5) 試料調製から前処理開始日までの日数は、22 機関が調製日から 3 日以内、6 機関が 4 日目から 8 日目までに実施していた。3 日以内の群と 4 日目以降の群の各機関平均値について t 検定を行ったところ、高濃度試料、低濃度試料ともに有意差は認められなかった。
- (6) HS-GC/MS 法で実施した機関が 16 機関、P&T-GC/MS 法で実施した機関が 12 機関であった。測定方法別の各機関平均値を t 検定したところ、高濃度試料、低濃度試料ともに有意差は認められなかった。
- (7) 試験担当者の経験年数は 3 年未満の機関が 11 機関、3 年以上の機関は 17 機関であった。経験年数 3 年未満の群と 3 年以上の群の各機関平均値に t 検定及び F 検定を行ったところ、高濃度試料、低濃度試料ともに、t 検定では有意差を認めなかったが、F 検定では有意差を認めた。

6 資料

表 6 トリクロロエチレン標準品

表 7 使用した内部標準品

表 8 希釈に使用した精製水及び希釈に使用した器具

表 9 GC/MS の測定条件等

表 10 GC/MS 等の装置

表 11 使用したカラム

表6 トリクロロエチレン標準品

機関 番号	メーカー名	製品名	使用期限
1	和光純薬工業(株)	揮発性有機化合物 23 種混合標準液	2011 年 12 月 1 日
2	和光純薬工業(株)	揮発性有機化合物 23 種混合標準液	2013 年 1 月 19 日
3	和光純薬工業(株)	25 種揮発性有機化合物混合標準液	2013 年 9 月
4	ジーエルサイエンス(株)	新上水 VOC 分析用 21 成分混合試料	2012 年 2 月 13 日
5	和光純薬工業(株)	25 種揮発性有機化合物混合標準液	2012 年 6 月
6	関東化学(株)	揮発性有機化合物混合標準液 II	記入なし
7	関東化学(株)	揮発性有機化合物混合標準原液 X	2012 年 7 月 11 日
8	和光純薬工業(株)	25 種揮発性有機化合物混合標準液	2013 年 4 月
9	和光純薬工業(株)	揮発性有機化合物 23 種混合標準原液	2011 年 12 月
10	関東化学(株)	揮発性有機化合物 23 種混合標準液	2012 年 2 月 29 日
11	和光純薬工業(株)	25 種揮発性有機化合物混合標準液	2013 年 4 月 30 日
12	関東化学(株)	揮発性有機化合物混合標準原液 X	記入なし
13	関東化学(株)	揮発性有機化合物 23 種混合標準液	2012 年 5 月 31 日
14	関東化学(株)	揮発性有機化合物混合標準溶液 X	2012 年 6 月 30 日
15	和光純薬工業(株)	25 VOC Mixture Standard Solution	2013 年 4 月 1 日
16	関東化学(株)	揮発性有機化合物混合標準原液 X	2012 年 2 月 28 日
17	和光純薬工業(株)	16 種揮発性有機化合物混合標準液	2013 年 4 月 日
18	関東化学(株)	トリクロロエチレン標準原液	記入なし
19	関東化学(株)	揮発性有機化合物混合標準原液 X	2012 年 8 月 31 日
20	関東化学(株)	揮発性有機化合物 23 種混合標準液	2012 年 7 月 31 日
21	和光純薬工業(株)	揮発性有機化合物 23 種混合標準液	2011 年 12 月
22	和光純薬工業(株)	揮発性有機化合物 23 種混合標準液	2012 年 9 月
23	和光純薬工業(株)	25 種揮発性有機化合物混合標準液	2013 年 4 月
24	G.L サイエンス(株)	上水試験用 22 成分混合溶液	2012 年 2 月 21 日
25	関東化学(株)	揮発性有機化合物 23 種混合標準液	2012 年 7 月 31 日
26	関東化学(株)	揮発性有機化合物 23 種混合標準液	2012 年 5 月 31 日
27	関東化学(株)	揮発性有機化合物 23 種混合標準液	2012 年 7 月 31 日
28	関東化学(株)	揮発性有機化合物 23 種混合標準液	2012 年 5 月

表7 使用した内部標準品

機関 番号	メーカー名	製品名	使用期限
1	和光純薬工業(株)	p-ブロモフルオロベンゼン-フルオロベンゼン混合標準液	2014年2月1日
2	和光純薬工業(株)	p-ブロモフルオロベンゼン-フルオロベンゼン混合標準液	2012年9月2日
3	関東化学(株)	フルオロベンゼン	2013年9月
4	ジーエルサイエンス(株)	p-ブロモフルオロベンゼン	2012年5月31日
5	関東化学(株)	フルオロベンゼン標準原液	記入なし
6	関東化学(株)	内部標準原液2	記入なし
7	関東化学(株)	内部標準混合原液2	2012年7月12日
8	和光純薬工業(株)	p-ブロモフルオロベンゼン-フルオロベンゼン混合標準液	2014年2月
9	関東化学(株)	内部標準混合原液2	2012年2月
10	和光純薬工業(株)	フルオロベンゼン標準液	2013年7月31日
11	和光純薬工業(株)	p-ブロモフルオロベンゼン標準液	2013年3月31日
12	関東化学(株)	内部標準混合原液2	記入なし
13	関東化学(株)	4-ブロモフルオロベンゼン標準原液	記入なし
14	関東化学(株)	フルオロベンゼン	2012年3月30日
15	和光純薬工業(株)	p-ブロモフルオロベンゼン-フルオロベンゼン混合標準液	2014年7月1日
16	和光純薬工業(株)	p-ブロモフルオロベンゼン	2014年7月31日
17	和光純薬工業(株)	p-ブロモフルオロベンゼン・フルオロベンゼン混合標準液	2012年4月
18	和光純薬工業(株)	p-ブロモフルオロベンゼン-フルオロベンゼン混合標準液	2014年02月
19	関東化学(株)	内部標準混合原液2	2012年8月31日
20	関東化学(株)	4-ブロモフルオロベンゼン標準原液	2012年5月31日
21	東京化成工業(株)	水質分析用標準溶液フルオロベンゼン	梱包箱・容器に 未記載
22	和光純薬工業(株)	p-ブロモフルオロベンゼン標準液	2014年1月
23	関東化学(株)	フルオロベンゼン標準原液	2012年5月
24	G.Lサイエンス(株)	フルオロベンゼン	2012年1月10日
25	和光純薬工業(株)	p-ブロモフルオロベンゼン・フルオロベンゼン混合標準液	2014年7月
26	関東化学(株)	4-ブロモフルオロベンゼン	2012年7月8日
27	関東化学(株)	内部標準混合原液2	2012年2月29日
28	和光純薬工業(株)	p-ブロモフルオロベンゼン-フルオロベンゼン混合標準液	2014年2月

表8 希釈に使用した水と希釈に使用した器具

機関 番号	希釈に使用した水	使用した器具
1	A4相当 RO膜	20mlホールピペット 200mlメスフラスコ
2	エビアン	20mlホールピペット 200mlメスフラスコ
3	Milli-Q A-10 (日本ミリポア株式会社)	50mLホールピペット 500mLメスフラスコ
4	MILLIPORE WR600G+EDS	50mlホールピペット 500mlメスフラスコ
5	Volvic ナチュラルミネラルウォーター	50mL メスピペット 500mL メスフラスコ
6	ミリポア Milli-Q Gradient-A10	50mlホールピペット 500mlメスフラスコ
7	エビアン(カルピス伊藤忠ミネラルウォーター(株))	25mlホールピペット 250mlメスフラスコ
8	超純水:前処理装置・電気透析純水製造装置ADVANTEC製(アクエリアス・RFP343RA) 超純水製造装置(ADVANTEC製・RFU565NA)	50mlホールピペット 500mlメスフラスコ
9	サントリーの南アルプス天然水	50mlホールピペット 500mlメスフラスコ
10	日本ポール株式会社 カスカーダ(カスカーダRO+カスカーダB10) 日本ミリポア株式会社 活性炭カートリッジEDSPAK001	50mLホールピペット 500mLメスフラスコ
11	市販天然水(ナチュラルミネラルウォーター volvic キリンビバレッジ株式会社)	20mlホールピペット 200mlメスフラスコ
12	エビアン	ホールピペット50mL メスフラスコ500mL
13	ミリポア ELIX-5L	25 ml ホールピペット 250 ml メスフラスコ
14	超純水 Milli-Q Integral超純水製造システム	25mlホールピペット 250mlメスフラスコ
15	日本ミリポア株式会社 Mili-Q Gradient-A10で製造	20mlメスピペット 100mlメスフラスコ
16	オルガノ社製 ピュアライト及びPURELAB Ultra	40mlホールピペット 400mlメスシリンダー
17	超純水を煮沸して冷却	50mL ホールピペット 500mL メスフラスコ
18	ミネラルウォーター(ボルヴィック)	ホールピペット(50ml) メスフラスコ(500ml)
19	超純水(東北オルガノ商事製 超純水製造装置 ピュアラボウルトラ Analtic型)	25mlホールピペット 250mlメスフラスコ
20	ナチュラルミネラルウォーター(市販:森の水だより)	1mlホールピペット 9mlホールピペット
21	ボルヴィック(市販品)	10mLホールピペット 100mLメスフラスコ
22	市販品(ボルビック)購入	50mLホールピペット 500mLメスフラスコ
23	サントリー 南アルプスの天然水	4mlホールピペット メスシリンダー
24	キリンビバレッジ株式会社 Volvic	10mlホールピペット 100mlメスフラスコ
25	evian	ホールピペット(10mL) メスフラスコ(100mL)
26	市販のミネラルウォーター	ホールピペット 50mL メスフラスコ 50mL
27	日本ミリポア株式会社製 純水製造装置WEX10/AutopureWR600G	10ml ホールピペット 100ml メスフラスコ
28	evian ナチュラルミネラルウォーター	10mLホールピペット 100mLメスフラスコ

表9 GC/MSの測定条件等

機関 番号	試験方法	昇温条件	トリクロエチレン 測定イオン	内部標準 測定イオン	定量 方法
1	HS-GC/MS法	40°C(5min)→(10°C/min)→240°C	130	フルオロベンゼン	面積値
2	HS-GC/MS法	40°C(5min)→(10°C/min)→250°C(3min)	130	フルオロベンゼン	面積値
3	P&T-GC/MS法	35°C(5min)→(6°C/min)→90°C→(10°C/min)→200°C(5min)	130	96	面積値
4	HS-GC/MS法	40°C(1.5min)→(10°C/min)→80°C→(20°C/min)→220°C	130	95	面積値
5	P&T-GC/MS法	40°C(7min)→(4°C/min)→100°C→(10°C/min)→200°C(9min)	130	96	面積値
6	HS-GC/MS法	40°C(1min)→(3°C/min)→90°C(0min)→(10°C/min)→180°C(1min) →(20°C/min)→200°C(5min)	130	フルオロベンゼン 96	面積値
7	P&T-GC/MS法	35°C(5min)→(6°C/min)→90°C→(10°C/min)→220°C	130	96	面積値
8	P&T-GC/MS法	35°C(5min)→(6°C/min)→90°C→(10°C/min)→220°C	130,132,95	フルオロベンゼン	面積値
9	P&T-GC/MS法	35°C(5min)→(6°C/min)→90°C→(10°C/min)→200°C(5min)	130	96	面積値
10	P&T-GC/MS法	40°C(7min)→(3°C/min)→80°C→(15°C/min)→220°C(5min)	130	96	面積値
11	HS-GC/MS法	40°C(5min)→(3°C/min)→85°C(0min)→(15°C/min)→280°C(1min)	130	174	面積値
12	P&T-GC/MS法	40°C(4min)→(4°C/min)→80°C→(20°C/min)→200°C →(15°C/min)→240°C(5min)	130	96	面積値
13	HS-GC/MS法	40°C(7min)→(8°C/min)→180°C(0min)→(15°C/min)→230°C(1min)	130	197	面積値
14	HS-GC/MS法	40°C(7min)→(8°C/min)→180°C(2.5min)	130	96	面積値
15	HS-GC/MS法	35°C(1min)→(10°C/min)→230°C(5min)	130	p-プロモフルオロベンゼン	面積値
16	P&T-GC/MS法	40°C(5min)→(10°C/min)→190°C→(20°C/min)→210°C(5min)	130,95,132	174,176,95	面積値
17	P&T-GC/MS法	35°C(5min)→(8°C/min)→120°C→(15°C/min)→240°C(1min)	130	176	面積値
18	P&T-GC/MS法	40°C(5min)→(6°C/min)→90°C→(10°C/min)→200°C(3min)	130	96	面積値
19	HS-GC/MS法	40°C(2min)→(12.5°C/min)→200°C(1.2min)	130	96	面積値
20	HS-GC/MS法	40°C(1min)→(5°C/min)→100°C(1min)→(15°C/min)→200°C(4.33min)	130,132	174,176	面積値
21	HS-GC/MS法	50°C(2min)→(10°C/min)→100°C→(5°C/min)→130°C →(10°C/min)→190°C(2.5min) ポストラン240°C(3min)	130	96	面積値
22	HS-GC/MS法	40°C(1min)→(4°C/min)→75°C→(8°C/min)→100°C→(6°C/min)→140°C →(8°C/min)→175°C→(13°C/min)→230°C(5min)	130	p-プロモフルオロベンゼン	面積値
23	P&T-GC/MS法	60°C→(4°C/min)→150°C(1min)	130	96	面積値
24	HS-GC/MS法	40°C(5min)→(25°C/min)→100°C→(6°C/min)→160°C →(25°C/min)→180°C(4min)	130	96	面積値
25	HS-GC/MS法	50°C(7min)→(8°C/min)→180°C(5min)→(15°C/min)→200°C(5min)	130	174	面積値
26	P&T-GC/MS法	40°C(1min)→(5°C/min)→100°C→(10°C/min)→200°C(5min)	130	4-プロモフルオロベンゼン	面積値
27	HS-GC/MS法	40°C(5min)→(5°C/min)→80°C(0min)→(10°C/min)→220°C(5min)	130	174	面積値
28	HS-GC/MS法	45°C(6min)→(8°C/min)→150°C→(16°C/min)→200°C(3.75min)	130	フルオロベンゼン	面積値

表10 GC/MS等の装置

機関 番号	メーカー名 (GC / MS)	型式 (GC / MS)	MS 方式	試験方法	メーカー名 (P&T/HS)	型式(P&T/HS)	充填剤	クライオ フォーカス
1	Agilent Technologies	6890N/5973	四重極	HS-GC/MS法	Agilent Technologies	G1888		記載なし
2	島津製作所	GC-2010/GCMS-QP2010	四重極	HS-GC/MS法	Perkin Elmer	TurboMatrix 40		なし
3	島津製作所	GC-2010/QP-2010	四重極	P&T-GC/MS法	島津製作所	GC-2010	GLトラップ1	なし
4	Agilent Technologies	7890A/5975C	四重極	HS-GC/MS法	Agilent Technologies	G1888		なし
5	島津製作所	GCMS-QP2010	四重極	P&T-GC/MS法	GLsciences	AQUA PT 5000J	AQUA トラップ2	あり
6	島津製作所	GC-17A/QP-5050A	四重極	HS-GC/MS法	Tekmar	HT3		なし
7	島津製作所	GC-2010/GCMS-QP2010	四重極	P&T-GC/MS法	GLsciences	AQUA PT 5000J	テナックスTA, テナックスGR	なし
8	島津製作所	QP-2010/QP-2010PLUS	四重極	P&T-GC/MS法	TELEDYNE TEKMAR	AQUA PT5000J PLUS	(GL trap 1) TenaxTA -TenaxGR	なし
9	島津製作所	GC-2010/GCMS-QP2010	四重極	P&T-GC/MS法	GLsciences	AQUA PT 500J	Tenax TA TenaxGR	なし
10	島津製作所	GC2010/GCMS-QP2010	四重極	P&T-GC/MS法	TEKMAR	AQUA PT5000J、 AQUATek70	テナックスTA/ テナックスGR	あり
11	HEWLETT PACKARD/ 日本電子	6890A/JMS-700D	二重 収束型	HS-GC/MS法	日本電子	EQ12031HSA		なし
12	島津製作所	GC-2010/GCMS-QP2010	四重極	P&T-GC/MS法	TELEDYNE TEKMAR	AQUA PT5000J PLUS	TENAX	なし
13	HEWLETT PACKARD	G1530A/5973	四重極	HS-GC/MS法	HEWLETT PACKARD	HP4694		なし
14	Agilent Technologies	6890N/5973N	四重極	HS-GC/MS法	Agilent Technologies	G1888		なし
15	島津製作所	GC2010/ GCMS-QP2010Plus	四重極	HS-GC/MS法	Perkin Elmer	Turbo Matrix40		なし
16	島津製作所	GC2010/GCMS-QP2010	四重極	P&T-GC/MS法	TEKMAR	TEKMAR 4000J	GL Trap1	なし
17	Agilent Technologies	6890N/5975C	四重極	P&T-GC/MS法	O.I.Analytical	Eclipse 4660	Tenax	なし
18	島津製作所	GC 2010/QP 2010 plus	四重極	P&T-GC/MS法	GLsciences	AQUA PT-5000J plus	Tenax TA/ Tenax GR	なし

表10 GC/MS等の装置

機関 番号	メーカー名 (GC / MS)	型式 (GC / MS)	MS 方式	試験方法	メーカー名 (P&T/HS)	型式(P&T/HS)	充填剤	クライオ フォーカス
19	Thermo Fisher Scientific	TRACE GC Ultra/DSQ II	四重極	HS-GC/MS法	Thermo Fisher	TriPlus		なし
20	HEWLETT PACKARD	HP 6890/HP 5973	四重極	HS-GC/MS法	HEWLETT PACKARD	HP 7694		なし
21	Agilent Technologies	6890N/5973N	四重極	HS-GC/MS法	Agilent Technologies	7694		なし
22	島津製作所	GC-17A/QP-5000	四重極	HS-GC/MS法	Tekmar	LSC-2000	GL-Trap I	なし
23	Agilent Technologies	6890N/5973inert	四重極	P&T-GC/MS法	O.I.Analytical	MODEL4660	Tenax	なし
24	Agilent/日本電子	6890Series GC System/ Automass Sun200	四重極	HS-GC/MS法	AMR	PAL Cycle Composer		なし
25	Agilent Technologies	GC 6890/MS 5973	四重極	HS-GC/MS法	Agilent Technologies	G 1888		なし
26	島津製作所	GC-2010/ GCMS-QP2010PLUS	四重極	P&T-GC/MS法	Teledyne Tekmar	AQUA PT5000J PLUS		なし
27	Agilent Technologies/ 日本電子	6890N/Jms-Q1000GC K9	四重極	HS-GC/MS法	Teledyne Tekmar	HT3		なし
28	Agilent Technologies	6890N/5975	四重極	HS-GC/MS法	Agilent Technologies	G1888		なし

表11 使用したカラム

機関 番号	メーカー名	型式	長さ (m)	内径 (mm)	膜厚 (μm)	使用開始
1	Agilent Technologies	DB-624	60	0.25	1.4	2005年4月1日
2	J&W	DB-VRX	60	0.32	1.8	2006年5月
3	GL Sciences	AQUATIC	60	0.32	1.4	2005年6月
4	J&W	DB-624	30	0.25	1.4	2011年11月
5	GL Sciences	AQUATIC	60	0.25	1	2011年7月26日
6	GL Sciences	AQUATIC-2	60	0.32	1.8	2009年12月
7	GL Sciences	AQUATIC	60	0.32	1.4	2011年2月
8	RESTEK	RTX-25	60	0.32	1.49	2007年3月
9	GL Sciences	AQUATIC	60	0.25	1	2010年9月
10	GL Sciences	AQUATIC-2	60	0.32	1.8	2010年11月
11	GL Sciences	Aquatic2	60	0.32	1.8	2010年8月
12	島津製作所	RTX-25	60	0.32	1.49	2007年10月26日
13	Agilent Technologies	DB-624	60	0.25	1.4	2010年12月
14	GL Sciences	Aquatic	60	0.25	1	2008年5月28日
15	島津製作所	Rtx-624	60	0.32	1.8	2007年11月1日
16	GL Sciences	AQUATIC	60	0.32	1.4	2004年2月
17	Agilent Technologies	DB-624	60	0.25	1.4	2007年6月
18	GL Sciences	AQUATIC	60	0.32	1.4	2009年12月
19	Agilent Technologies	DB-624	30	0.25	1.4	2011年1月
20	GL Sciences	AQUATIC	60	0.25	1	2011年1月
21	Agilent Technologies	DB-624	60	0.25	1.4	2008年7月
22	J&W SCIENTIFIC	DB-624	60	0.32	1.8	2005年4月
23	J&W Scientific	DB-624	60	0.25	1.4	2011年10月
24	GL Sciences	Aquatic	60	0.25	1	2010年6月
25	GL Sciences	AQUATIC	60	0.25	1	2003年3月
26	GL Sciences	AQUATIC	60	0.25	1	2010年4月
27	GL Sciences	AQUATIC	60	0.32	1.4	2006年2月
28	GL Sciences	AQUATIC	60	0.25	1.00	2011年4月

平成 23 年度 第 1 回水質検査精度管理（再実施）実施要領

1 試験項目

トリクロロエチレン

2 配付試料

- (1) ①高濃度試料 : 約 400 mL (300 mL 用ガラスびん 1 本 赤ラベル)
②低濃度試料 : 約 400 mL (300 mL 用ガラスびん 1 本 青ラベル)
- (2) 配付試料は、塩酸 0.4 mL を含んでいます。

3 試料の取扱い

- (1) 試料到着後、速やかに試験を実施してください。配付試料を保存する場合は、冷蔵庫などの冷暗所に保存し、凍結させないように注意してください。
- (2) 試験実施にあたっては、高濃度試料及び低濃度試料を、それぞれ静かに転倒混和して、正確に 10 倍に希釈したものを試験用試料とします。
希釈後は速やかに試験してください。
希釈例 : 試料 50mL を正確に採り、精製水で 500mL とする。
- (3) 試験終了後、配付試料は各所属の廃棄方法に従い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) に従って試験してください。
- (2) 希釈した試料の一定量を 5 つの容器に分取し、それぞれについて測定を行い、各測定値を測定結果報告書に記入してください。測定は、必ず平行測定 (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試験を行うこと) で行ってください。

5 測定結果報告書の入力の手続き

- (1) 全ての機関が記入してください。
- (2) 書式・入力順序は変えないでください。
- (3) 数値は半角、年月日の年は西暦で入力してください。
- (4) 10 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。
- (5) (測定結果報告書-1) トリクロロエチレン測定濃度値は $\mu\text{g/L}$ で表し、統計処理の必要上、有効数字 3 桁 (4 桁目を四捨五入) で入力してください。
- (6) (測定結果報告書-1) 検量線データのトリクロロエチレンと内部標準濃度については、 $\mu\text{g/L}$ で入力してください。
- (7) (測定結果報告書-2) 内部標準原液と標準原液の濃度単位は mg/mL で入力してください。標準原液を自己調製している場合は必ず調製年月日を入力してください。
- (8) (測定結果報告書-2) 内部標準液と検量線作成用の中間標準液の濃度単位は mg/L で入力してください。
中間標準液を作成しなかった場合には「-」を入力してください。

(9) (測定結果報告書-2) 精製水の種類と製造方法は、市販のものを使用した場合は、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、メーカー名及び型式を入力してください。

(10) (測定結果報告書-3) 試料を 10 倍以外に希釈した場合は倍率と方法を入力してください。

※標準液数が 7 以上の場合および高濃度、低濃度で検量線が異なる場合は、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。

6 提出書類等

提出書類等の内容	提出方法、提出先
(1) 測定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。 ・ (財) ○○検査センター、△△市水道局水道課	○メール (メールアドレス) eiken5@mz.pref.chiba.lg.jp
(2) 日常業務で使用している「トリクロロエチレン」の検査実施標準作業書 (SOP) 及び操作手順のフローシート等のコピー (例示) ・ 「トリクロロエチレン」の検査実施標準作業書 (SOP) 及び作業書に準じた操作手順を示したフローシート ・ 本測定に係る作業記録 (配付試料を希釈する操作に関する作業記録も含む) ・ 測定結果の計算過程を記載したメモ等	○全て A 4 サイズに形式を揃えて提出 (提出先) 〒260-8715 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 芦澤
(3) 測定条件、分析チャート、検量線、結果レポート等のコンピュータ出力又はコピー (例示) ・ 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の全ての情報について、時系列的にならべ、第三者が理解できるようにまとめてください。	

7 提出期限

平成 23 年 10 月 14 日 (金) 必着

8 評価方法

検査精度が良好でないと判断する基準は、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

9 問い合わせ先

千葉県衛生研究所 生活環境研究室 (担当: 芦澤・長谷川)

Tel: 043-266-7983、 Fax: 043-265-5544

トリクロエチレン測定結果報告書-1

注:番号付きの設問は番号を記入してください。数値は半角で記入してください。

試験機関名						
試料到着日時	年	月	日	時	分	試料の保存温度(°C)
試験開始日	年	月	日	トリクロエチレン試験担当の 経験年数(年)(例0.25、1.5)		
機器分析終了日	年	月	日			

試験方法

1. パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(P&T-GC/MS法) 2. ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(HS-GC/MS法)	
--	--

測定結果

試料	高濃度試料 (赤ラベル)	低濃度試料 (青ラベル)
トリクロエチレン	10倍希釈した試験試料の測定濃度を記入	10倍希釈した試験試料の測定濃度を記入
測定濃度値1 (µg/L)		
測定濃度値2 (µg/L)		
測定濃度値3 (µg/L)		
測定濃度値4 (µg/L)		
測定濃度値5 (µg/L)		

試料測定データ

高濃度試料	ピーク高さ又は面積値					
	空試験	測定値1	測定値2	測定値3	測定値4	測定値5
トリクロエチレン						
内部標準物質						
強度比						

低濃度試料	ピーク高さ又は面積値					
	空試験	測定値1	測定値2	測定値3	測定値4	測定値5
トリクロエチレン						
内部標準物質						
強度比						

検量線データ

	標準1	標準2	標準3	標準4	標準5	標準6
トリクロエチレン濃度(µg/L)						
トリクロエチレンのピーク高さ又は面積値						
内部標準濃度(µg/L)						
内部標準物質のピーク高さ又は面積値						
強度比						
検量線の式				2		

トリクロロエチレン測定結果報告書-2

注: 番号付きの設問は番号を記入してください。数値は半角で記入してください。

試験機関名	
-------	--

使用した標準液と精製水

(1) 内部標準原液	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/mL)		購入年月日	年 月 日
	試薬メーカー名		調製年月日	年 月 日
	試薬名(製品名)		保証(使用)期限	年 月 日
(2) 内部標準液	濃度 (mg/L)		調製年月日	年 月 日
	濃度 (mg/L)		調製年月日	年 月 日
(3) 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/mL)		購入年月日	年 月 日
	試薬メーカー名		調製年月日	年 月 日
	試薬名(製品名)		保証(使用)期限	年 月 日
(4) 中間標準液	濃度 (mg/L)		調製年月日	年 月 日
精製水の種類と製造方法				

使用装置と機器

1. パージ・トラップ装置 2. ヘッドスペース装置		メーカー名	
		型式	
		購入年月日	年 月 日
		トラップ管充填剤名	
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	
		使用開始	年 月
		内径 (mm)	
		長さ (m)	
		膜厚 (μm)	

トリクロロエチレン測定結果報告書-3

注: 番号付きの設問は番号を記入してください。数値は半角で記入してください。

試験機関名	
-------	--

10倍希釈法

低濃度試料採取量 (mL)		使用器具	
低濃度10倍希釈液全量(mL)			
高濃度試料採取量 (mL)		使用器具	
高濃度10倍希釈液全量(mL)			
10倍希釈以外の場合は倍率と方法を記入			

前処理法

ページ・トラップ法とヘッドスペース法

10倍希釈試料採取量 (mL)			
塩の添加 1.有り 2.無し		塩の名前	
恒温槽の温度 (°C)		恒温槽での処理時間 (分)	
内部標準物質 (フルオロベンゼン)	添加に用いた内部標準液濃度 (mg/L)		
	試料への添加量 (μL)		
クライオフォーカス操作 1.有り 2.無し			

GC/MS条件

分離カラムの昇温条件			
試料導入部温度 (°C)		イオン源温度 (°C)	
キャリアガス流量 (mL/min)		試料注入量 (μL)	
定量用イオンの質量数 (m/Z)	トリクロロエチレン	内部標準物質	
MS応答値 1. ピーク高さ 2. ピーク面積			

トリクロロエチレン測定結果報告書-4

注:番号付きの設問は番号を記入してください。数値は半角で記入してください。

試験機関名	
-------	--

備考

--

試験上の留意点及び問題点(報告書に記載します。試験操作のノウハウ等を記入してください。)

--

この精度管理に関するご意見(今後の精度管理の参考いたします。)

--

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

マンガン及びその化合物

(2) 参加機関

35 機関

なお、参加機関の内訳は、水道事業者 12 機関、行政機関 1 機関、登録検査機関 22 機関であった。当初 37 機関の参加申し込みがあったが、報告値の有効数字が 3 桁でない機関及び高濃度試料と低濃度試料の結果が逆になっていた機関のデータを除外し、35 機関で集計を行った。

(3) 配付試料

試料の調製濃度は 20 倍希釈時に低濃度 5 $\mu\text{g/L}$ 、高濃度 25 $\mu\text{g/L}$ とし、平成 23 年 10 月 17 日に調製後、分注・梱包し冷蔵庫 (4 $^{\circ}\text{C}$) 保存した。以下に試料調製について示した。

ア 使用器具類の洗浄方法

使用する器具は、精製水で十分に洗浄し、1%硝酸水溶液に 7 日間浸漬した。その後精製水で十分に洗浄し、室温で乾燥した。送付用の 250mL ポリプロピレン製容器は新品未開封のものをそのまま使用した。ポリプロピレン製容器は別に 1%硝酸を満たし、1 週間後に誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法 (ICP-MS 法) で測定し容器からの溶出がないことを確認した。

イ 試料の調製に用いた標準品及び試薬

マンガン標準液 1000mg/L (関東化学社製 原子吸光分析用)

硝酸 (関東化学社製 電子工業用 EL)

精製水 (ミリポア社 Elix5/Milli-Q にて製造)

ウ 配付試料の調製

低濃度試料 (調製時濃度 0.1mg/L、測定時濃度 0.005mg/L)

マンガン標準液 (1000mg/L) 10mL をホールピペットで 100mL ポリメスフラスコにとり、精製水を標線まで加えてマンガン中間標準液 (100mg/L) とした。

マンガン中間標準液 5mL をホールピペットで 5L メスフラスコにとり、さらに硝酸 50mL を入れ、精製水でメスアップして転倒攪拌し、20L ポリタンクに注いだ。これを 4 回繰り返す、20L 調製した。

高濃度試料 (調製時濃度 0.5mg/L、測定時濃度 0.025mg/L)

マンガン標準液 2.5mL をホールピペットで 5L メスフラスコにとり、さらに硝酸 50mL を入れ、精製水でメスアップして転倒攪拌し、20L ポリタンクに注いだ。これを 4 回繰り返す、20L 調製した。

エ 配付用試料パッケージ及び配付方法

容量 250mL ポリプロピレン製容器（アイボーイ細口びん SCC）に低濃度試料ラベルを貼り、試料を容器の肩口付近まで 65 本分注し、栓をした後ビニールテープで覆った。次に高濃度試料について低濃度試料と同様に操作分注した。それぞれファスナー付きビニール袋（ユニパック）に入れ、各 1 本ずつ箱に入れ、4℃で保存した。

29 機関は翌日に配送業者に冷蔵配送を依頼し、8 機関は衛生研究所において直接渡した。

オ 配付試料の容器間のバラツキと経時変化

容器間のバラツキを調べるために、分注した配付試料から無作為に 5 本を抜き取り、実施要領の 3 「試料の取扱い」に基づいて、20 倍に希釈し、ICP-MS 法により測定した結果を表 1 に示した。変動係数は高濃度試料で 0.85%、低濃度試料で 0.42%となった。また、配付試料の保存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管し、高濃度試料及び低濃度試料の中から無作為に 20 本抜き取り、4℃で保存し、配付試料調製後 3 日目、7 日目、10 日目、14 日目に正確に 20 倍希釈した後、測定した。配付試料保存期間中の経時変化の測定結果を図 1 に示した。

表 1 配付試料の容器間のバラツキ

配付試料		高濃度試料	低濃度試料
5 本の試料の 測定値 ($\mu\text{g/L}$)	1	25.2	4.89
	2	24.8	4.84
	3	24.9	4.87
	4	25.3	4.84
	5	25.2	4.87
平均値 ($\mu\text{g/L}$)		25.09	4.862
標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.21	0.02
変動係数 (%)		0.85	0.42

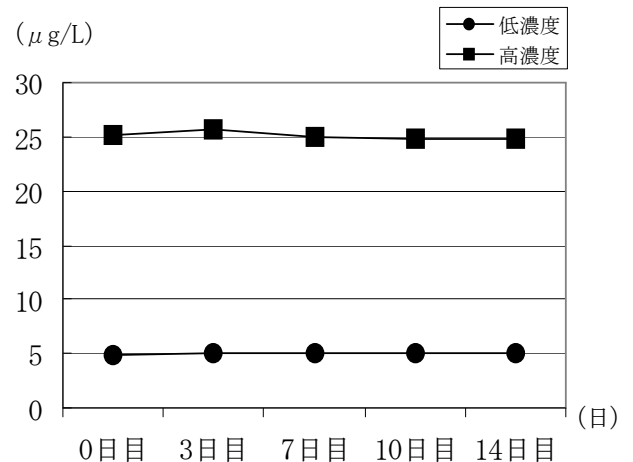


図 1 配付試料の保存期間中の経時変化

(4) 実施期間

試料発送年月日：平成 23 年 10 月 18 日（火）

提出書類の提出期限：平成 23 年 10 月 28 日（金）

(5) 実施方法

参加機関は「平成 23 年度第 2 回水質検査精度管理実施要領」に基づき各機関の SOP により検査し、その報告値については、各濃度とも統計処理のため有効数字 3 桁とした。検査結果と関係書類を千葉県衛生研究所生活環境研究室まで報告することとした。

(6) 評価基準

参加機関の平均値を用いて 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。以下の判定基準ア、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判定した。

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

今回、参加機関数は 37、報告データ数は 37 であった。報告値の有効数字が 3 桁でない機関及び高濃度試料と低濃度試料の結果が逆になっていた機関のデータを除外した 35 機関のデータを集計した。

(2) 実施結果

表 2 及び表 3 に参加機関の全報告値を示した。

全報告値を高濃度試料の各機関の平均値の昇順（小→大）で No. 1～35 までの昇順番号を付け、これ以降この昇順番号を機関番号としてデータ集計した。

各機関の平均値を用いて Grubbs の棄却検定（1% 棄却限界）を行った結果、高濃度試料、低濃度試料ともに棄却された機関はなかった。

表2 高濃度試料実施結果

機関 番号 ²⁾	試験 方法 ³⁾	高濃度試料 ¹⁾									
		5回測定の結果(μg/L)					平均値 (μg/L)	標準偏差 (μg/L)	変動係数 (%)	Zスコア-	誤差率 ⁴⁾ (%)
		1	2	3	4	5					
1	ICP-MS	23.8	24.1	23.7	24.8	23.7	24.02	0.466	1.9	-1.7	-3.9
2	ICP-AES	24.5	24.4	24.3	24.2	24.3	24.34	0.114	0.5	-1.1	-2.6
3	FLAA	25.1	24.1	24.3	24.3	24.1	24.38	0.415	1.7	-1.1	-2.5
4	AAS	24.6	24.5	24.1	24.8	24.6	24.52	0.259	1.1	-0.8	-1.9
5	ICP-MS	24.6	24.9	24.3	24.4	24.6	24.56	0.230	0.9	-0.8	-1.8
6	ICP-MS	24.7	24.7	24.6	24.4	24.4	24.56	0.152	0.6	-0.8	-1.8
7	ICP-MS	25.0	24.9	24.5	24.3	24.4	24.62	0.311	1.3	-0.6	-1.5
8	ICP-MS	24.6	24.8	24.6	24.7	24.5	24.64	0.114	0.5	-0.6	-1.4
9	ICP-AES	24.5	24.8	24.4	24.8	24.9	24.68	0.217	0.9	-0.5	-1.3
10	ICP-MS	24.7	24.8	24.8	24.7	24.6	24.72	0.084	0.3	-0.5	-1.1
11	ICP-AES	24.3	25.1	25.2	24.4	24.8	24.76	0.404	1.6	-0.4	-1.0
12	ICP-AES	24.8	24.7	24.6	24.9	24.9	24.78	0.130	0.5	-0.4	-0.9
13	ICP-MS	24.7	25.0	25.1	24.9	24.7	24.88	0.179	0.7	-0.2	-0.5
14	ICP-MS	25.1	25.0	24.9	24.8	24.9	24.94	0.114	0.5	-0.1	-0.2
15	ICP-MS	25.1	24.9	24.9	25.0	24.8	24.94	0.114	0.5	-0.1	-0.2
16	ICP-AES	25.0	24.9	25.1	24.9	24.9	24.96	0.089	0.4	-0.1	-0.2
17	ICP-MS	24.3	25.4	25.0	25.2	25.0	24.98	0.415	1.7	0.0	-0.1
18	ICP-MS	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.00	0.000	0.0	0.0	0.0
19	ICP-MS	25.2	25.1	25.0	24.9	24.9	25.02	0.130	0.5	0.0	0.1
20	ICP-AES	24.4	26.2	24.2	24.3	26.2	25.06	1.043	4.2	0.1	0.2
21	ICP-MS	25.3	24.7	25.0	25.5	25.0	25.10	0.308	1.2	0.2	0.4
22	ICP-MS	25.1	24.9	25.1	25.2	25.2	25.10	0.122	0.5	0.2	0.4
23	ICP-MS	24.8	25.2	25.2	25.2	25.4	25.16	0.219	0.9	0.3	0.6
24	ICP-MS	25.5	25.4	25.3	25.0	25.2	25.28	0.192	0.8	0.5	1.1
25	FLAA	25.6	25.6	25.3	25.1	25.8	25.48	0.277	1.1	0.8	1.9
26	ICP-MS	25.7	25.6	25.2	25.6	25.3	25.48	0.217	0.9	0.8	1.9
27	ICP-MS	25.2	25.2	26.2	25.0	25.9	25.50	0.520	2.0	0.9	2.0
28	FLAA	25.5	25.1	25.7	25.6	25.8	25.54	0.270	1.1	0.9	2.2
29	ICP-MS	25.5	25.5	25.5	25.6	25.7	25.56	0.089	0.3	1.0	2.2
30	FLAA	24.9	25.6	25.4	26.3	26.3	25.70	0.604	2.4	1.2	2.8
31	ICP-MS	25.6	25.5	26.1	25.8	25.6	25.72	0.239	0.9	1.2	2.9
32	ICP-MS	25.5	26.0	25.7	25.9	25.8	25.78	0.192	0.7	1.3	3.1
33	FLAA	26.4	25.3	25.9	25.2	26.8	25.92	0.691	2.7	1.6	3.7
34	ICP-AES	26.1	26.1	25.9	26.0	25.6	25.94	0.207	0.8	1.6	3.8
35	ICP-MS	25.9	26.3	25.9	26.9	26.3	26.26	0.410	1.6	2.2	5.0

注1) 配付試料は、精製水(ミリポア製 Elix5/Milli-Q)に、マンガン標準液を添加して調製した。20倍希釈試料のマンガン添加濃度は、高濃度試料で25μg/Lである。

注2) 機関番号は高濃度試料の測定値の平均値を小から大に並べ替えたデータ集計用の番号である。

注3) フレームレス原子吸光光度計による一斉分析法(FLAA法)、フレーム原子吸光光度計による一斉分析法(AAS法)、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-AES法)、誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法(ICP-MS法)

注4) 誤差率は添加濃度(高濃度試料で25μg/L)からの誤差で計算している。

表3 低濃度試料実施結果

機関 番号 ²⁾	試験 方法 ³⁾	低濃度試料 ¹⁾									
		5回測定の結果(μg/L)					平均値 (μg/L)	標準偏差 (μg/L)	変動係数 (%)	Zスコア ⁻	誤差率 ⁴⁾ (%)
		1	2	3	4	5					
1	ICP-MS	4.81	4.84	4.80	4.75	4.92	4.824	0.063	1.3	-1.6	-3.5
2	ICP-AES	4.86	4.94	4.89	4.84	4.92	4.890	0.041	0.8	-0.8	-2.2
3	FLAA	5.04	4.78	5.18	5.07	4.93	5.000	0.152	3.0	0.5	0.0
4	AAS	4.70	4.88	4.93	4.84	4.56	4.782	0.151	3.2	-2.1	-4.4
5	ICP-MS	4.87	4.90	4.83	4.83	4.86	4.858	0.029	0.6	-1.1	-2.8
6	ICP-MS	5.02	4.95	4.90	4.88	4.98	4.946	0.057	1.2	-0.1	-1.1
7	ICP-MS	4.82	4.86	4.85	4.88	4.89	4.860	0.027	0.6	-1.1	-2.8
8	ICP-MS	4.84	4.90	4.88	4.90	4.93	4.890	0.033	0.7	-0.8	-2.2
9	ICP-AES	4.93	4.96	4.71	4.90	4.93	4.886	0.101	2.1	-0.8	-2.3
10	ICP-MS	4.91	4.87	4.94	4.89	4.90	4.902	0.026	0.5	-0.6	-2.0
11	ICP-AES	4.94	4.85	4.92	4.88	4.85	4.888	0.041	0.8	-0.8	-2.2
12	ICP-AES	4.89	4.87	4.86	4.85	4.84	4.862	0.019	0.4	-1.1	-2.8
13	ICP-MS	4.93	4.92	4.94	4.92	4.99	4.940	0.029	0.6	-0.2	-1.2
14	ICP-MS	5.02	5.02	4.99	5.00	4.97	5.000	0.021	0.4	0.5	0.0
15	ICP-MS	4.97	4.90	5.02	5.03	5.00	4.984	0.052	1.0	0.4	-0.3
16	ICP-AES	4.92	4.92	4.92	4.92	4.92	4.920	0.000	0.0	-0.4	-1.6
17	ICP-MS	4.86	4.78	4.82	4.82	4.89	4.834	0.042	0.9	-1.4	-3.3
18	ICP-MS	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.000	0.000	0.0	0.5	0.0
19	ICP-MS	4.94	4.98	4.93	4.94	4.93	4.944	0.021	0.4	-0.1	-1.1
20	ICP-AES	4.96	5.35	4.82	4.73	4.96	4.964	0.237	4.8	0.1	-0.7
21	ICP-MS	4.98	4.93	4.91	4.98	5.02	4.964	0.044	0.9	0.1	-0.7
22	ICP-MS	5.03	4.97	4.86	4.88	4.88	4.924	0.073	1.5	-0.4	-1.5
23	ICP-MS	4.82	5.00	4.86	5.14	4.95	4.954	0.126	2.5	0.0	-0.9
24	ICP-MS	4.96	5.00	4.94	5.08	5.08	5.012	0.066	1.3	0.7	0.2
25	FLAA	5.00	4.96	5.01	5.06	5.00	5.006	0.036	0.7	0.6	0.1
26	ICP-MS	4.96	4.95	4.97	4.97	4.99	4.968	0.015	0.3	0.2	-0.6
27	ICP-MS	5.21	5.02	4.99	5.07	5.09	5.076	0.085	1.7	1.5	1.5
28	FLAA	4.90	4.99	4.93	4.92	4.95	4.938	0.034	0.7	-0.2	-1.2
29	ICP-MS	5.10	5.10	5.05	5.07	5.10	5.084	0.023	0.5	1.6	1.7
30	FLAA	5.24	5.18	5.24	4.92	4.92	5.100	0.166	3.3	1.7	2.0
31	ICP-MS	5.18	5.18	5.23	5.20	5.19	5.196	0.021	0.4	2.9	3.9
32	ICP-MS	5.02	4.97	4.93	5.00	4.99	4.982	0.034	0.7	0.3	-0.4
33	FLAA	4.99	4.90	4.97	5.13	5.50	5.098	0.240	4.7	1.7	2.0
34	ICP-AES	5.33	5.21	5.15	5.20	5.24	5.226	0.067	1.3	3.2	4.5
35	ICP-MS	5.14	5.05	5.01	5.03	5.26	5.098	0.103	2.0	1.7	2.0

注1) 配付試料は、精製水(ミリポア製 Elix5/Milli-Q)に、マンガン標準液を添加して調製した。20倍希釈試料のマンガン添加濃度は、低濃度試料で5μg/Lである。

低濃度試料は、本来定量下限値未満とする施設も測定値で集計を行った。

注2) 機関番号は高濃度試料の測定値の平均値を小から大に並べ替えたデータ集計用の番号である。

注3) フレームレス原子吸光光度計による一斉分析法(FLAA法)、フレーム原子吸光光度計による一斉分析法(AAS法)、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-AES法)、誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法(ICP-MS法)

注4) 誤差率は添加濃度(低濃度試料で5μg/L)からの誤差で計算している。

(3) 基本統計量及びヒストグラム

参加機関の平均値の基本統計量を表4に示した。

表4 基本統計量

項目	高濃度	低濃度
データ数	35	35
最大値	26.26	5.226
第3四分位数	25.49	5.003
中央値	25.00	4.954
第1四分位数	24.7	4.89
最小値	24.02	4.782
標準偏差	0.518	0.101
平均値	25.08	4.966

結果報告の平均値を用いて、図2に高濃度試料、図3に低濃度試料のヒストグラムを示した。

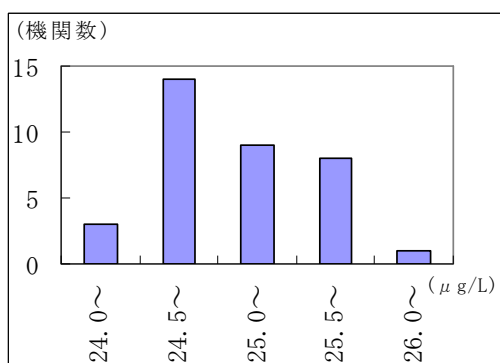


図2 高濃度試料ヒストグラム

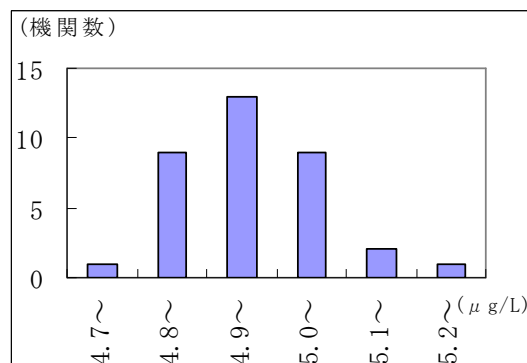


図3 低濃度試料ヒストグラム

(4) 高濃度試料の評価

Zスコアは高濃度試料において、 $|Z| \geq 3$ の機関はなく、 $2 < |Z| < 3$ の機関が1機関であった。

誤差率は10%を超えた機関は無かった。

高濃度試料の機関内変動係数は0~4.2% (平均1.1%)であり、10%を超えた機関はなかった。

評価基準により、検査精度が良好でないと判断される機関はなかった。

(5) 低濃度試料の評価

Zスコアは低濃度試料において、 $|Z| \geq 3$ の機関が1機関、 $2 < |Z| < 3$ の機関が2機関であった。

誤差率は10%を超えた機関はなかった。

低濃度試料の機関内変動係数は0~4.8% (平均1.3%)であり、10%を超えた機関はなかった。

評価基準により、検査精度が良好でないと判断される機関はなかった。

3 データ集計及び解析

(1) 試験方法

表 5 に試験方法別機関数を示した。

各機関の試験開始までの保存温度は 4℃から 11℃であり、33 機関が 1 週間以内に試験を開始していた。前処理に関しては 34 機関で加熱処理が行われ、ろ過は 3 機関で行われていた。

表 5 試験方法別機関数

分析方法	機関数
フレームレス原子吸光光度計による一斉分析法 (FLAA 法)	5
フレーム原子吸光光度計による一斉分析法 (AAS 法)	1
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-AES 法)	7
誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法 (ICP-MS 法)	22

表 6 に高濃度試料、表 7 に低濃度試料の平均値、変動係数、Z スコア、誤差率、Z スコア-3 以上の機関数を試験方法別に示した。

表 6 試験方法別 高濃度試料測定値の平均値等

試験方法	機関数	平均値	変動係数 (%)	Z スコア	誤差率 (%)	Z スコア-3 以上機関数
FLAA	5	25.40	1.8	0.7	1.6	0
AAS	1	24.52	1.1	-0.8	-1.9	0
ICP-AES	7	24.93	1.3	-0.1	-0.3	0
ICP-MS	22	25.08	0.9	0.1	0.3	0

表 7 試験方法別 低濃度試料測定値の平均値等

試験方法	機関数	平均値	変動係数 (%)	Z スコア	誤差率 (%)	Z スコア-3 以上機関数
FLAA	5	5.028	2.5	0.9	0.6	0
AAS	1	4.782	3.2	-2.1	-4.4	0
ICP-AES	7	4.948	1.5	-0.1	-1.0	1
ICP-MS	22	4.965	0.9	0.1	-0.7	0

(2) 試験担当者の経験年数

表 8 に試験担当者の経験年数を試験方法別に示した。

表 8 試験方法別経験年数 (人)

	FLAA	AAS	ICP-AES	ICP-MS
1 年未満	2	0	0	2
1 年以上 3 年未満	2	0	1	9
3 年以上 5 年未満	1	1	0	2
5 年以上 10 年未満	0	0	4	7
10 年以上	0	0	2	2
計	5	1	7	22

FLAA、AAS、ICP-AES についてはデータ数が少ないことから、ICP-MS のみ試験担当者の平均値等を表 9、表 10 に示した。

表 9 高濃度試料 ICP-MS 法平均値等

	標本数	平均値 (μ g/L)	標準偏差 (μ g/L)	分散	変動係数 (%)
1 年未満	2	25.03	0.665	0.442	2.7
1 年以上 3 年未満	9	25.00	0.514	0.264	2.1
3 年以上 5 年未満	2	25.02	0.113	0.013	0.5
5 年以上 10 年未満	7	25.16	0.617	0.380	2.5
10 年以上	2	25.29	0.382	0.146	1.5

表 10 低濃度試料 ICP-MS 法平均値等

	標本数	平均値 (μ g/L)	標準偏差 (μ g/L)	分散	変動係数 (%)
1 年未満	2	5.011	0.092	0.008	1.8
1 年以上 3 年未満	9	4.928	0.068	0.005	1.4
3 年以上 5 年未満	2	4.962	0.054	0.003	1.1
5 年以上 10 年未満	7	4.988	0.124	0.015	2.5
10 年以上	2	5.014	0.099	0.010	2.0

(3) 検量線範囲

参加機関の検量線範囲について表 11 に示した。検量線範囲外の測定値は太枠で示した。

測定値が検量線範囲外の機関は高濃度試料ではなく、低濃度試料では 7 機関であった。低濃度試料は本来定量下限値未満となる測定値についてもそのまま測定値で集計を行った。

表 11 検量線範囲

機関番号	高濃度試料 平均値 ($\mu\text{g/L}$)	高濃度試料 備考	低濃度試料 平均値 ($\mu\text{g/L}$)	低濃度試料 備考	検量線濃度 ($\mu\text{g/L}$)
1	24.02	高濃度試料は 10 倍希	4.824	低濃度試料は 2 倍希積	1、3、5
2	24.34		4.890		10、50、100、300
3	24.38	高濃度試料は 5 倍希積	5.000		2.5、5、10
4	24.52	試料は 8 倍濃縮	4.782	試料は 8 倍濃縮	40、120、240、320
5	24.56		4.858		5、10、20、50
6	24.56		4.946		0.5、1、5、10、50、100
7	24.62		4.860		0.5、1、2、25、50、100
8	24.64		4.890		1、5、10、25、50
9	24.68		4.886		2、4、10、20、40
10	24.72	高濃度試料は 5 倍希積	4.902		0.4、0.8、1、2、4、8
11	24.76	高濃度試料は 5 倍希積	4.888		2、5、10
12	24.78	10 倍希積で測定	4.862	2 倍希積で測定	0、5、10、50、100
13	24.88		4.940		0.5、2.5、5、25、50
14	24.94	高濃度試料は 5 倍希積	5.000		1.99、3.99、4.99、5.98、7.98
15	24.94		4.984		0.5、5、10、25、50
16	24.96		4.920		5、25、100、500
17	24.98		4.834		2.5、5、25、50
18	25.00	高濃度試料は 5 倍希積	5.000		0.01、0.1、5、10
19	25.02		4.944		1、5、25、50
20	25.06	高濃度試料は 2 倍希積	4.964		20、15、10、5
21	25.10		4.964		5、25、50
22	25.10		4.924		0.5、1、2.5、5、15、25、50、100
23	25.16	高濃度試料は 2 倍希積	4.954		0.0501、0.2505、0.501、2.505、5.01、25.05
24	25.28	高濃度試料は 2 倍希積	5.012		5、10、25
25	25.48	高濃度試料は 5 倍希積	5.006		1、2、5、7
26	25.48		4.968		2.5、5、10、25、50
27	25.50	高濃度試料用検量線			2.5、5、25、50
27			5.076	低濃度試料用検量線	2.5、5、25
28	25.54	高濃度試料は 5 倍希積	4.938		2、4、6、8、10
29	25.56		5.084		0.5、1、5、10、50
30	25.70		5.100		1、5、10、50
31	25.72		5.196		5、10、25、50
32	25.78		4.982		5、25、50
33	25.92	高濃度試料は 10 倍希	5.098		1、2、5、10
34	25.94	高濃度試料は 2 倍濃縮	5.226	低濃度試料は 5 倍濃縮	5、10、50、100
35	26.26		5.098		0、0.3、1、3、10、50、100、500

- (4) 試験上の留意点、問題点及び試験操作のノウハウ等
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ただきたい。

ア FLAA 法

- (ア) グラファイトキュベットの状態、オートサンプラーの作動状況を確認し不良であれば交換・調整を行う。循環型冷却水・オートサンプラーの洗浄用水は毎回交換する。ランプは年1回交換する。
(イ) 試料を前処理する際、沸騰させないように留意した。

イ AAS 法

- (ア) フレームでの測定の場合、感度が低いので測定毎にゼロ点調整を行ったほうが良いと思います。またゼロ点調整をブランク水で行うと測定ごとに徐々にコンタミに汚染がされる傾向が見られるため、外気でゼロ点調整を行ったほうが安定すると思います。

ウ ICP-AES 法

- (ア) 20 倍に希釈した試料をそのまま測定した際、ICP 発光分析装置では有効数字2ケタ及び3ケタ目の数字に不安があったため再度濃縮するという操作を行った。
(イ) 検量線の範囲に入るように高濃度試料を10倍希釈、低濃度試料を2倍希釈した。

エ ICP-MS 法

- (ア) 通常、マンガンの定量計算は、内部標準補正を行い、原点通過回帰検量線を用いて行っているため、試料測定データ及び検量線データの強度比については、ブランク補正を行った補正強度比を記入した。
(イ) 前処理方法の最終溶液のろ過操作については、濁度が0.0であることを確認したうえでろ過操作を行わないこととした。
(ウ) コンタミネーションに気をつけた。
(エ) 今回はICP-MSでの分析のみになりました。通常はICP-AES、FL-AAS等でも併行して分析を実施し、値の確認も行っています。
(オ) 加熱分解時に一番汚染の危険が高いため、分解前にドラフトの清掃を行う。
(カ) 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。

4 精度管理に関する意見

今回の精度管理に対する御意見を転載しました。

- (1) もう少し提出期限を延ばしてほしい。
- (2) 提出期限についてですが、試料到着翌週末の必着ではなく、消印有効くらいの余裕があると助かります。
- (3) 試料到着から結果報告、書類提出までの期間が短すぎる。
- (4) 提出する資料が多いので納期をもう少し延ばして頂けると大変助かります。
- (5) 報告までの期間がもう少しあれば、いろいろ検討できたと思いますので次回はもう少し期間が欲しいです。
- (6) 普段作成していないフローシートを作ったり、測定後のデータチェックをしてから発送までの期間が短く、スケジュールが合わないと作業が煩雑となり困難であった。提出までの余裕が欲しかったです。

6 機関から御意見が寄せられ、全て提出期限に関する内容でした。提出期限については、延長することを検討します。

5 まとめ

- (1) 今回の精度管理調査には、水道事業体、行政機関及び登録検査機関から合わせて 37 機関の参加があった。報告値の有効数字が 3 桁でない機関及び高濃度試料と低濃度試料の結果が逆になっていた機関のデータを除外した 35 機関のデータを集計した。
- (2) 各機関の平均値を用いて Grubbs の棄却検定を行ったところ、低濃度試料、高濃度試料ともに棄却された機関はなかった。35 機関の報告値の平均値は高濃度試料で $25.08 \mu\text{g/L}$ 、低濃度試料で $4.966 \mu\text{g/L}$ であった。
- (3) 低濃度試料は、本来、定量下限値未満となる測定値についてもそのまま測定値で集計を行った。測定値が検量線範囲外である機関は、高濃度試料ではなかったが、低濃度試料では 7 機関あった。
- (4) 各機関の 5 回繰り返しの変動係数は高濃度試料で 0~4.2%、低濃度試料で 0~4.8% であり、全機関で 10% 以下であった。
- (5) Z スコアの絶対値が 3 以上となったのは低濃度試料で 1 機関あった。
- (6) 全ての機関の誤差率は高濃度試料、低濃度試料において $\pm 10\%$ の範囲内であった。
- (7) 評価基準により、高濃度試料、低濃度試料の報告値の検査精度が良好でないと判断される機関はなかった。
- (8) 試験方法別では、ICP-MS 法を採用している機関が 22 (62.9%) と最も多く、ICP-AES 法は 7 (20.0%)、FLAA 法は 5 (14.3%)、AAS 法は 1 (2.9%) であった。ICP-AES 法で Z スコアが 3 を超えた機関が 1 機関あった。

6 資料

(1) 使用した標準品

各機関が使用した標準品について表 12 及び表 13 に示した。

FLAA 法及び AAS 法での使用標準品は全てマンガン単品を試験時に混合するものであり、市販混合標準品の使用は ICP-AES 法で 2 機関、ICP-MS 法で 13 機関であった。

表 12 使用標準品

標準原液	機関数
市販標準液（単品）	20
市販標準液（混合品）	15

表 13 使用標準品メーカー

標準品製造元	機関数
関東化学	12
スペック社	9
和光純薬	11
SCP サイエンス	3

(2) 使用した精製水及び硝酸のグレード

各機関が試験に使用した精製水及び硝酸のグレードを表 14 に示した。

表 14 使用した精製水及び硝酸のグレード

機関番号	分析方法	精製水	硝酸メーカー	硝酸グレード
1	ICP-MS	超純水：ミリポア AcademicA10	関東化学	Ultrapur-100 (超高純度試薬)
2	ICP-AES	超純水：ミリポア Milli-Q AdvantageA10	関東化学	超高純度試薬
3	FLAA	ミリポア：AdvantageA10	関東化学	原子吸光分析用
4	AAS	超純水：ミリポア MQ Academic A10	関東化学	原子吸光分析用
5	ICP-MS	ミリポア：WEX10/AutopureWR600G	関東化学	原子吸光分析用
6	ICP-MS	精製水：非金属蒸留装置、イオン交換装置	和光純薬工業	特級
7	ICP-MS	超純水：オルガノ ピュアライト、ミリポア milli-Q ElementA-10	関東化学	電子工業用
8	ICP-MS	ミリポア：Milli-Q A-10	和光純薬工業	有害金属測定用
9	ICP-AES	超純水：ORGANO(PURIC-MX)	関東化学	有害金属測定用
10	ICP-MS	ミリポア：Milli-Q Gradient-A10	関東化学	EL グレード
11	ICP-AES	ミリポア：純水装置 (Elix 5)、超純水装置 (milliQ sp)	関東化学	電子工業用
12	ICP-AES	超純水：MiliQ	シグマアルドリッチ	精密分析用
13	ICP-MS	超純水：ミリポア SYNERGY UV	関東化学	ウルトラピュア-100
14	ICP-MS	蒸留水：ADVANTEC 社 RFE342NA	関東化学	EL
15	ICP-MS	ヤマト科学：オートピュア WQ501	関東化学	Ultrapur-100
16	ICP-AES	超純水：BARNSTEAD E-pure D4643 100VAC	関東化学	特級
17	ICP-MS	超純水：和光純薬 (超微量分析用)	和光純薬工業	超微量分析用
18	ICP-MS	ミリポア：Milli-Q Gradient-A10	関東化学	有害金属測定用
19	ICP-MS	ヤマト科学：WR600G	SCP SCIENCE	Plasma PURE Nitric Acid
20	ICP-AES	超純水：超純水製造装置	和光純薬工業	精密分析用
21	ICP-MS	超純水：関東化学 Ultrapur Water (超高純度試薬)	関東化学	Ultrapur-100 (超高純度試薬)
22	ICP-MS	イオン交換水：アドバンテック東洋 RFD342HA	関東化学	EL
23	ICP-MS	バーンステッド：Diamondo RO + NANOpure Diamondo UV	和光純薬工業	有害金属測定用
24	ICP-MS	ミリポア：Elix/MilliQ EDS	関東化学	Ultrapur-100 (超高純度試薬)
25	FLAA	超純水：MILLIPORE MILLI-Q SP.TOC	和光純薬工業	有害金属測定用
26	ICP-MS	超純水：連続イオン交換、逆浸透法	関東化学	有害金属測定用
27	ICP-MS	超純水：MILLIPORE、Gradient A10、Elix-5、ASM (タンク)	関東化学	超高純度 Ultrapur
28	FLAA	超純水：ピュアリック-ZII (オルガノ)	関東化学	EL
29	ICP-MS	ミリポア：Mili-Q Gradient A10	関東化学	EL 用
30	FLAA	ADVANTEC：RFD343NA、RFU665DA	和光純薬工業	有害金属測定用
31	ICP-MS	ミリポア：Mill-Q MILLIPORE Gradient A10)	関東化学	Ultrapur reagent
32	ICP-MS	超純水：ミリポア Elixuv3.Milli-Q Element	関東化学	Ultrapur reagent
33	FLAA	超純水 (ミリポア Milli-Q Advantage)	関東化学	有害金属測定用
34	ICP-AES	超純水：Milli-Q	関東化学	有害金属測定用
35	ICP-MS	純水：ミリポア Elix 10 RO 膜	関東化学	特級

(3) 分析装置

各機関の測定条件について使用装置別に表 15～表 18 に示した。

表 15 FLAA 装置

機関 番号	装置メーカー	型式	測定 波長	試料 注入量 (μ 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)
3	日立製作所	Z-5000	279.6	20	80-140	40	750	20	2300	5
25	株式会社島津製作 所	AA-6800	279.5	5	150~ 250	30	600	13	2300	3
28	アジレント・テクノ ロジー	AA240Z	279.5	15	85→ 120	55	700	8	2400	5.1
30	Thermo Fisher	SOLAAR M SERIES	279.5	5	120→ 700	10	700 → 1800	10	1800	3
33	島津製作所	AA-6800	279.5	20	150	20	800	23	2200	2

表 16 AAS 装置

機関 番号	装置メーカー	型式	測定波長
4	島津製作所	AA-6800	279.52

表 17 ICP-AES 装置

機関 番号	装置メーカー	型式	測定波長	定量法	内部標準	内部標準 波長	高周波出力 (KW)	試料導入法
2	THERMO JALLELL ASH	IRIS AP/Advantage	257.61	内部標準法	イットリウム	242.22	1.15	連続噴霧器
9	Perkin Elmer	Optima 5300DV	257.61	内部標準法	イットリウム	371.029	1.3	超音波噴霧器
11	アジレント (旧バリアン)	Vista-PRO	257.61	内部標準法	イットリウム	371.029	1.2	連続噴霧器
12	日立製作所	P-4010	257.61	その他	無記入	無記入	1	連続噴霧器
16	SPECTRO	CIROSI20	257.61	内部標準法	イットリウム	371.03	1.4	連続噴霧器
20	SII ナノテクノロジー	SPS7800	257.61	内部標準法	イットリウム	371.03	1.2	超音波噴霧器
34	Varian	VISTA-MPX	257.61	内部標準法	イットリウム	377.433	1.0	超音波噴霧器

表 18 ICP-MS 装置

機関 番号	装置メーカー	型式	測定質量	定量法	内部標準	内部標準 測定質量	高周波 出力 (KW)	試料導入法
1	Agilent	7500ce	55	内部標準法	イットリウム	89	1.5	連続噴霧・自動
5	Agilent	7500ce	55	内部標準法	ガリウム	71	1.5	連続噴霧・自動
6	Agilent technologies	7500Cx	55	内部標準法	ガリウム	71	1.6	連続噴霧・自動
7	アジレントテ クノロジー	ICP-MS7700x	55	内部標準法	ガリウム	71	1.55	連続噴霧・自動
8	アジレント・ テクノロジー	Agilent 7700	55	内部標準法	コバルト	59	1.55	連続噴霧・自動
10	パーキンエル マー	Elan DRC-e	54.9381	内部標準法	コバルト	58.9332	1.5	連続噴霧・自動
13	Agilent	7500ce	55	内部標準法	ガリウム	71	1.5	連続噴霧・自動
14	Agilent	7500ce	55	内部標準法	ガリウム	71	1.6	連続噴霧・自動
15	Agilent Technologies	7500cx	55	内部標準法	ガリウム	71	1.6	連続噴霧・自動
17	アジレント・ テクノロジー	7500i	55	内部標準法	コバルト	59	1.5	連続噴霧・自動
18	Agilent	7500i	55	内部標準法	ガリウム	71	1.5	連続噴霧・自動
19	アジレント・ テクノロジー	7500cx	55	内部標準法	コバルト	59	1.5	連続噴霧・自動
21	パーキンエル マー・ジャパン	Elan DRC-e	55	内部標準法	イットリウム	89	1.1	連続噴霧・自動
22	アジレントテ クノロジー	Agilent 7500cx	55	内部標準法	ガリウム	71	1.6	連続噴霧・自動
23	パーキンエル マー・ジャパン	Elan DRC-e	55	内部標準法	コバルト	59	1.5	連続噴霧・自動
24	Thermo Fisher	ICP-MS X-series2	55	内部標準法	コバルト	59	1.4	連続噴霧・自動
26	アジレント・ テクノロジー	7500c	55	内部標準法	ガリウム	71	1.52	連続噴霧・自動
27	Perkin Elmer	ELAN DRC II	54.9381	内部標準法	コバルト	58.9332	1.5	連続噴霧・自動
29	アジレントテ クノロジー	Agilent 7500cx	55	内部標準法	コバルト	59	1.55	連続噴霧・自動
31	Agilent	7500cx	55	内部標準法	ガリウム	71	1.5	連続噴霧・自動
32	アジレント・ テクノロジー	Agilent 7500c	55	内部標準法	ガリウム	71	1.55	連続噴霧・自動
35	Agilent	7500C	55	内部標準法	コバルト	59	1.6	連続噴霧・自動

平成 23 年度 第 2 回水質検査精度管理実施要領

1 試験項目

マンガン及びその化合物

2 配付試料

- (1) ①高濃度試料 : 約 250 mL (250 mL 用ポリびん 1 本 赤ラベル)
②低濃度試料 : 約 250 mL (250 mL 用ポリびん 1 本 青ラベル)
- (2) 配付試料は、100 mL につき硝酸 1 mL 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操作を行ってください。

3 試料の取扱い

- (1) 試料到着後、試験を開始するまで冷蔵庫などの冷暗所に保存し（凍結させないように注意してください。）、一週間以内に試験を実施してください。
なお、試験実施にあたっては、試料を冷暗所から取り出し、室温に戻してから操作を開始してください。
- (2) 試験実施にあたっては、高濃度試料及び低濃度試料を、ポリびんの栓をしたまま静かに転倒混和して、各々正確に 20 倍に希釈したものを試験用試料とします。
希釈後は速やかに試験してください。
希釈例 : 試料 50mL を正確に採り、精製水で 1000mL とする。
- (3) 試験終了後、配付試料は各所属の廃棄方法に従い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) に従って試験してください。
- (2) 希釈した試料の一定量を 5 つの容器に分取し、それぞれについて試験を行い、各測定値を測定結果報告書に記入してください。測定は、必ず平行測定(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試験を行うこと。)で行ってください。

5 測定結果報告書の入力の注意点

- (1) シート A およびシート B
 - 1) 全ての機関が記入してください。
 - 2) 書式・入力順序は変えないでください。
 - 3) 数値は半角、年月日の年は西暦で入力してください。
 - 4) 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。
 - 5) 測定値は $\mu\text{g/L}$ で表し、有効数字 3 桁で (4 桁目は四捨五入) 入力してください。
 - 6) 標準原液を自己調製している場合は必ず調製年月日を入力してください。
 - 7) 標準原液および検量線作成用の中間標準液の濃度単位は mg/L で入力してください。
中間標準液を作成しなかった場合には「-」を入力してください。

8) 精製水の種類と製造方法は、市販のものを使用した場合は、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、メーカー名及び型式を入力してください。

(2) シートC1～4

- 1) 行った検査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、 $\mu\text{g/L}$ で記入してください。

※標準液数が7以上の場合および高濃度、低濃度で検量線が異なる場合は、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。

6 提出書類等

提出書類等の内容	提出方法、提出先
<p>1 測定結果報告書のエクセルファイル</p> <p>※ ファイル名は次の例に従って機関名としてください。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ (財) ○○検査センター、△△市水道局水道課 	<p>○メール (メールアドレス) eiken5@mz.pref.chiba.lg.jp</p>
<p>2 日常業務で使用している「マンガン及びその化合物」の検査実施標準作業書(SOP)及び操作手順のフローシート等のコピー</p> <p>(例示)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 「マンガン及びその化合物」の検査実施標準作業書(SOP)及び作業書に準じた操作手順を示したフローシート ・ 本測定に係る作業記録(配付試料を希釈する操作に関する作業記録も含む。) ・ 測定結果の計算過程を記載したメモ等 	<p>○全てA4サイズに形式を揃えて郵送</p> <p>(郵送先) 〒260-8715 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 照屋</p>
<p>3 測定条件、分析チャート、検量線、結果レポート等のコンピュータ出力又はコピー</p> <p>(例示)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 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の全ての情報について、時系列的にならべ、第三者が理解できるようにまとめてください。 	<p>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 照屋</p>

7 提出期限

平成23年10月28日(金) 必着

8 問い合わせ先

千葉県衛生研究所 生活環境研究室 (担当: 照屋・小高)
Tel: 043-266-7983、 Fax: 043-265-5544

整理番号

記入しないでください

測定結果報告書(マンガン及びその化合物)

試験機関名			
試料到着日時	年 月 日 時 分	試料の保存温度()	
試験開始日	年 月 日	試験担当者(マンガン)の経験年数(年 ヶ月)	
試験終了日	年 月 日		

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4 フレーム - 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	

測定結果(μg/L)

試料	高濃度試料(赤ラベル) (20倍希釈した試験試料の測定濃度を記入)	低濃度試料(青ラベル) (20倍希釈した試験試料の測定濃度を記入)
マンガン		
測定濃度値1(μg/L)		
測定濃度値2(μg/L)		
測定濃度値3(μg/L)		
測定濃度値4(μg/L)		
測定濃度値5(μg/L)		
平均値(μg/L)		

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。

--

この精度管理に関するご意見をお書きください。(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、機関名等個別情報が公開されることはありません。

使用した標準液と精製水

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		調製年月日	年 月 日
	試薬名(製品名)		保証(使用)期限	年 月 日
中間標準液	濃度 (mg/L)		調製年月日	年 月 日
精製水の種類と製造方法				

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(*)の希釈倍率を記入して下さい。

高濃度試料 (赤ラベル)	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
	希釈操作を記入して下さい。 例) 試料5mlをホールピペットでメスフラスコに採り、精製水で100mlとした。		
低濃度試料 (青ラベル)	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
	希釈操作を記入して下さい。 例) 試料5mlをホールピペットでメスフラスコに採り、精製水で100mlとした。		
試料の前処理に使用した硝酸	試薬メーカー名		
	試薬名(製品名)		
	試薬のグレード		
	保証(使用)期限		

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

前処理および測定法の詳細

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			
	マンガンの測定波長(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	
	試料導入法等		1.手動 2.自動	
	修飾剤	名称		
濃度				
添加量				
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

	吸光度					平均値	標準偏差	変動係数
	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5			
高濃度試料 (赤ラベル)								
低濃度試料 (青ラベル)								

検量線データ

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

	ブランク	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
濃度(μg/L)								
測定物質の吸光度								

別表第4
フレイム原子吸光度計

フレイム原子吸光度計を用いた場合にのみ記入してください

前処理および測定法の詳細

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				
	マンガンの測定波長(nm)				
	バックグラウンド補正		1.有 2.無		
	試料導入法等		1.手動 2.自動		
使用機器	フレイム原子吸光度計の型式	メーカー名			
		型式			
		購入年月日		年	月

試料測定データ

	吸光度					平均値	標準偏差	変動係数
	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5			
高濃度試料 (赤ラベル)								
低濃度試料 (青ラベル)								

検量線データ

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

	ブランク	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
濃度 ($\mu\text{g/L}$)								
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		
	マンガンの測定波長(nm)		
	内部標準物質の名称		
	内部標準物質の測定波長(nm)		
	高周波出力(KW)		
	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

		発光強度					平均値	標準偏差	変動係数
		試料1	試料2	試料3	試料4	試料5			
高濃度試料	試料の発光強度								
	内部標準の発光強度								
	強度比								
低濃度試料	試料の発光強度								
	内部標準の発光強度								
	強度比								

検量線データ

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

	ブランク	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
濃度 ($\mu\text{g/L}$)								
測定物質の発光強度								
内部標準の発光強度								
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にのみ記入してください

前処理および測定法の詳細			
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		
	マンガンの測定質量数(m/z)		
	内部標準物質の名称		
	内部標準物質の測定質量数(m/z)		
	高周波出力(KW)		
	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									
		イオン強度					平均値	標準偏差	変動係数
		試料1	試料2	試料3	試料4	試料5			
高濃度試料	試料のイオン強度								
	内部標準のイオン強度								
	強度比								
低濃度試料	試料のイオン強度								
	内部標準のイオン強度								
	強度比								

検量線データ					
検量線	$y =$		$\times x +$		直線性 $r^2 =$

	ブランク	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
濃度 (μg/L)								
測定物質のイオン強度								
内部標準のイオン強度								
強度比								

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

（平17厚労告125・一部改正）

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。

表1 金属類標準原液(1mg/ml)の調製方法

金属類	調製方法
カドミウム	カドミウム 1.000g 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 1L としたものの
セレン	二酸化セレン 1.405g 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 1L としたものの
鉛	鉛 1.000g 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 1L としたものの
ヒ素	三酸化ヒ素 1.320g 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 1L としたものの
六価クロム	二クロム酸カリウム 2.829g 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 1L としたものの
亜鉛	亜鉛 1.000g 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 1L としたものの
アルミニウム	アルミニウム 1.000g 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 1L としたものの
鉄	鉄 1.000g 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 1L としたものの
銅	銅 1.000g 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 1L としたものの
ナトリウム	塩化ナトリウム 2.542g を精製水に溶かして 1L としたものの
マンガン	マンガン 1.000g 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 1L としたものの

(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 99.99v/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1L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、1か月以内に試験する。

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1ml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。

表 3 対象金属の濃度範囲及び測定波長

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に採り、それぞれに硝酸 1ml 及び精製水を加えて 10ml とする。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。

別表第 4

(平 17 厚労告 125・平 22 厚労告 48・一部改正)

フレーム—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、六価クロム、亜鉛、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) 硝酸 (1+1)

(2) 硝酸 (1+160)

(3) 金属類標準原液

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。

カルシウム及びマグネシウムについては、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、それぞれの金属を 1mg 含む。

これらの溶液は、冷暗所に保存する。

表 1 カルシウム及びマグネシウムの標準原液 (1mg/ml) の調製方法

金属類	調製方法
カルシウム	炭酸カルシウム 2.497g 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 1L としたもの
マグネシウム	硝酸マグネシウム (6 水塩) 10.550g をメスフラスコに採り、硝酸 (1+160) を加えて 1L としたもの

(4) 金属類標準液

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(8)の例による。

カルシウム及びマグネシウムについては、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 カルシウム及びマグネシウムの標準液の濃度及び調製方法

金属類	濃度 (mg/ml)	調製方法
カルシウム	0.01	カルシウム標準原液を精製水で 100 倍に薄めたもの
マグネシウム	0.001	マグネシウム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—原子吸光光度計及び中空陰極ランプ
- (2) アセチレンガス

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 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 1ml 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中に噴霧し、原子吸光光度計で表 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。

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) = [カルシウム (mg/L) × 2.497] + [マグネシウム (mg/L) × 4.118]

表 3 対象金属の濃度範囲及び測定波長

金属類	濃度範囲 (mg/L)	波長 (nm)
六価クロム ※	0.005～0.05	357.9
亜鉛	0.02～0.2	213.8
鉄 ※	0.01～0.1	248.3
銅	0.04～0.4	324.7
ナトリウム	0.06～0.6	589.0
マンガン ※	0.005～0.05	279.5
カルシウム	0.02～0.2	422.7
マグネシウム	0.005～0.05	285.2

※印は 10 倍濃縮が必要な金属である。

5 検量線の作成

金属類標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれに硝酸 1ml 及び精製水を加えて 10ml とする。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。

別表第 5

(平 17 厚労告 125・平 18 厚労告 191・平 22 厚労告 48・一部改正)

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 1ml 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 5.715g をメスフラスコに採り、精製水に溶かして 1L としたもの

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。

(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 1ml 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 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。

(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 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。

2 器具及び装置

- (1) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置
超音波噴霧装置を備えたもの
- (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 5ml 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 5ml 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又は分析装置による自動添加でもよい。

(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) = [カルシウム(mg/L) × 2.497] + [マグネシウム(mg/L) × 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に採り、それぞれに硝酸 5ml 及び内部標準液 5ml を加え、更に精製水を加えて 50ml とする。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。

なお、内部標準液の添加は、試験溶液と同様とする。

別表第 6

(平 17 厚労告 125・平 18 厚労告 191・平 19 厚労告 74・平 21 厚労告 56・一部改正)

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)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又は分析装置による自動添加でもよい。

(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) = [カルシウム(mg/L) × 2.497] + [マグネシウム(mg/L) × 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
ガリウム ※		71
イットリウム ※		89
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。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。

なお、混合内部標準液の添加は、試験溶液と同様とする。

別表第 14

(平 17 厚労告 125・平 18 厚労告 191・平 21 厚労告 56・一部改正)

ページ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法

ここで対象とする項目は、四塩化炭素、1, 4-ジオキサン、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、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン、クロロホルム、ジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン並びにブロモホルムである。

1 試薬

(1) 精製水

測定対象成分を含まないもの

(2) 塩酸 (1+10)

(3) メチルアルコール

測定対象成分を含まないもの

(4) 内部標準原液

フルオロベンゼン及び 4-ブロモフルオロベンゼンはそれぞれ 0.500g、1, 4-ジオキサン-d₈ は 0.400g をメチルアルコール 10ml を入れた別々のメスフラスコに採り、メチルアルコールを加えて 100ml としたもの

これらの溶液 1ml は、フルオロベンゼン及び 4-ブロモフルオロベンゼンをそれぞれ 5mg、1, 4-ジオキサン-d₈ を 4mg 含む。

これらの溶液は、調製後直ちに液体窒素等で冷却しながら 1~2ml のアンプルに小分けし、封入して冷凍保存する。

(5) 内部標準液

内部標準原液をメチルアルコールで 40 倍 (内部標準液 A) 及び 400 倍 (内部標準液 B) に薄めたもの

3 種類の内部標準物質を使用する場合には、3 種類の内部標準原液をメチルアルコール少量を入れた 1 つのメスフラスコに等量採取し、同様の希釈操作を行う。

この溶液 1ml は、フルオロベンゼン又は 4-ブロモフルオロベンゼンを A 液では 0.125mg、B 液では 0.0125mg、1, 4-ジオキサン-d₈ を A 液では 0.1mg、B 液では 0.01mg 含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

(6) 揮発性有機化合物標準原液

四塩化炭素、1, 4-ジオキサン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン、クロロホルム、ジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン及びブロモホルムのそれぞれ 0.500g について、メチルアルコール少量を入れた別々のメスフラスコに採り、メチルアルコールを加えて 10ml としたもの

これらの溶液 1ml は、四塩化炭素、1, 4-ジオキサン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン、クロロホルム、

ジブromクロロメタン、ブromジクロロメタン及びブromホルムをそれぞれ 50mg 含む。

これらの溶液は、調製後直ちに液体窒素等で冷却しながら 1~2ml のアンプルに小分けし、封入して冷凍保存する。

(7) 揮発性有機化合物混合標準液

それぞれの揮発性有機化合物標準原液 1ml ずつをメチルアルコール 10ml を入れたメスフラスコに採り、メチルアルコールを加えて 100ml としたものの

この溶液 1ml は、四塩化炭素、1, 4-ジオキサン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン、クロロホルム、ジブromクロロメタン、ブromジクロロメタン及びブromホルムをそれぞれ 0.5mg 含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

2 器具及び装置

(1) ねじ口瓶

容量 40~100ml のもので、ポリテトラフルオロエチレン張りのキャップをしたもの

(2) アンプル

容量 1~2ml のもの

(3) パージ・トラップ装置

ア パージ容器

ガラス製で、5~25ml の精製水及び検水を処理できるもの

イ 恒温槽

30~40℃に保持できるもの

ウ トラップ管

内径 2mm 以上、長さ 5~30cm のもので、ステンレス管又はこの内面にガラスを被覆したものにポリ-2, 6-ジフェニル-p-ジフェニレンオキサイド、シリカゲル及び活性炭を 3 層に充填したもの又はこれと同等以上の吸着性能を有するもの

エ 脱着装置

トラップ管を 180~200℃の温度に急速に加熱できるもの

オ クライオフォーカス装置

内径 0.32~0.53mm の熔融シリカ管で、-50~-120℃程度に冷却でき、かつ 200℃まで加熱できるもの

ただし、クライオフォーカス操作を行わない場合は、この装置を使用しなくてもよい。

(4) ガスクロマトグラフ-質量分析計

ア 分離カラム

内径 0.20~0.53mm、長さ 60~75m の熔融シリカ製のキャピラリーカラムで、内面に 25%フェニル-75%ジメチルポリシロキサンを 1μm の厚さに被覆したもの又はこれと同等以上の分離性能を有するもの

イ 分離カラムの温度

対象物質の最適分離条件に設定できるもの

例えば、40℃を 1 分間保持し、毎分 3℃の速度で上昇させ 230℃にできるもの

ウ 検出器

選択イオン測定 (SIM) 又はこれと同等以上の性能を有するもの

エ イオン化電圧

電子衝撃イオン化(EI)電圧を 70V にしたもの
 オ キャリヤーガス
 純度 99.999v/v%以上のヘリウムガス

3 試料の採取及び保存

試料は、精製水で洗浄したねじ口瓶に泡立てないように採取し、pH 値が約 2 となるように塩酸(1+10)を試料 10ml につき 1 滴程度加え、満水にして直ちに密栓し、速やかに試験する。

なお、残留塩素が含まれている場合には、アスコルビン酸ナトリウム 0.01 ~ 0.02g を加える。

4 試験操作

検水(検水に含まれるそれぞれの対象物質の濃度が 0.01mg/L を超える場合には、0.0001~0.01mg/L となるように精製水を加えて調製したもの)をパージ容器に採り、内部標準液 B を検水 5ml に対して 2 μ l の割合で注入する。次いで、パージ・トラップ装置及びガスクロマトグラフ質量分析計を操作し、表 1 に示すそれぞれの揮発性有機化合物と内部標準物質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、下記 5 により作成した検量線から検水中のそれぞれの揮発性有機化合物の濃度を算定する。

表 1 フラグメントイオン

揮発性有機化合物	フラグメントイオン(m/z)
四塩化炭素	117、119、121
1, 4-ジオキサン	88、58
シス-1, 2-ジクロロエチレン	61、96、98
トランス-1, 2-ジクロロエチレン	61、96、98
ジクロロメタン	49、84、86
テトラクロロエチレン	166、164、129
トリクロロエチレン	130、132、95
ベンゼン	78、77、52
クロロホルム	83、85、47
ジブロモクロロメタン	129、127、131
ブロモジクロロメタン	83、85、47
ブロモホルム	173、171、175
フルオロベンゼン ※	96、70
4-ブロモフルオロベンゼン ※	95、174、176
1, 4-ジオキサン-d ₈ ※	96、64

※印は内部標準物質である。

5 検量線の作成

揮発性有機化合物混合標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれに内部標準液 A を 1ml 加え、更にメチルアルコールを加えて 10ml とする。精製水を上記 4 と同様に採り、これに段階的に調製した溶液を精製水 5ml に対して 2 μ l の割合で注入する。以下上記 4 と同様に操作して、それぞれの揮発性有機化合物と内部標準物質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、それぞれの揮発性有機化合物の濃度との関係を求める。

別表第 15

(平 17 厚労告 125・平 18 厚労告 191・平 19 厚労告 74・平 21 厚労告 56・一部改正)

ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計による一斉分析法

ここで対象とする項目は、四塩化炭素、1, 4-ジオキサン、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、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン、クロロホルム、ジブromokロロメタン、ブromोजクロロメタン並びにブromオホルムである。

1 試薬

(1) 精製水

別表第 14 の 1(1) の例による。

(2) 塩酸 (1+10)

(3) 塩化ナトリウム

測定対象成分を含まないもの

(4) メチルアルコール

別表第 14 の 1(3) の例による。

(5) 内部標準原液

フルオロベンゼン及び 4-ブromofフルオロベンゼンはそれぞれ 0.500g をメチルアルコール 10ml を入れた別々のメスフラスコに採り、メチルアルコールを加えて 100ml としたもの

1, 4-ジオキサン-d₈ は 0.400g をメチルアルコール 5ml を入れたメスフラスコに採り、メチルアルコールを加えて 10ml としたもの

これらの溶液 1ml は、フルオロベンゼン及び 4-ブromofフルオロベンゼンをそれぞれ 5mg、1, 4-ジオキサン-d₈ を 40mg 含む。

これらの溶液は、調製後直ちに液体窒素等で冷却しながら 1~2ml のサンプルに小分けし、封入して冷凍保存する。

(6) 内部標準液

別表第 14 の 1(5) の例による。

この溶液 1ml は、フルオロベンゼン又は 4-ブromofフルオロベンゼンを A 液では 0.125mg、B 液では 0.0125mg、1, 4-ジオキサン-d₈ を A 液では 1mg、B 液では 0.1mg 含む。

(7) 揮発性有機化合物標準原液

別表第 14 の 1(6) の例による。

(8) 揮発性有機化合物混合標準液

別表第 14 の 1(7) の例による。

この溶液 1ml は、四塩化炭素、1, 4-ジオキサン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン、クロロホルム、ジブromokロロメタン、ブromोजクロロメタン及びブromオホルムをそれぞれ 0.5mg 含む。

2 器具及び装置

(1) ねじ口瓶

別表第 14 の 2(1) の例による。

(2) アンプル

別表第 14 の 2(2) の例による。

(3) バイアル

容量 10~100ml のもの

(4) セブタム

(5) ポリテトラフルオロエチレンシート

- 厚さ 0.05mm 以上のもの
- (6) アルミキャップ
 - (7) アルミキャップ締め器
 - (8) 恒温槽
60～80℃に保持できるもの
 - (9) ガスクロマトグラフィー質量分析計
 - ア 試料導入部
最適温度が設定できるのもの
 - イ 分離カラム
別表第 14 の 2(4)アの例による。
 - ウ 分離カラムの温度
別表第 14 の 2(4)イの例による。
 - 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 キャリヤーガス
別表第 14 の 2(4)オの例による。
- 3 試料の採取及び保存
別表第 14 の 3 の例による。
- 4 試験操作
- (1) 前処理
バイアルに塩化ナトリウムを検水量 10ml に対して 3g を入れた後、検水（検水に含まれるそれぞれの対象物質の濃度が 0.01mg/L を超える場合には、0.0001～0.01mg/L となるように精製水を加えて調製したもの）をバイアル容量に対して 0.70～0.85 となるように採り、内部標準液 B を検水 10ml に対して 2 μ l の割合で注入する。直ちにポリテトラフルオロエチレンシート、セプタム、アルミキャップをのせ、アルミキャップ締め器で固定する。次いで、バイアルを振り混ぜた後、恒温槽で 30 分間以上加温し、これを試験溶液とする。
 - (2) 分析
上記 (1) で得られた試験溶液の気相の一定量をガスクロマトグラフィー質量分析計に注入し、別表第 14 の表 1 に示すそれぞれの揮発性有機化合物と内部標準物質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、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揮発性有機化合物の濃度を求め、検水中のそれぞれの揮発性有機化合物の濃度を算定する。
- 5 検量線の作成
揮発性有機化合物混合標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれに内部標準液 A を 1ml 加え、更にメチルアルコールを加えて 10ml とする。精製水を上記 4(1)と同様に採り、これに段階的に調製した溶液を精製水 10ml に対して 2 μ l の割合で注入する。以下上記 4(1)及び(2)と同様に操作して、それぞれの揮発性有機化合物と内部標準物質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、それぞれの揮発性有機化合物の濃度との関係を求める。

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.	項目名	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rom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	ホウ素及びその化合物	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-メチルイソボルネオール	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と用語

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 α : 有意水準あるいは危険率 ϕ : 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・装置がすべて同じ場合の測定。

(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} または x_{\max} に対し、下式から検定統計量 G_p を算出する。

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

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 α で H_0 が棄却され、 x_{\min} または 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 μ 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：

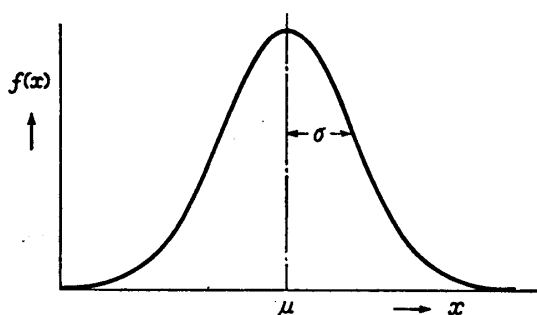
- ①測定値の中に同じ値が繰り返し現われる場合、各値の出現度数を並べたものの。
- ②測定値の存在する範囲をいくつかの区間に分けた場合、各区間に属する測定値の出現度数を並べたもの。度数分布は度数表、ヒストグラムなどで表わされる。

(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。

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

π ;円周率、 e ;自然対数の底、 σ ;母標準偏差、 μ ;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 α 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 α 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 $t(v, \alpha)$ の値を比べて $t_0 > t(v, \alpha)$ であれば、有意水準 α で H_0 が棄却される。この場合の自由度 v は $v = n_A + n_B - 2$ 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。

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 健康福祉部薬務課長			
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	白井市上下水道課	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	水道施設課長	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	工務部主幹	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
袖ヶ浦市水道事業	工務課長	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
四街道市建設水道部	水道工務課長	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	芝山町企画財政課	企画財政課長
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	水道事業室主査
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	技術部水質管理室副主幹
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 2 3 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
1	健康福祉部 薬務課長	本多 信行	260-8667	千葉市中央区市場町 1-1	043-223-2618
2	総合企画部水政課 水道事業室主査	吉田 岳己	260-8667	千葉市中央区市場町 1-1	043-223-2629
3	衛生研究所 生活環境研究室長	岸田 一則	260-0801	千葉市中央区仁戸名町 666-2	043-266-7983
4	千葉県水道局 技術部浄水課水質管理室副主幹	塩田 実	262-8512	千葉市花見川区幕張町5-417-24	043-211-8673
5	千葉県水道局水質センター 調査課長	吉田 雅次	261-0014	千葉市美浜区若葉 3-1-7	043-296-8100
6	北千葉広域水道企業団 技術部水質管理室副主幹	野本 雅彦	270-0172	流山市桐ヶ谷 130	04-7158-8091
7	君津広域水道企業団 浄水課センター長	齊藤 弘	292-0024	木更津市大寺346	0438-98-0921
8	東総広域水道企業団 浄水課水質係長	飯田 俊明	289-0602	香取郡東庄町笹川ろー1	0478-86-3821
9	九十九里地域水道企業団 浄水課水質検査室長	五十嵐太加志	283-0068	東金市東岩崎 2-3	0475-54-3492
10	南房総広域水道企業団 浄水課水質班主査	齋藤 直樹	298-0228	夷隅郡大多喜町小谷松 500	0470-82-5651
11	千葉市環境保健研究所 健康科学課長	都竹 豊茂	261-0001	千葉市美浜区幸町 1-3-9	043-238-9951
12	(財) 千葉県薬剤師会検査センター技術検査部長	山崎 雅之	260-0024	千葉市中央区中央港 1-12-11	043-242-5940

付録7

平成23年度参加機関
平成23年度第1回
(トリクロロエチレン)

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
銚子市水道部
財団法人千葉県薬剤師会検査センター
財団法人千葉県環境財団
株式会社上総環境調査センター
株式会社環境管理センター
株式会社ユーベック
株式会社ダイワ
習和産業株式会社
株式会社江東微生物研究所
中外テクノス株式会社
ニッカウキスキー株式会社
株式会社ビー・エム・エル
株式会社保健科学東日本
内藤環境管理株式会社
株式会社エヌ・イーサポート
平成理研株式会社
オーヤラックスクリーンサービス株式会社
日本環境株式会社
芝浦セムテック株式会社
アクアス株式会社
株式会社総合環境分析
芙蓉化学工業株式会社
株式会社日本分析

28機関参加

平成23年度第2回
(マンガン及びその化合物)

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
千葉県水道局ちば野菊の里浄水場
千葉県水道局栗山浄水場
千葉県水道局福増浄水場
柏市水道部
佐倉市水道部
銚子市水道部
千葉市環境保健研究所
財団法人千葉県薬剤師会検査センター
財団法人千葉県環境財団
株式会社上総環境調査センター
株式会社環境管理センター
株式会社ユーベック
株式会社ダイワ
習和産業株式会社
株式会社江東微生物研究所
中外テクノス株式会社
ニッカウキスキー株式会社
株式会社ビー・エム・エル
株式会社保健科学東日本
内藤環境管理株式会社
株式会社エヌ・イーサポート
平成理研株式会社
オーヤラックスクリーンサービス株式会社
日本環境株式会社
芝浦セムテック株式会社
アクアス株式会社
株式会社トータル環境システム
株式会社総合環境分析
株式会社日本分析

35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，説明：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：榎谷暁宏，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，説明：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：榎谷暁宏，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，説明：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 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
平成 12 年 7 月 11 日	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3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