

(別添)

平成 28 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

平成 23 年度調査より測定結果の報告方法を郵送から E メールに添付する方式に変更したことで、測定結果報告書の個別項目の実施状況について、容易に電子データによるデータベース化が可能となり、これまでは困難だった全参加機関を対象とした検査実施状況の実態把握等が可能となった。

本資料は、検査方法告示（以下、告示法）に基づかない検査を行っている機関がどの程度存在しているのか、それら機関の存在率に統計分析結果別、検査機関別及び検査方法別で傾向がみられるのか確認することを目的として整理したものである。

2. 資料の整理方法等

測定結果報告書の内容から当該機関の検査方法が検査方法告示に基づいているか判断できる項目を抜き出し、回答内容を統計分析結果別、検査機関別、検査方法別比較に図もしくは表を作成した。なお、資料の中では以下の略語（グラフ内）を用いている。

- ・ FL-AAS : (別表第 3) フレームレスー原子吸光光度計による一斉分析法
- ・ F-AAS : (別表第 4) フレームー原子吸光光度計による一斉分析法
- ・ ICP-AES : (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
- ・ ICP-MS : (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
- ・ SE-D-GC/MS : (別表第 17) 溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法
- ・ LC/MS : (別表第 17 の 2) 液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法
- ・ 棄却機関 : Grubbs 検定により棄却された機関
- ・ $|z| \leq 2$ (グラフ内) : z スコアの絶対値が 2 以下であった機関
- ・ $2 < |z| < 3$ (グラフ内) : z スコアの絶対値が 2 より大きく、3 より小さかった機関
- ・ $|z| \geq 3$ (グラフ内) : z スコアの絶対値が 3 以上であった機関
- ・ 登録 (グラフ内) : 登録水質検査機関
- ・ 水道 (グラフ内) : 水道事業者等 (大臣認可及び都道府県知事認可)
- ・ 衛研 (グラフ内) : 衛生研究所等

3. 無機物項目（六価クロム）における検査の実施状況

3. 1. 加熱操作の実施状況

全参加機関における加熱操作の実施状況を表 3.1 および表 3.2 に示す。FL-AAS、F-AAS、ICP-AES および ICP-MS では有機金属等の分解や溶解、金属イオン等の価数を統一するため、方法によらず前処理で加熱操作を行うこととされているが、425 機関中 3 機関 (0.7%) が加熱操作を実施していなかった (表 3.1)。この 3 機関はすべて水道事業者等であり、統計分析結果 (表 3.1) では棄却で 1 機関、 $2 < |z| < 3$ で 1 機関、 $|z| \leq 2$ で 1 機関であり、検査方法別 (表 3.2) では 2 機関が ICP-MS を、1 機関が FL-AAS を用いていた。

表 3.1 加熱処理（六価クロム）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
加熱処理	$ z \geq 3$	17	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	34	0	1	0	2.9
	$ z \leq 2$	363	0	1	0	0.3
	棄却	11	0	1	0	9.1
	合計	425	0	3	0	0.7

表 3.2 加熱処理（六価クロム）（検査方法別）

項目	分析方法	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
加熱処理	フレームレスー原子吸光度計による一斉分析法 (別表第3)	20	0	1	0	5.0
	フレームー原子吸光度計による一斉分析法 (別表第4)	1	0	0	0	0
	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5)	37	0	0	0	0
	誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法 (別表第6)	367	0	2	0	0.5
	合計	425	0	3	0	0.7

3. 2. 定量法

4 検査法における定量法は、FL-AAS および F-AAS は絶対検量線法を、ICP-AES および ICP-MS は内部標準法を用いることと告示法により規定されているが、425 機関中全ての機関が規定通りの定量法を用いていた。

3. 3. 測定波長・質量数

全参加機関における測定に用いた波長・質量数の状況を表 3.3 および表 3.4 に示す。告示法により測定波長もしくは質量数はいずれの検査法においても規定されているが、425 機関中 4 機関 (0.9%) が告示法に規定されていない波長を使用していた (表 3.3)。この 4 機関は水道事業者等 3 機関および衛生研究所等 1 機関であり、統計分析結果 (表 3.3) では $|z| \geq 3$ で 1 機関、 $2 < |z| < 3$ で 1 機関、 $|z| \leq 2$ で 2 機関であり、検査方法別 (表 3.4) では全 4 機関が FL-AAS を用いていた。

表 3.3 測定波長・質量数 (六価クロム) (統計分析結果別)

項目	zスコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
測定波長 測定質量数・ 整数不一致	$ z \geq 3$	17	0	1	0	5.9
	$2 < z < 3$	34	0	0	1	2.9
	$ z \leq 2$	363	0	2	0	0.6
	棄却	11	0	0	0	0
	合計	425	0	3	1	0.9

表 3.4 測定波長・質量数 (六価クロム) (検査方法別)

項目	分析方法	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
測定波長 測定質量数・ 整数不一致	フレームレス原子吸光度計による一斉分析法 (別表第3)	20	0	3	1	20.0
	フレーム原子吸光度計による一斉分析法 (別表第4)	1	0	0	0	0
	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5)	37	0	0	0	0
	誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法 (別表第6)	367	0	0	0	0
	合計	425	0	3	1	0.9

3. 4. 内部標準元素

ICP-AES および ICP-MS における内部標準元素の規定は、ICP-AES ではイットリウムのみ、ICP-MS ではガリウムの他 5 種類を内部標準物質として使用することが告示法により定められているが、404 機関中全ての機関が規定通りの内部標準元素を用いていた。

3. 5. 空試験

全参加機関における空試験の実施状況を表 3.5 および表 3.6 に示す。告示法において、FL-AAS、F-AAS、

ICP-AES および ICP-MS の全てにおいて空試験を行うことが規定されている。425 機関中 1 機関 (0.2%) で空試験を実施していなかった (表 3.5)。この 1 機関は衛生研究所等であり、統計分析結果 (表 3.5) では棄却に分類され、検査方法別 (表 3.6) では FL-AAS を用いていた。

表 3.5 空試験 (六価クロム) (統計分析結果別)

項目	zスコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
空試験	$ z \geq 3$	17	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	34	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	363	0	0	0	0
	棄却	11	0	0	1	9.1
	合計	425	0	0	1	0.2

表 3.6 空試験 (六価クロム) (検査方法別)

項目	分析方法	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
空試験	フレームレス原子吸光度計による一斉分析法 (別表第3)	20	0	0	1	5.0
	フレーム原子吸光度計による一斉分析法 (別表第4)	1	0	0	0	0
	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5)	37	0	0	0	0
	誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法 (別表第6)	367	0	0	0	0
	合計	425	0	0	1	0.2

3. 6. 標準原液

全参加機関における用いた標準原液の状況について図 3.1 から図 3.4 に示す。標準原液については、これまで規定されていた自己調製のものに加え、市販の標準原液および標準液で、値付け証明書等が添付され、かつ、各別表に定める標準液もしくは混合標準液と同濃度の「同濃度標準液」および各別表に定める標準液または混合標準液と同濃度に調製できる「調製可能標準液」(この場合同表に定める標準原液の濃度を超えないものに限る)が使用できることが告示法で規定されている。425機関中 29機関 (6.8%) で告示法どおりの濃度もしくは値付け証明書が添付された標準原液・標準液を用いていなかった (図 3.1)。この結果を統計分析結果別 (図 3.2) でみると $2 < |z| < 3$ の機関の逸脱率が最も高く、検査機関別 (図 3.3) でみると衛生研究所等が 9.8%と最も逸脱率が高く、次いで、水道事業者等、登録水質検査機関の順で多かった。また、検査方法別 (図 3.4) では ICP-AES (13.5%) の機関で逸脱率が最も高かった。

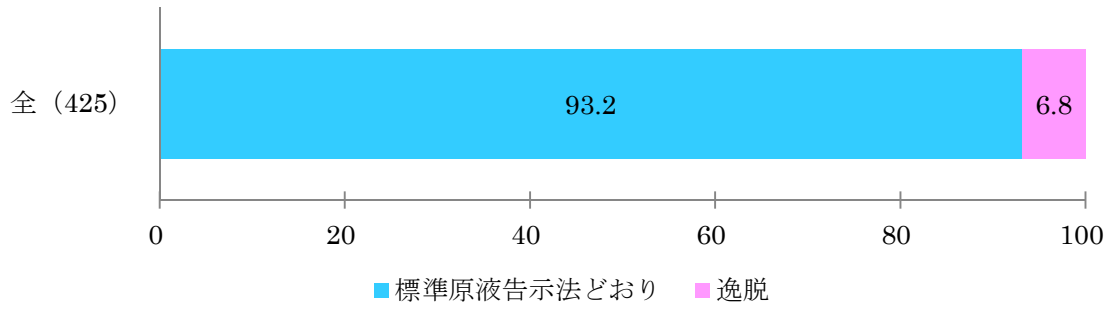


図 3.1 標準原液 (全体) (単位 : %)

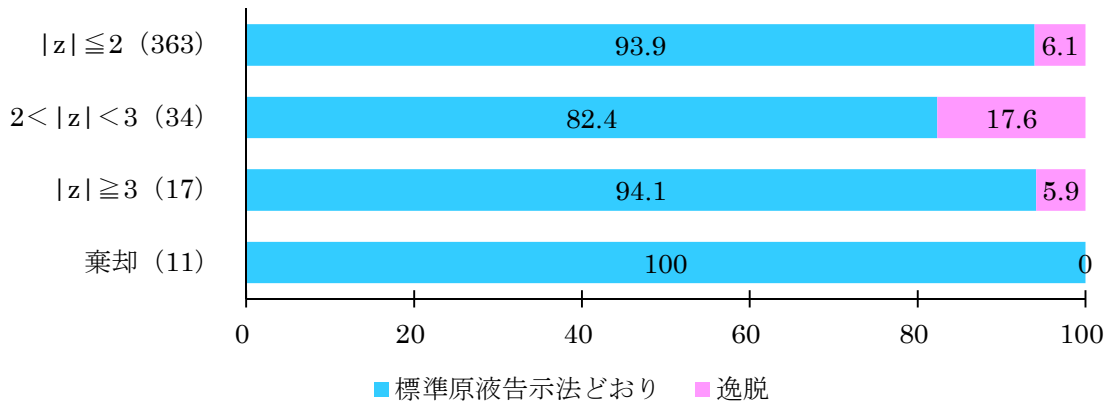


図 3.2 標準原液 (統計分析結果別) (単位 : %)

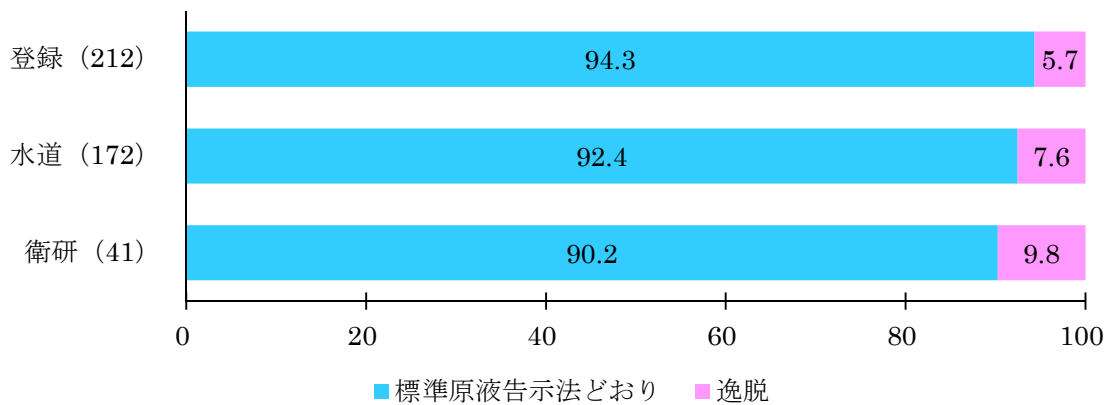


図 3.3 標準原液 (検査機関別) (単位 : %)

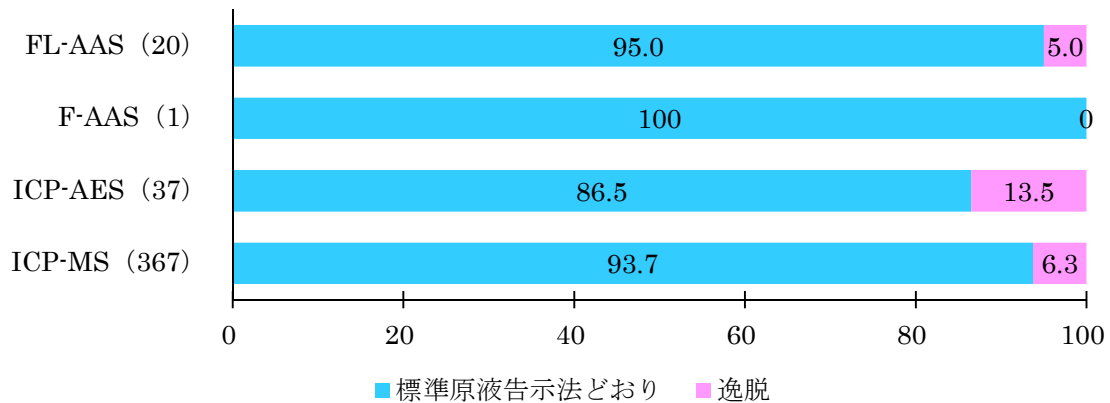


図 3.4 標準原液（検査方法別）（単位：％）

3. 7. 標準原液の種類

全参加機関における用いた標準原液の種類について図 3.5 から 3.9 に示す。検査に用いられていた標準原液の種類については、市販標準原液が 425 機関中 247 機関（58.1％）と最も多く、次いで、市販混合標準原液、自己調製液の順であった（図 3.5）。この結果を統計分析結果別（図 3.6）でみると市販標準原液は棄却機関で、市販混合標準原液は $2 < |z| < 3$ の機関で最も多く、検査機関別（図 3.7）でみると水道事業者等で市販混合標準原液を用いている機関が多く、登録水質検査機関および衛生研究所等では市販標準原液を用いている機関が多かった。また、検査方法別（図 3.8）では ICP-MS で市販混合標準原液を用いている機関が最も多かった。用いた市販の標準原液の値付け証明書が添付の状況（図 3.9）については、市販標準原液では 100％添付されていたのに対し、市販混合標準原液では 177 機関中 24 機関（13.6％）で添付されていない。また、値付け証明書を発行していない試薬メーカーの標準原液を使用したにも関わらず、値付け証明書が添付された市販標準原液を使用したと回答した機関も複数見られた。

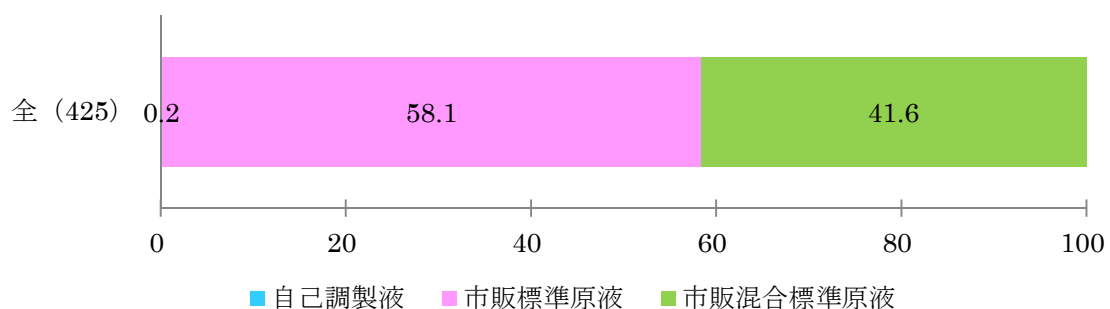


図 3.5 標準原液の種類（全体）（単位：％）

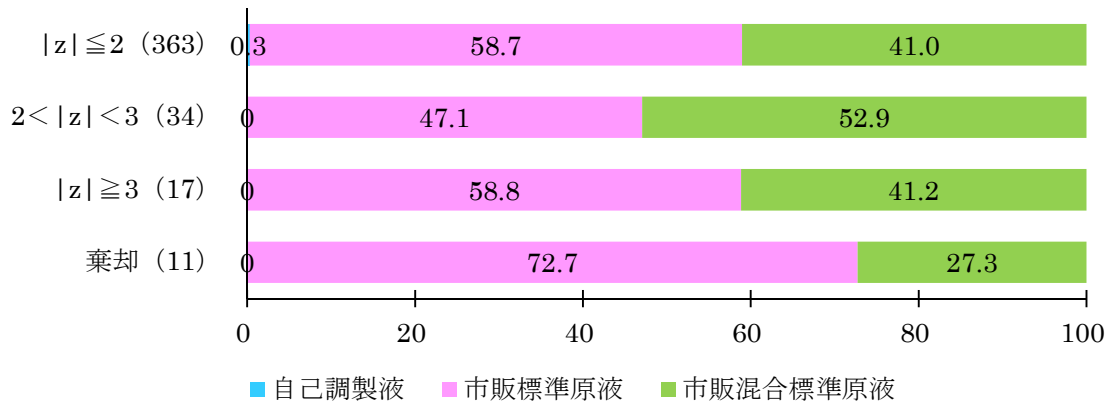


図 3.6 標準原液の種類（統計分析結果別）（単位：％）

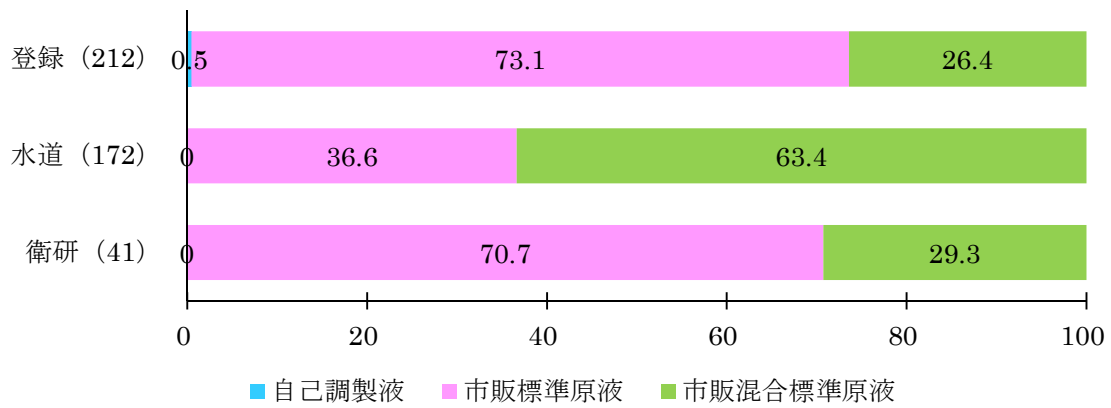


図 3.7 標準原液の種類（検査機関別）（単位：％）

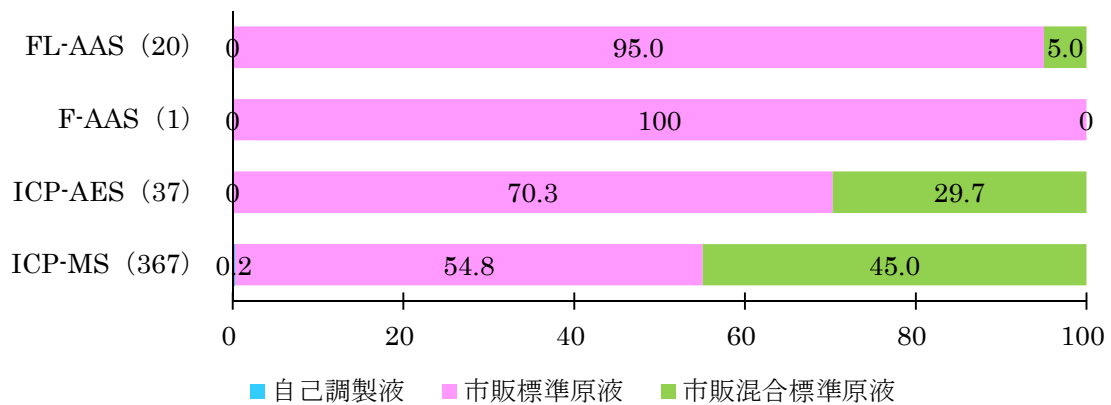


図 3.8 標準原液の種類（検査方法別）（単位：％）

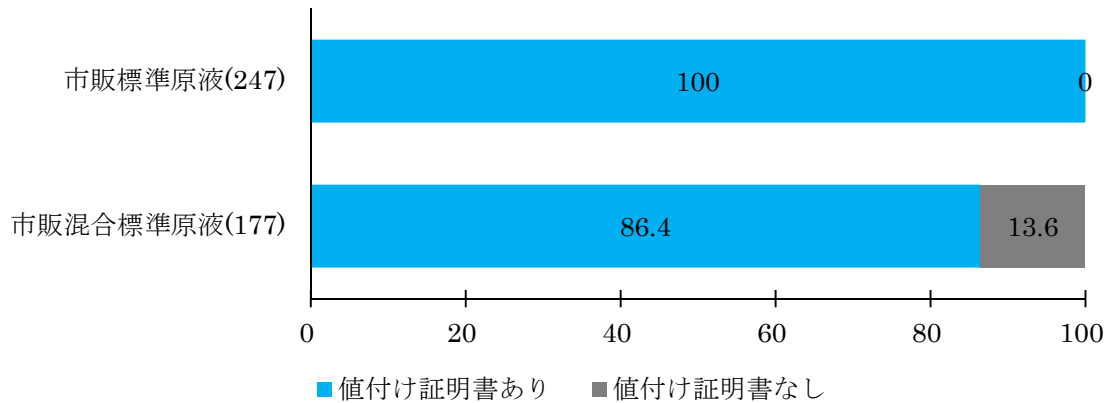


図 3.9 標準原液における値付け証明書の添付状況（単位：％）

3. 8. 標準液の用時調製

全参加機関における標準液の用時調製の実施状況を表 3.7 および表 3.8 に示す。告示法において、標準液は使用の都度調製することと規定されているが、425 機関中 3 機関 (0.7%) が標準液を用時調製せず一定期間保存するとしていた (表 3.7)。この 3 機関は登録水質検査機関 1 機関、水道事業者等 1 機関および衛生研究所等 1 機関であり、統計分析結果 (表 3.7) では全 3 機関が $|z| \leq 2$ に該当し、検査方法別 (表 3.8) では全 3 機関が ICP-MS を用いていた。

表 3.7 標準液の用時調製（六価クロム）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
標準液用時調製	$ z \geq 3$	17	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	34	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	363	1	1	1	0.8
	棄却	11	0	0	0	0
	合計	425	1	1	1	0.7

表 3.8 標準液の用時調製（六価クロム）（検査方法別）

項目	分析方法	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
標準液用時調製	フレームレスー原子吸光度計による一斉分析法(別表第3)	20	0	0	0	0
	フレームー原子吸光度計による一斉分析法(別表第4)	1	0	0	0	0
	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5)	37	0	0	0	0
	誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法(別表第6)	367	1	1	1	0.8
	合計	425	1	1	1	0.7

3. 9. 検量線の濃度範囲

全参加機関における検量線試料の濃度範囲の状況を図 3.10 から図 3.13 に示す。告示法において、検量線試料の濃度の上限は各検査法ともに規定されているが、425 機関中 7 機関 (1.6%) が、告示法の検量線範囲の上限を超えていた。(図 3.10)。この結果を統計分析結果別 (図 3.11) でみると $2 < |z| < 3$ の機関で逸脱率が最も多く (2.9%)、検査機関別 (図 3.12) でみると衛生研究所等 > 水道事業者等 > 登録水質検査機関の順で逸脱率が多かった。また、検査方法別 (図 3.13) では F-AAS 及び ICP-MS の機関でのみで逸脱している機関が認められた。

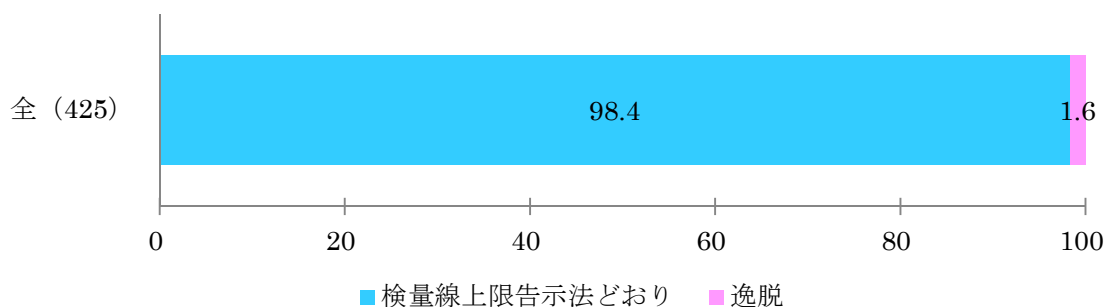


図 3.10 検量線の濃度範囲 (全体) (単位: %)

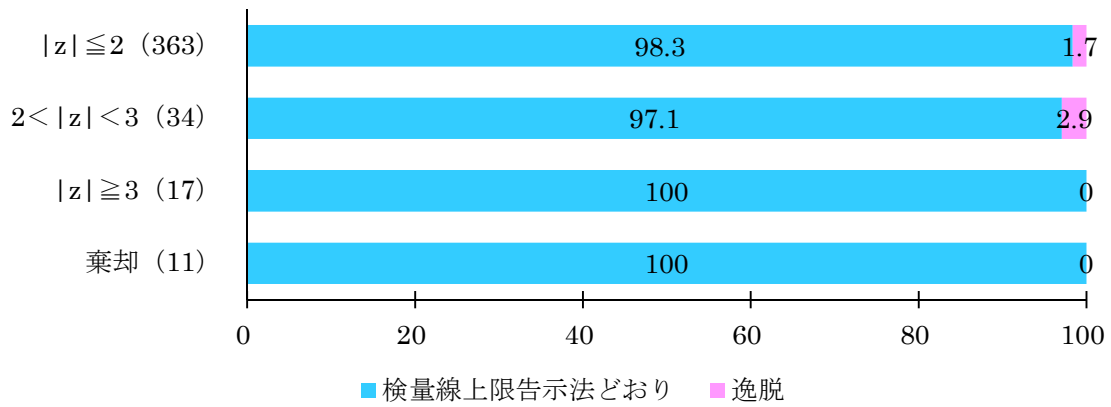


図 3.11 検量線の濃度範囲（統計分析結果別）（単位：％）

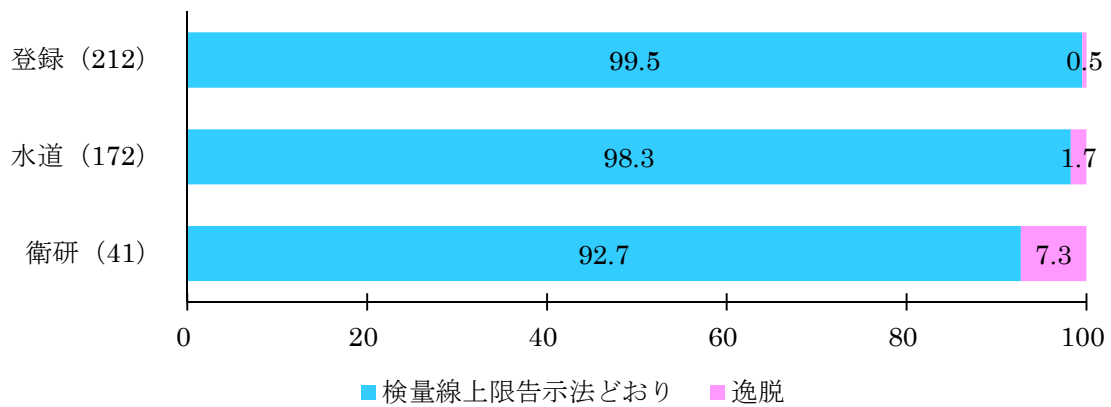


図 3.12 検量線の濃度範囲（検査機関別）（単位：％）

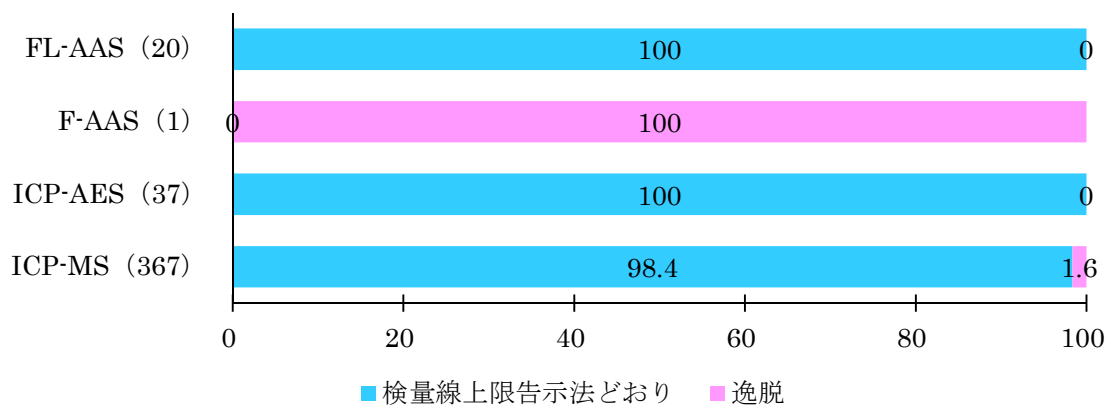


図 3.13 検量線の濃度範囲（検査方法別）（単位：％）

表 3.9 検査の実施状況のまとめ（六価クロム）（検査機関別）

項目名	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
加熱操作	425	0	3	0	0.7
定量法	425	0	0	0	0
測定波長/質量数	425	0	3	1	0.9
内標元素	404	0	0	0	0
空試験	425	0	0	1	0.2
標準原液	425	12	13	4	6.8
標準液の用時調製	425	1	1	1	0.7
検量線の濃度範囲	425	1	3	3	1.6

4. 無機物項目（銅）における検査の実施状況

4. 1. 加熱操作の実施状況

全参加機関における加熱操作の実施状況を表 4.1 および表 4.2 に示す。FL-AAS、F-AAS、ICP-AES および ICP-MS では有機金属等の分解や溶解、金属イオン等の価数を統一するため、方法によらず前処理で加熱操作を行うこととされているが、426 機関中 3 機関 (0.7%) が加熱操作を実施していなかった (表 4.1)。この 3 機関は登録水質検査機関 2 機関、水道事業者等 1 機関であり、統計分析結果 (表 4.1) では $2 < |z| < 3$ で 1 機関、 $|z| \leq 2$ で 2 機関であり、検査方法別 (表 4.2) では F-AAS 以外の 3 検査法ともに各 1 機関が用いていた。

表 4.1 加熱処理（銅）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
加熱処理	$ z \geq 3$	13	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	50	1	0	0	2.0
	$ z \leq 2$	348	1	1	0	0.6
	棄却	15	0	0	0	0
	合計	426	2	1	0	0.7

表 4.2 加熱処理（銅）（検査方法別）

項目	分析方法	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
加熱処理	フレームレスー原子吸光度計による一斉分析法(別表第3)	13	0	1	0	7.7
	フレームー原子吸光度計による一斉分析法(別表第4)	8	0	0	0	0
	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5)	39	1	0	0	2.6
	誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法(別表第6)	366	1	0	0	0
	合計	426	2	1	0	0.7

4. 2. 定量法

4 検査法における定量法は、FL-AAS および F-AAS は絶対検量線法を、ICP-AES および ICP-MS は内部標準法を用いることと告示法により規定されているが、426 機関中全ての機関が規定通りの定量法を用いていた。

4. 3. 測定波長・質量数

告示法により測定波長もしくは質量数はいずれの検査法においても規定されているが、426 機関中全ての機関が規定通りの測定波長もしくは質量数を用いていた。

4. 4. 内部標準元素

ICP-AES および ICP-MS における内部標準元素の規定は、ICP-AES ではイットリウムのみ、ICP-MS ではガリウムその他 5 種類を内部標準物質として使用することが告示法により定められているが、426 機関中全ての機関が規定通りの定量法を用いていた。

4. 5. 空試験

全参加機関における空試験の実施状況を表 4.3 および表 4.4 に示す。告示法において、FL-AAS、F-AAS、ICP-AES および ICP-MS の全てにおいて空試験を行うことが規定されている。426 機関中 1 機関 (0.2%) で空試験を実施していなかった (表 4.3)。この 1 機関は衛生研究所等であり、統計分析結果 (表 4.3) では $|z| \leq 2$ に分類され、検査方法別 (表 4.4) では FL-AAS を用いていた。

表 4.3 空試験（銅）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
空試験	$ z \geq 3$	13	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	50	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	348	0	0	1	0.3
	棄却	15	0	0	0	0
	合計	426	0	0	1	0.2

表 4.4 空試験（銅）（検査方法別）

項目	分析方法	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
空試験	フレームレスー原子吸光度計による一斉分析法(別表第3)	13	0	0	0	0
	フレームー原子吸光度計による一斉分析法(別表第4)	8	0	0	1	12.5
	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5)	39	0	0	0	0
	誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法(別表第6)	366	0	0	0	0
	合計	426	0	0	1	0.2

4. 6. 標準原液

全参加機関における用いた標準原液の状況について図 4.1 から図 4.4 に示す。標準原液については、これまで規定されていた自己調製のものに加え、市販の標準原液および標準液で、値付け証明書等が添付され、かつ、各別表に定める標準液もしくは混合標準液と同濃度の「同濃度標準液」および各別表に定める標準液または混合標準液と同濃度に調製できる「調製可能標準液」（この場合同表に定める標準原液の濃度を超えないものに限る）が使用できることが告示法で規定されている。426機関中30機関(7.0%)で告示法どおりの濃度もしくは値付け証明書が添付された標準原液・標準液を用いていなかった(図 4.1)。この結果を統計分析結果別(図 4.2)で見ると棄却機関の逸脱率が最も高く、検査機関別(図 4.3)で見ると衛生研究所等が 11.9%と最も逸脱率が高く、次いで、水道事業者等、登録水質検査機関の順であった。また、検査方法別(図 4.4)では ICP-AES (12.8%) で逸脱率が高かった。

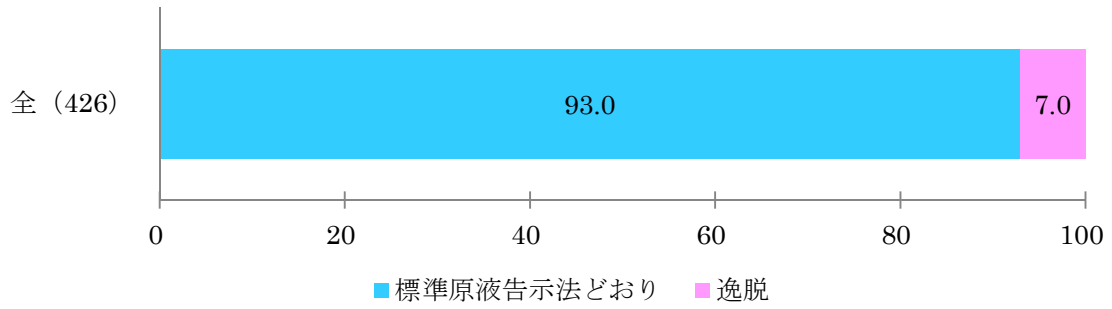


図 4.1 標準原液（全体）（単位：％）

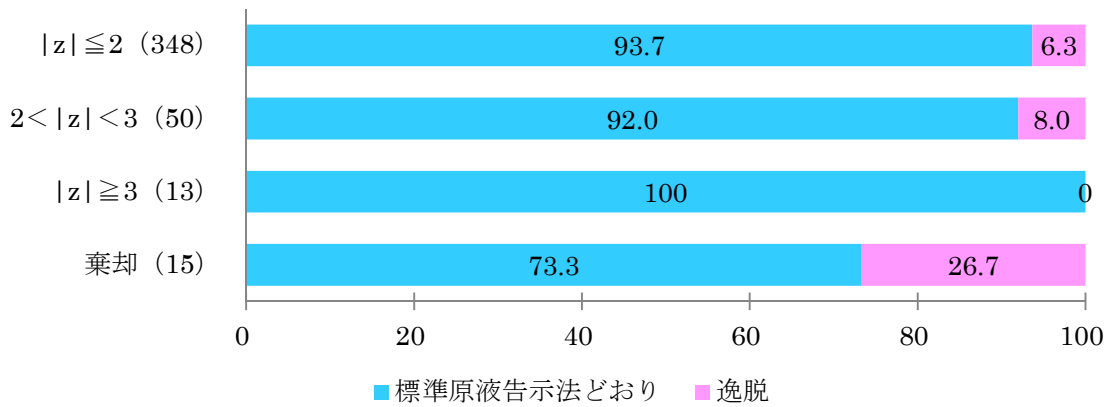


図 4.2 標準原液（統計分析結果別）（単位：％）

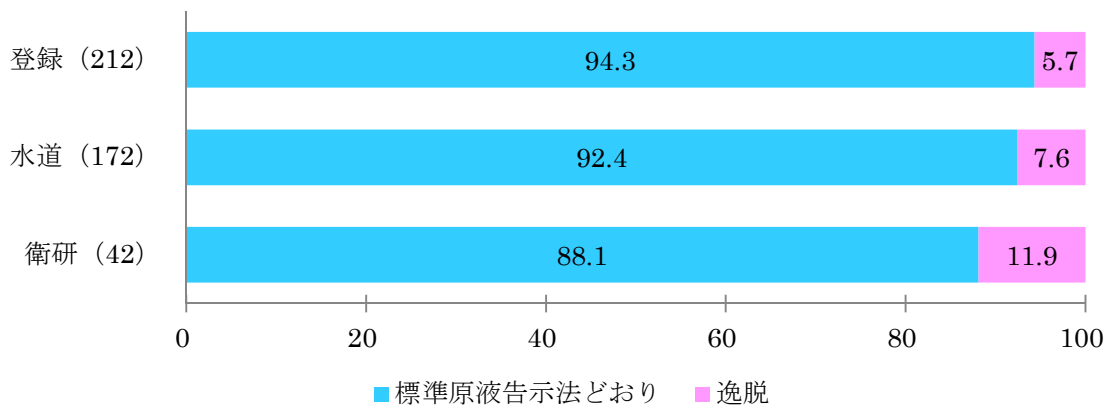


図 4.3 標準原液（検査機関別）（単位：％）

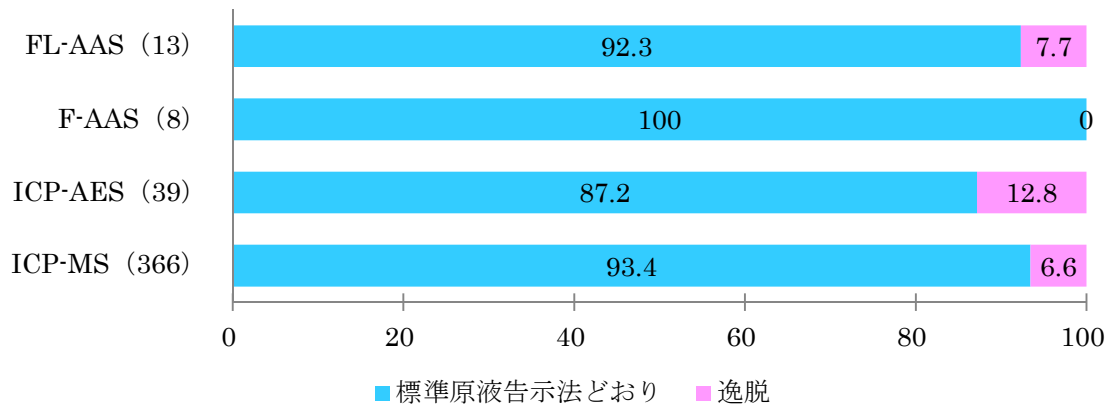


図 4.4 標準原液（検査方法別）（単位：％）

4. 7. 標準原液の種類

全参加機関における用いた標準原液の種類について図 4.5 から 4.9 に示す。検査に用いられていた標準原液の種類については、市販標準原液が 425 機関中 249 機関（58.5％）と最も多く、次いで、市販混合標準原液、自己調製液の順であった（図 4.5）。この結果を統計分析結果別（図 4.6）でみると市販標準原液は $|Z| \geq 3$ の機関で、市販混合標準原液は棄却機関で最も多く、検査機関別（図 4.7）でみると水道事業者等で市販混合標準原液を用いている機関が多く、登録水質検査機関および衛生研究所等では市販標準原液を用いている機関が多かった。また、検査方法別（図 4.8）では ICP-MS で市販混合標準原液を用いている機関が最も多かった。用いた市販の標準原液の値付け証明書が添付の状況（図 4.9）については、市販標準原液では 249 機関中 1 機関（0.4％）であったのに対し、市販混合標準原液では 177 機関中 24 機関（13.6％）で添付されていなかった。また、値付け証明書を発行していない試薬メーカーの標準原液を使用したにも関わらず、値付け証明書が添付された市販標準原液を使用したと回答した機関も複数見られた。

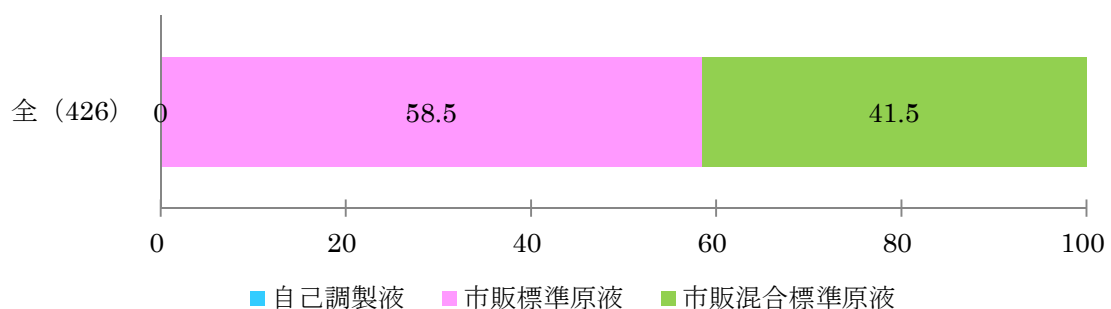


図 4.5 標準原液の種類（全体）（単位：％）

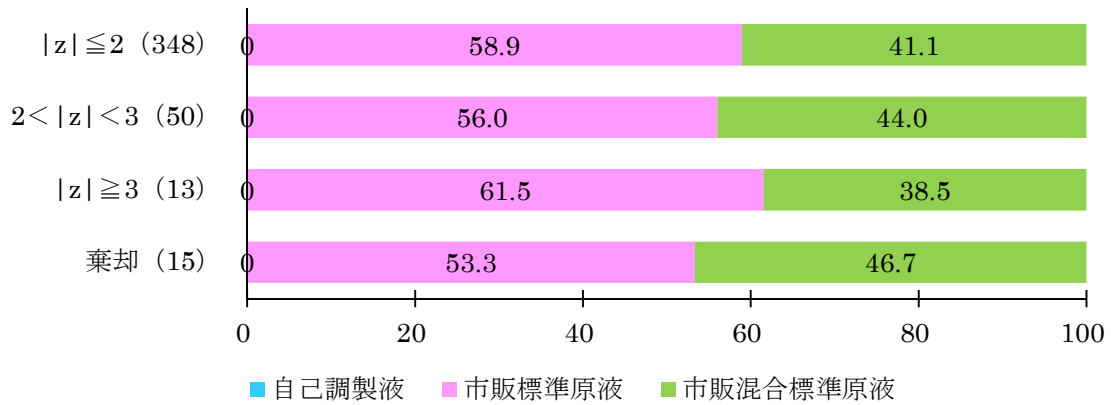


図 4.6 標準原液の種類（統計分析結果別）（単位：％）

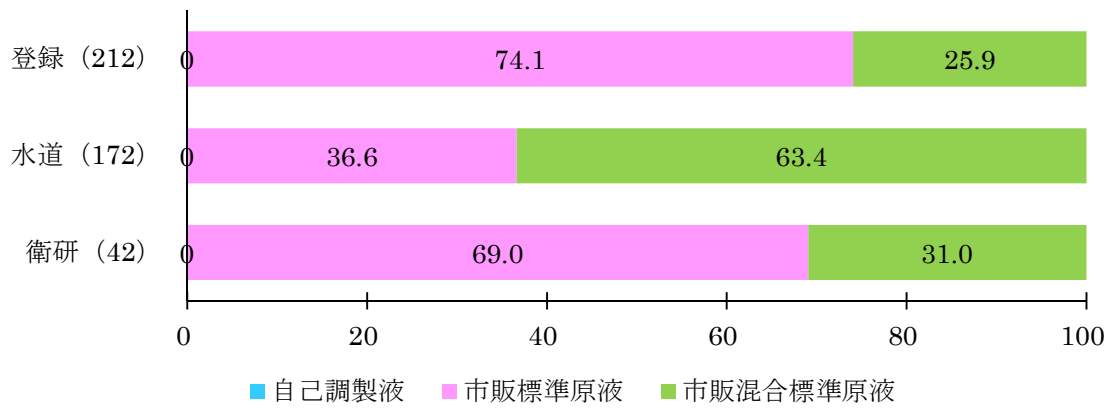


図 4.7 標準原液の種類（検査機関別）（単位：％）

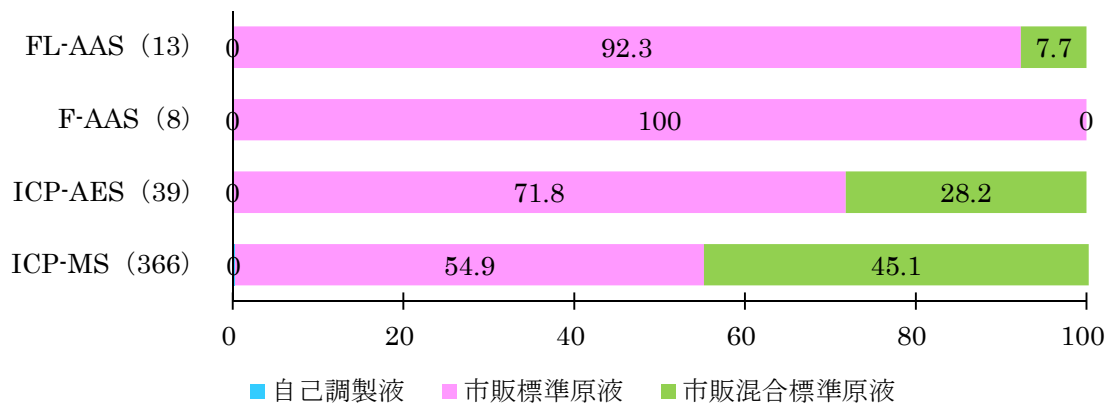


図 4.8 標準原液の種類（検査方法別）（単位：％）

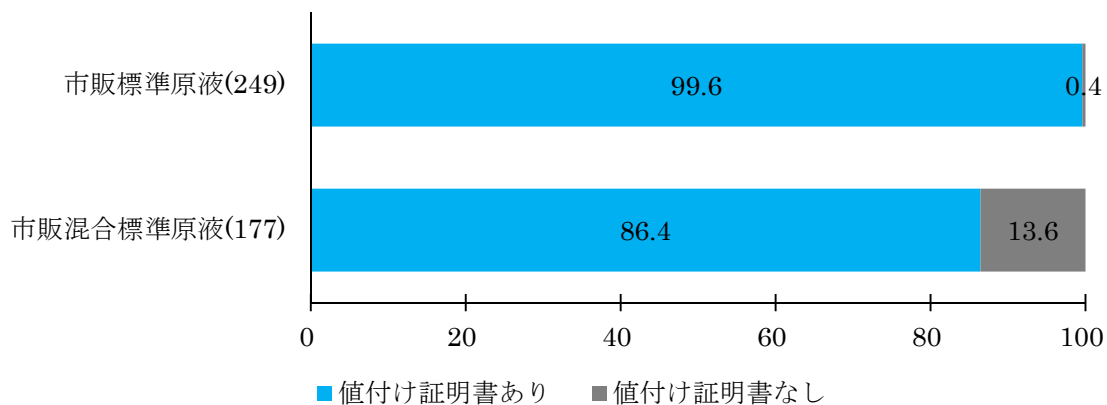


図 4.9 標準原液における値付け証明書の添付状況（単位：％）

4. 8. 標準液の用時調製

全参加機関における標準液の用時調製の実施状況を表 4.5 および表 4.6 に示す。告示法において、標準液は使用の都度調製することと規定されているが、426 機関中 4 機関（0.9%）が標準液を用時調製せず一定期間保存するとしていた（表 4.5）。この 4 機関は登録水質検査機関 1 機関、水道事業者等 2 機関および衛生研究所等 1 機関であり、統計分析結果（表 4.5）では 1 機関が棄却および 3 機関が $|z| \leq 2$ に該当し、検査方法別（表 4.6）では全 4 機関が ICP-MS を用いていた。

表 4.5 標準液の用時調製（銅）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
標準液用時調製	$ z \geq 3$	13	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	50	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	348	0	2	1	0.9
	棄却	15	1	0	0	6.7
	合計	426	1	2	1	0.9

表 4.6 標準液の用時調製（銅）（検査方法別）

項目	分析方法	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
標準液用時調製	フレームレス原子吸光度計による一斉分析法(別表第3)	13	0	0	0	0
	フレーム原子吸光度計による一斉分析法(別表第4)	8	0	0	0	0
	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5)	39	0	0	0	0
	誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法(別表第6)	366	1	2	1	1.1
	合計	426	1	2	1	0.9

4. 9. 検量線の濃度範囲

全参加機関における検量線試料の濃度範囲の状況を図 4.10 から図 4.13 に示す。告示法において、検量線試料の濃度の上限は各検査法ともに規定されているが、426 機関中 10 機関（2.3%）が、告示法の検量線範囲の上限を超えていた。（図 4.10）。この結果を統計分析結果別（図 4.11）で見ると $|z| \leq 2$ の機関で逸脱率が最も高く（2.6%）、検査機関別（図 4.12）で見ると衛生研究所等 > 水道事業者等 > 登録水質検査機関の順で逸脱率が高かった。また、検査方法別（図 4.13）では F-AAS の機関で逸脱率が最も高く、次いで、FL-AAS、ICP-MS の機関の順で逸脱率が高かった。

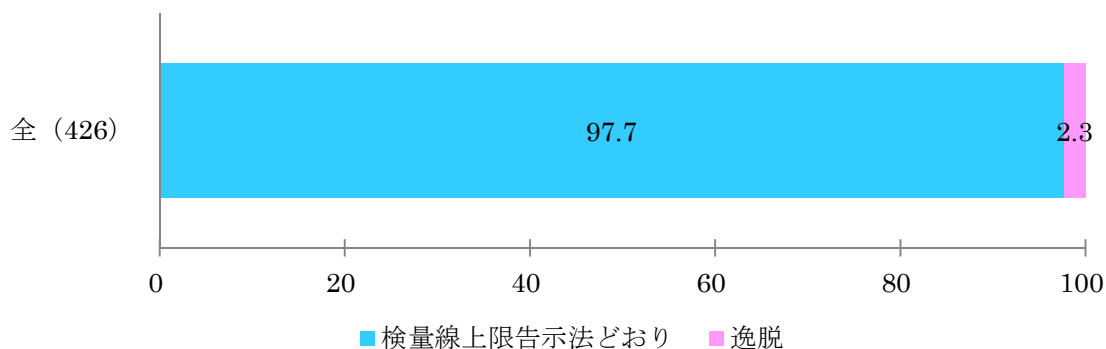


図 4.10 検量線の濃度範囲（全体）（単位：%）

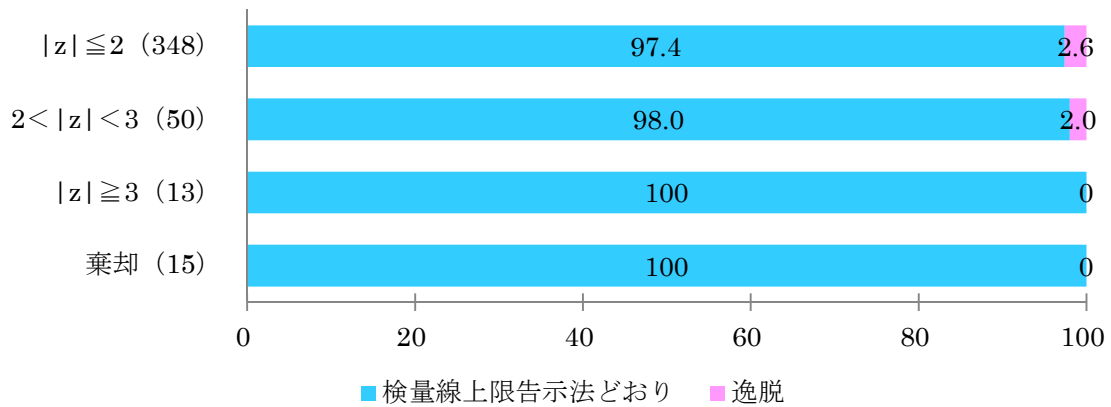


図 4.11 検量線の濃度範囲（統計分析結果別）（単位：％）

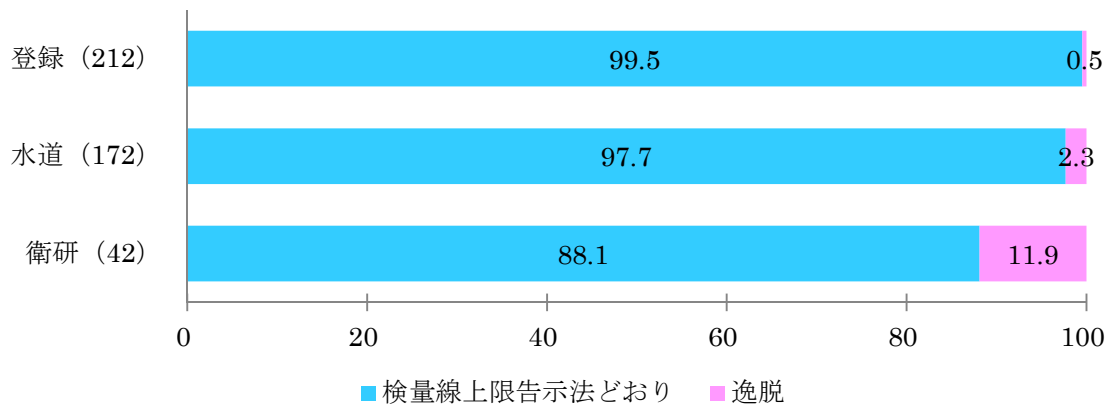


図 4.12 検量線の濃度範囲（検査機関別）（単位：％）

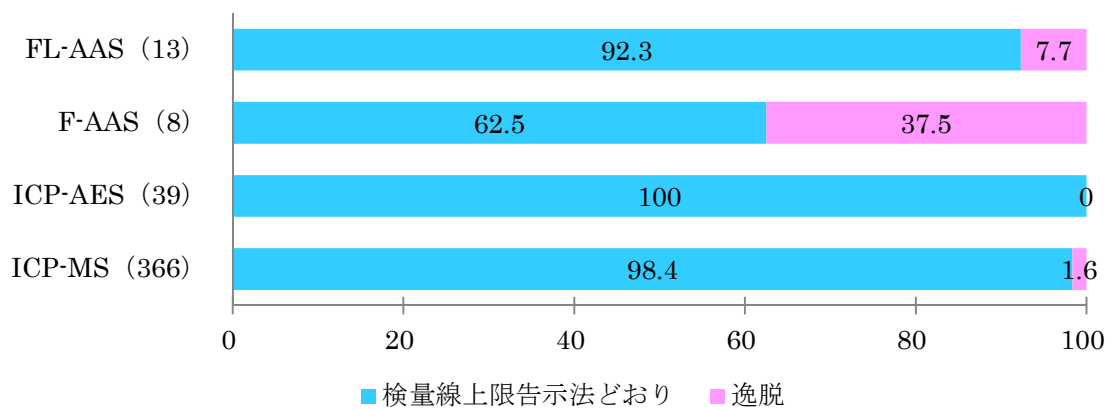


図 4.13 検量線の濃度範囲（検査方法別）（単位：％）

表 4.7 検査の実施状況のまとめ（銅）（検査機関別）

項目名	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
加熱操作	426	2	1	0	0.7
定量法	426	0	0	0	0
測定波長/質量数	426	0	0	0	0
内標元素	405	0	0	0	0
空試験	426	0	0	1	0.2
標準原液	426	12	13	5	7.0
標準液の用時調製	426	1	2	1	0.9
検量線の濃度範囲	426	1	4	5	2.3

5. 有機物項目（ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸）における検査の実施状況

5. 1. 塩析

告示法において、SE-D-GC/MS では塩析操作を行うことと規定されているが、280 機関中全ての機関が規定通りの定量法を用いていた。

5. 2. 塩析試薬添加量

SE-D-GC/MS を用いた機関における塩析試薬添加量の状況を表 5.1 および表 5.2 に示す。SE-D-GC/MS では塩析操作で使用する NaCl 量は検水量 50 mL に対して 20 g を加えることと規定されているが、ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸共に、塩析操作を実施した 280 機関中 2 機関 (0.7%) が規定どおり添加していなかった (表 5.1 および表 5.2)。この 2 機関は水道事業者等であり、統計分析結果 (表 5.1 および表 5.2) では両機関とも $|z| \leq 2$ に該当した。両機関は用いる検水量を 20 mL および 40 mL に変更しており、それに伴う逸脱と推測される。

表 5.1 塩析試薬添加量（ジクロロ酢酸）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等 (ジクロロ酢酸)	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
塩析添加試薬量	$ z \geq 3$	10	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	25	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	237	0	2	0	0.8
	棄却	8	0	0	0	0
	合計	280	0	2	0	0.7

表 5.2 塩析試薬添加量（トリクロロ酢酸）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等 (トリクロロ酢酸)	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する 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	
塩析添加試薬量	$ z \geq 3$	9	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	16	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	251	0	2	0	0.8
	棄却	4	0	0	0	0
	合計	280	0	2	0	0.7

5. 3. 脱水

SE-D-GC/MS を用いた機関における脱水の状況を表 5.3 および表 5.4 に示す。SE-D-GC/MS では無水硫酸ナトリウムによる脱水を行うことが規定されているが、ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸共に、280 機関中 2 機関（0.7%）が規定どおり脱水を行っていなかった（表 5.3 および表 5.4）。この 2 機関は登録水質検査機関及び水道事業者等であり、統計分析結果（表 5.3 および表 5.4）ではジクロロ酢酸においては $|z| \geq 3$ 及び $|z| \leq 2$ に各 1 機関、トリクロロ酢酸においては $2 < |z| < 3$ 及び $|z| \leq 2$ に各 1 機関の該当があった。

表 5.3 脱水（ジクロロ酢酸）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等 (ジクロロ酢酸)	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する 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	
脱水	$ z \geq 3$	10	1	0	0	10.0
	$2 < z < 3$	25	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	237	0	1	0	0.4
	棄却	8	0	0	0	0
	合計	280	1	1	0	0.7

表 5.4 脱水（トリクロロ酢酸）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等 (トリクロロ酢酸)	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する 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	
脱水	$ z \geq 3$	9	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	16	1	0	0	6.3
	$ z \leq 2$	251	0	1	0	0.4
	棄却	4	0	0	0	0
	合計	280	1	1	0	0.7

5. 4. pH 調製

告示法において、SE-D-GC/MS では硫酸（1+1）を用いて pH を 0.5 以下に調整することが規定されているが、280 機関中全ての機関が規定通り行っていた。

5. 5. 抽出溶媒種類

告示法において、SE-D-GC/MS では溶媒抽出に *tert*-ブチル-メチルエーテルを用いることが規定されているが、280 機関中全ての機関が規定通り行っていた。

5. 6. 抽出溶媒量

SE-D-GC/MS を用いた機関における溶媒抽出に用いる溶媒量の状況を表 5.5 および表 5.6 に示す。告示法において、SE-D-GC/MS では溶媒抽出に用いる溶媒量は *tert*-ブチル-メチルエーテルを 4 mL 用いることが規定されているが、クロロ酢酸およびトリクロロ酢酸共に、280 機関中 1 機関（0.4%）が規定どおりの溶媒量で行っていなかった（表 5.5 および表 5.6）。この 1 機関は水道事業者等であり、統計分析結果（表 5.5 および表 5.6）では $|z| \leq 2$ であった。当該機関は用いる検水量を 20 mL に変更しており、それに伴う逸脱と推測される。

表 5.5 抽出溶媒量（ジクロロ酢酸）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等 (ジクロロ酢酸)	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する 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	
抽出溶媒量	$ z \geq 3$	10	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	25	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	237	0	1	0	0.4
	棄却	8	0	0	0	0
	合計	280	0	1	0	0.4

表 5.6 抽出溶媒量（トリクロロ酢酸）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等 (トリクロロ酢酸)	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する 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	
抽出溶媒量	$ z \geq 3$	9	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	16	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	251	0	1	0	0.4
	棄却	4	0	0	0	0
	合計	280	0	1	0	0.4

5. 7. 誘導体化試薬種類

告示法において、SE-D-GC/MS では誘導体化にはジアゾメタンを用いることが規定されているが、280機関中全ての機関が規定通りの誘導体化試薬を用いていた。

5. 8. 誘導体化試薬添加量

SE-D-GC/MS を用いた機関における誘導体化試薬添加量の状況を表 5.7 および表 5.8 に示す。告示法において、SE-D-GC/MS では誘導体化に用いるジアゾメタンの添加量は、*tert*-ブチルメチルエーテル 1 mL に対し 0.1 mL と規定されているが、クロロ酢酸およびトリクロロ酢酸共に、280 機関中 2 機関 (0.7%) が規定どおり行っていない、もしくは未報告であった (表 5.7 および表 5.8)。この 2 機関は登録水質検査機関 1 機関および水道事業者等 1 機関であり、統計分析結果 (表 5.7 および表 5.8) では両機関とも $|z| \leq 2$ であった。2 機関の内 1 機関は用いる分取した *tert*-ブチルメチルエーテルの量を 0.75 mL に変更しており、それに伴う逸脱と推測される。

表 5.7 誘導体化試薬添加量（ジクロロ酢酸）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等 (ジクロロ酢酸)	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する 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	
誘導体化試薬 添加量	$ z \geq 3$	10	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	25	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	237	1	1	0	0.8
	棄却	8	0	0	0	0
	合計	280	1	1	0	0.7

表 5.8 誘導体化試薬添加量（トリクロロ酢酸）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等 (トリクロロ酢酸)	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する 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	
誘導体化試薬 添加量	$ z \geq 3$	9	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	16	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	251	1	1	0	0.8
	棄却	4	0	0	0	0
	合計	280	1	1	0	0.7

5. 9. 測定波長・質量数（対象項目および内部標準物質）

告示法において、SE-D-GC/MS ではジクロロ酢酸の測定質量数には $m/z=83$ 、 85 、トリクロロ酢酸の測定質量数は $m/z=117$ 、 119 、内部標準物質の 1,2,3-トリクロロプロパンの測定質量数は $m/z=75$ 、 110 を用いることが規定されているが、280 機関中全ての機関が規定通りの測定質量数を用いていた。

5. 10. 定量法

告示法において、定量法には SE-D-GC/MS では内部標準法、LC/MS では絶対検量線法を用いることが規定されているが、396 機関中全ての機関が規定通りの定量法を用いていた。

5. 11. 空試験

告示法において、SE-D-GC/MS および LC/MS とともに空試験を行うことと規定されているが、396 機関中全ての機関が規定通り空試験を行っていた。

5. 12. 内部標準物質

告示法において、SE-D-GC/MS では 1,2,3-トリクロロプロパンを内部標準物質として用いることと規定されているが、280 機関中全ての機関が規定通りの内部標準物質を用いていた。

5. 13. 内部標準原液/内部標準液濃度

SE-D-GC/MS を用いた機関における内部標準原液/標準液濃度の状況を図 5.1 から図 5.4 に示す。告示法において、SE-D-GC/MS では内部標準原液は 10000 mg/L、内部標準液は 5 mg/L と規定されているが、280 機関中 29 機関（10.4%）がどちらか片方で規定どおり行っていなかった（図 5.1）。統計分析結果別（図 5.2 および 5.3）で見ると、ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸共に $|z| \geq 3$ の機関で逸脱率が最も高く、次いで $|z| \leq 2$ 、 $2 < |z| < 3$ の順であり、検査機関別（図 5.4）で見ると、水道事業者等>衛生研究所等>登録水質検査機関の順で逸脱率が高かった。

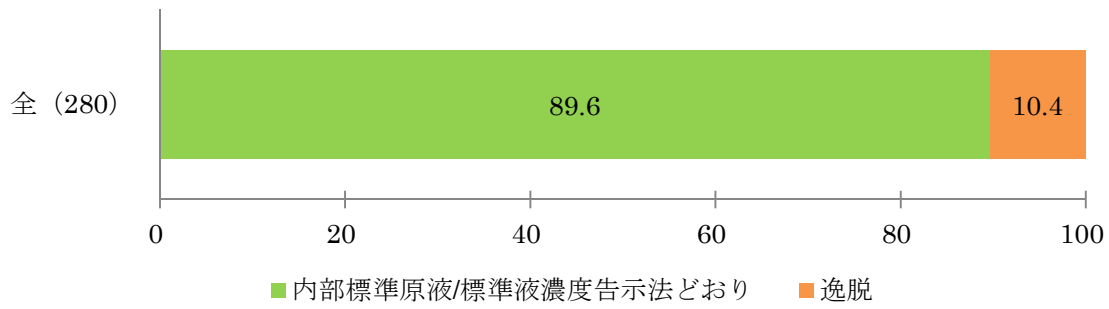


図 5.1 内部標準原液/内部標準液濃度 (全体) (単位 : %)

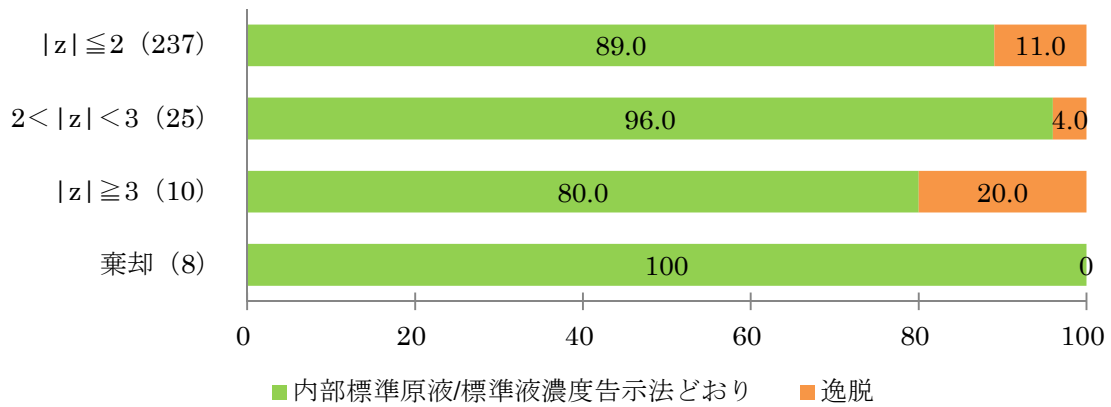


図 5.2 内部標準原液/内部標準液濃度 (統計分析結果別) (ジクロロ酢酸) (単位 : %)

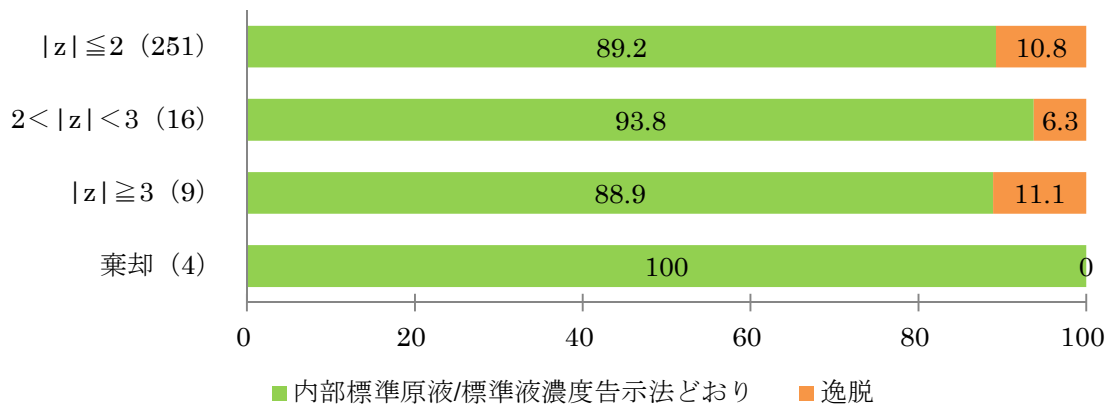


図 5.3 内部標準原液/内部標準液濃度 (統計分析結果別) (トリクロロ酢酸) (単位 : %)

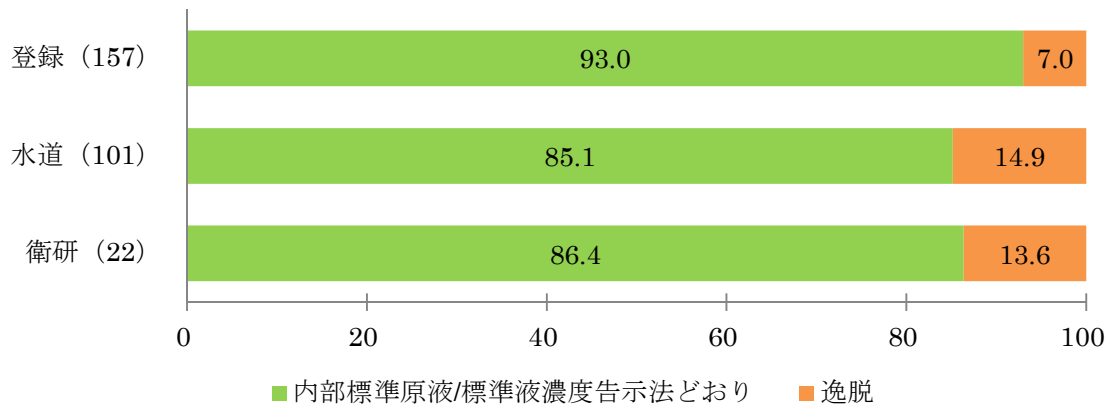


図 5.4 内部標準原液/内部標準液濃度（検査機関別）（単位：％）

5. 1 4. 標準原液

全参加機関における用いた標準原液の状況について図 5.5 から図 5.9 に示す。標準原液については、これまで規定されていた自己調製のものに加え、市販の標準原液および標準液で、値付け証明書等が添付され、かつ、各別表に定める標準液もしくは混合標準液と同濃度の「同濃度標準液」および各別表に定める標準液または混合標準液と同濃度に調製できる「調製可能標準液」（この場合同表に定める標準原液の濃度を超えないものに限る）が使用できることが告示法で規定されている。396 機関中 193 機関（48.7％）で告示法どおりの濃度もしくは値付け証明書が添付された標準原液・標準液を用いていなかった（図 5.5）。この結果を統計分析結果別（図 5.6 および図 5.7）で見ると、ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸で $|z| \geq 3$ の機関で逸脱率が最も高く、検査機関別（図 5.8）で見ると水道事業者等が 56.3％と逸脱率が最も高く、次いで、衛生研究所等、登録水質検査機関の順であった。また、検査方法別（図 5.9）では両検査法共にほぼ同等であった。

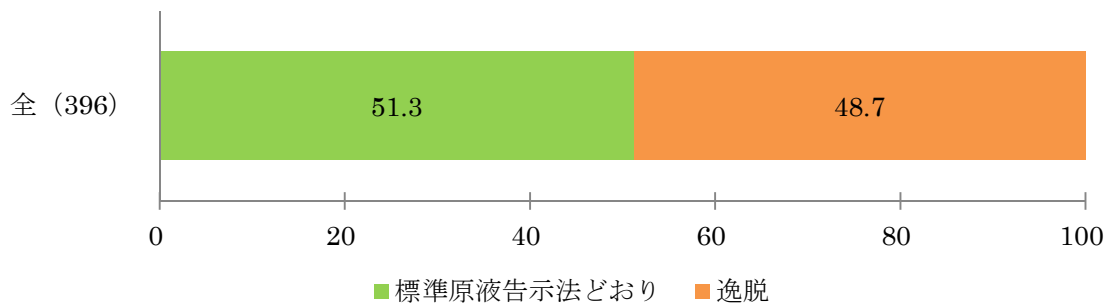


図 5.5 標準原液（全体）（単位：％）

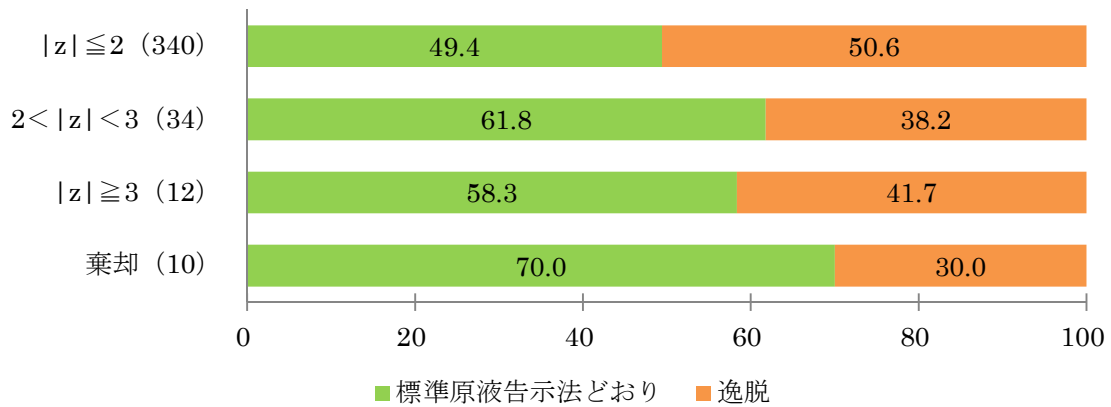


図 5.6 標準原液（統計分析結果別）（ジクロロ酢酸）（単位：％）

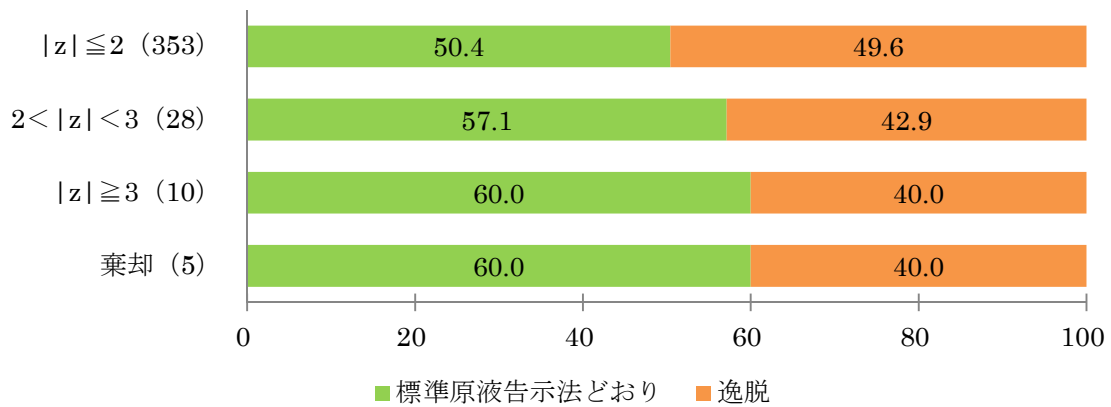


図 5.7 標準原液（統計分析結果別）（トリクロロ酢酸）（単位：％）

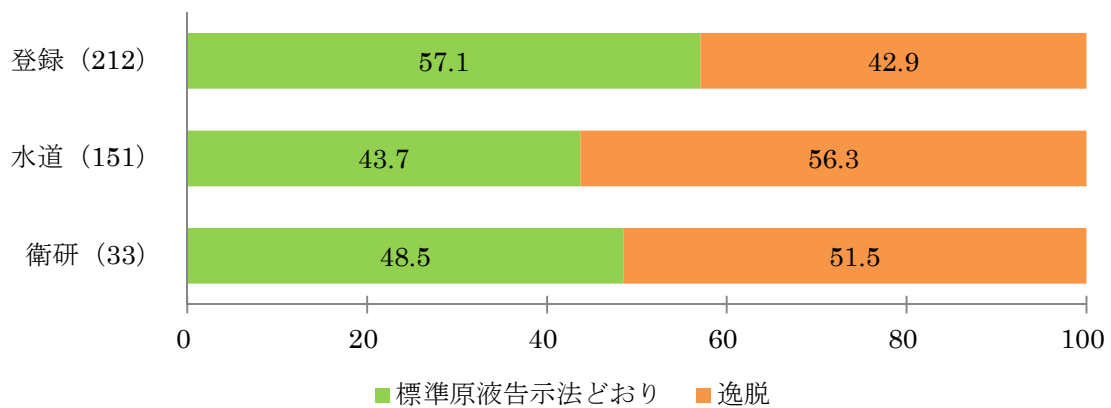


図 5.8 標準原液（検査機関別）（単位：％）

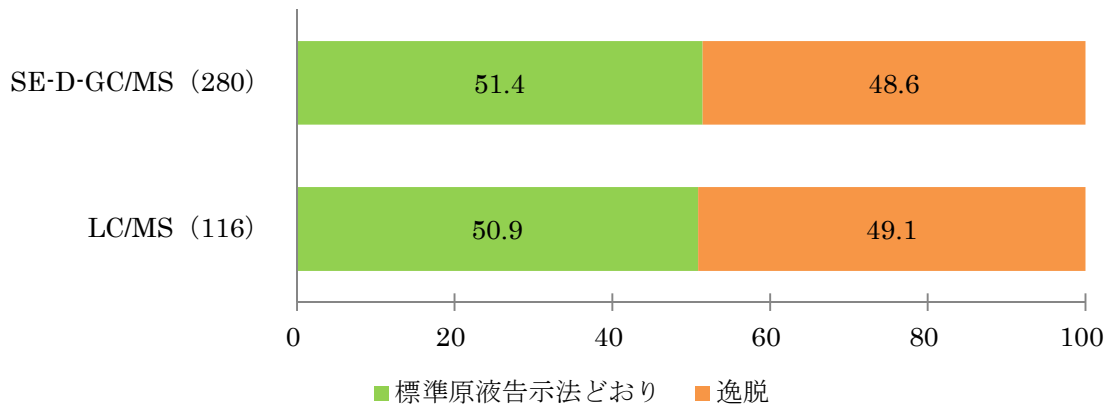


図 5.9 標準原液（検査方法別）（単位：％）

5. 1 5. 標準原液の種類

全参加機関における用いた標準原液の種類について図 5.10 から 5.15 に示す。検査に用いられていた標準原液の種類については、市販混合標準原液が 396 機関中 354 機関（89.4％）と最も多く、次いで、市販標準原液、自己調製液の順であった（図 5.10）。この結果を統計分析結果別（図 5.11 および図 5.12）でみるとジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸共に、棄却機関で市販標準原液の割合が最も高く、検査機関別（図 5.13）でみるといずれの機関でも市販混合標準原液の割合が最も高く、その割合は水道事業者等＞衛生研究所等＞登録水質検査機関の順で高かった。また、検査方法別（図 5.13）では両検査方法ともに同様の分布を示し、市販混合標準原液を用いている機関が最も多かった。用いた市販の標準原液の値付け証明書が添付の状況（図 5.14）については、市販標準原液および市販混合標準原液ともに約半数で値付け証明書が添付されていなかった。また、値付け証明書を発行していない試薬メーカーの標準原液を使用したにも関わらず、値付け証明書が添付された市販標準原液を使用したと回答した機関も複数見られた。

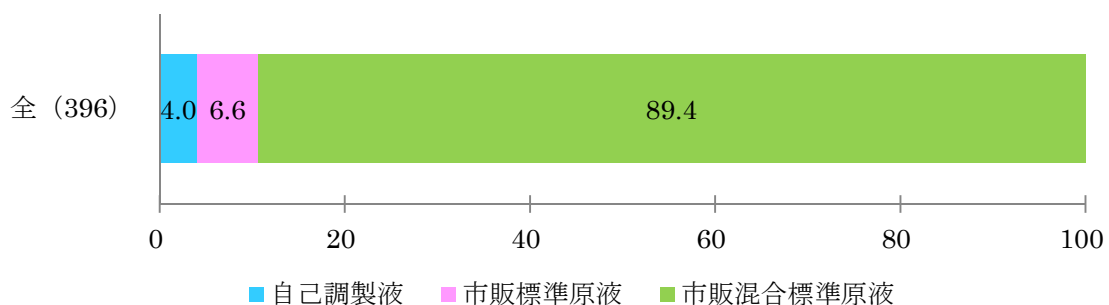


図 5.10 標準原液の種類（全体）（単位：％）

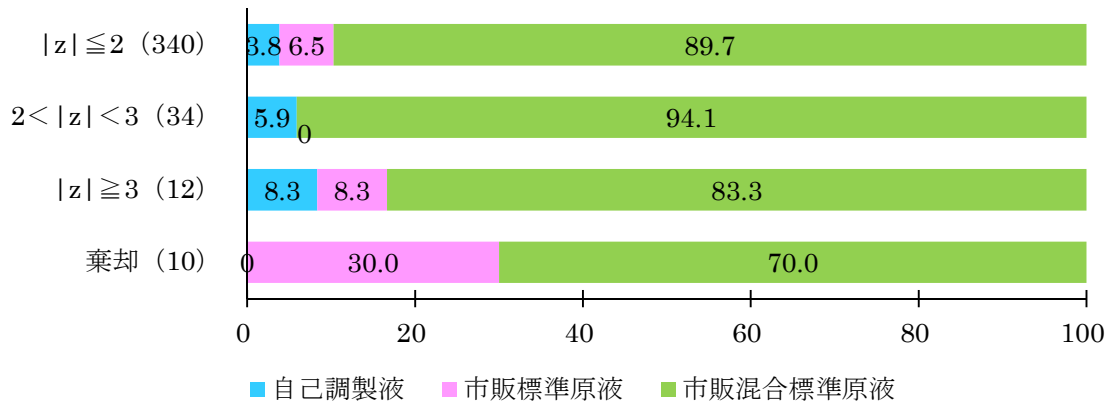


図 5.11 標準原液の種類（統計分析結果別）（ジクロロ酢酸）（単位：％）

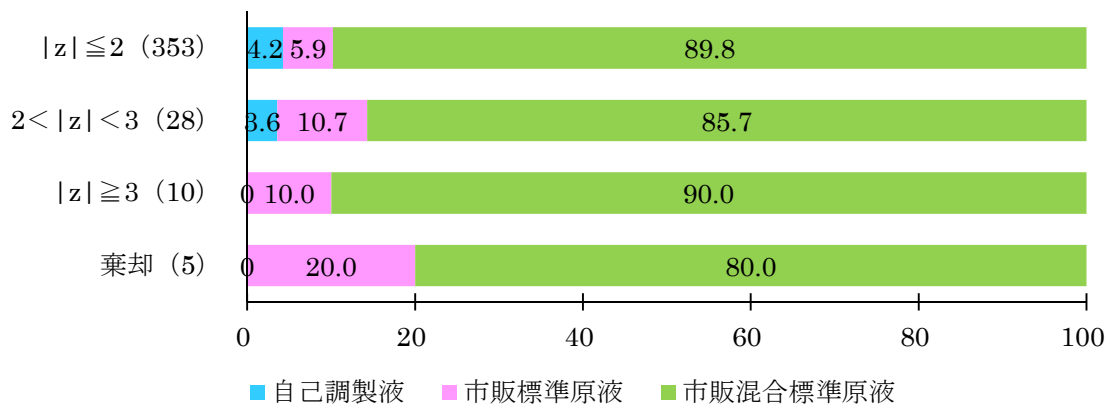


図 5.12 標準原液の種類（統計分析結果別）（トリクロロ酢酸）（単位：％）

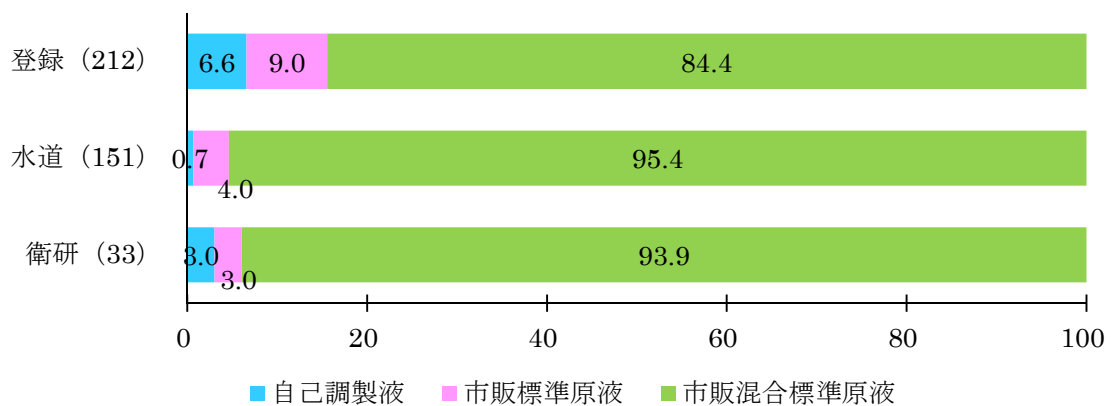


図 5.13 標準原液の種類（検査機関別）（単位：％）

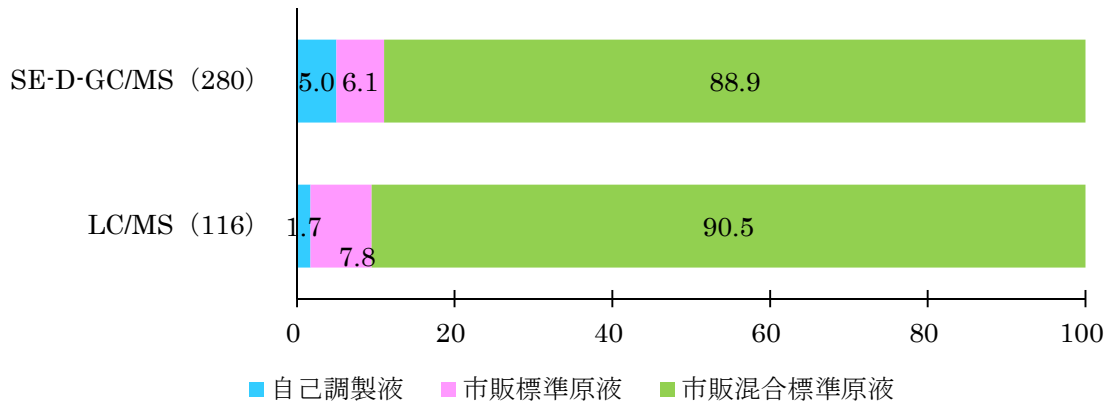


図 5.14 標準原液の種類（検査方法別）（単位：％）

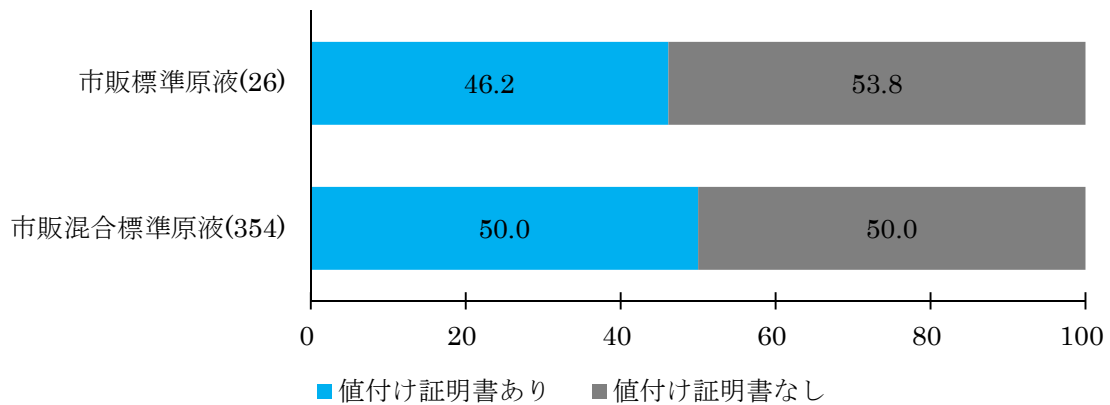


図 5.15 標準原液における値付け証明書の添付状況（単位：％）

5. 1 6. 標準液の用時調製

全参加機関における標準液の用時調製の実施状況を表 5.9 から表 5.11 に示す。告示法において、標準液は使用の都度調製することと規定されているが、396 機関中 5 機関（1.3%）が標準液を用時調製せず一定期間保存するとしていた（表 5.9 および表 5.10）。この 5 機関は登録水質検査機関 2 機関、水道事業者等 1 機関および衛生研究所等 2 機関であり、統計分析結果（表 5.9 および表 5.10）ではジクロロ酢酸については 1 機関が棄却および $|z| \geq 3$ 、3 機関が $|z| \leq 2$ に該当し、トリクロロ酢酸については 2 機関が $2 < |z| < 3$ 、3 機関が $|z| \leq 2$ に該当した。検査方法別（表 5.11）では 3 機関が SE-D-GC/MS を、2 機関が LC/MS を用いていた。

表 5.9 標準液の用時調製（ジクロロ酢酸）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等 (ジクロロ酢酸)	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する 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	
標準液用時調製	$ z \geq 3$	12	0	0	1	8.3
	$2 < z < 3$	34	0	0	0	0
	$ z \leq 2$	340	1	1	1	0.9
	棄却	10	1	0	0	10.0
	合計	396	2	1	2	1.3

表 5.10 標準液の用時調製（トリクロロ酢酸）（統計分析結果別）

項目	zスコア分布等 (トリクロロ酢酸)	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する 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	
標準液用時調製	$ z \geq 3$	10	0	0	0	0
	$2 < z < 3$	28	1	0	1	7.1
	$ z \leq 2$	353	1	1	1	0.8
	棄却	5	0	0	0	0
	合計	396	2	1	2	1.3

表 5.11 標準液の用時調製（検査方法別）

項目	分析方法	機関数	告示法逸脱機関数			総数に対する 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	
標準液用時調製	溶媒抽出-誘導体化- ガスクロマトグラフ-質量分析計 による一斉分析法(別表第17)	280	1	1	1	1.1
	液体クロマトグラフ-質量分析計 による一斉分析法(別表第17の2)	116	1	0	1	1.7
	合計	396	2	1	2	1.3

5. 17. 検量線の濃度範囲

全参加機関における検量線試料の濃度範囲の順守状況を図 5.16 から図 5.20 に示す。告示法において、検量線試料の濃度の上限は各検査法ともに規定されているが、396 機関中 8 機関 (2.0%) が、告示法の検量線範囲の上限を超えていた。(図 5.16)。この結果を統計分析結果別 (図 5.17 および図 5.18) でみるとジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸ともに $2 < |z| < 3$ の機関で逸脱率が最も高く (2.9% : ジクロロ酢酸、3.6% : トリクロロ酢酸)、検査機関別 (図 5.19) でみると登録水質検査機関のみで逸脱機関が認められた。また、検査方法別 (図 5.20) では SE-D-GC/MS のみで逸脱している機関が認められた。

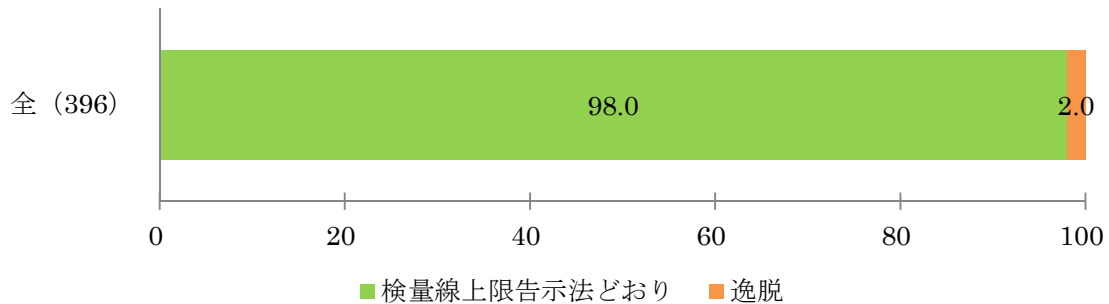


図 5.16 検量線の濃度範囲 (全体) (単位 : %)

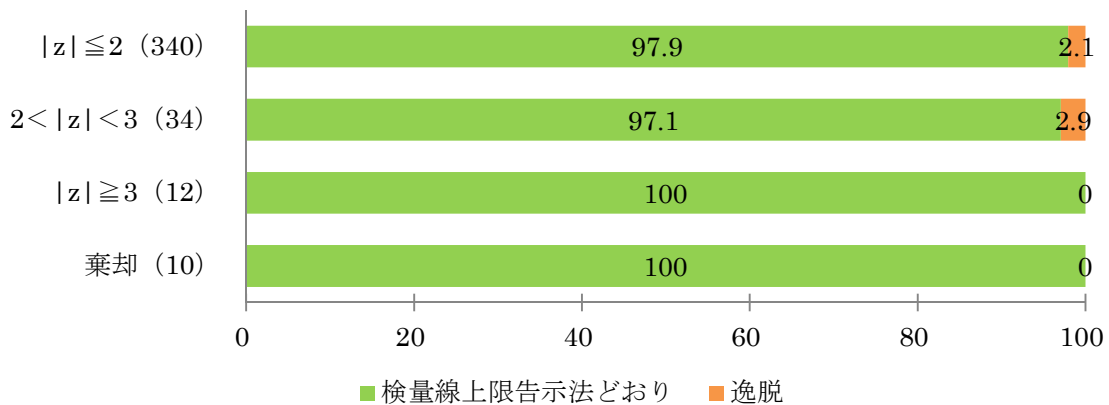


図 5.17 検量線の濃度範囲 (統計分析結果別) (ジクロロ酢酸) (単位 : %)

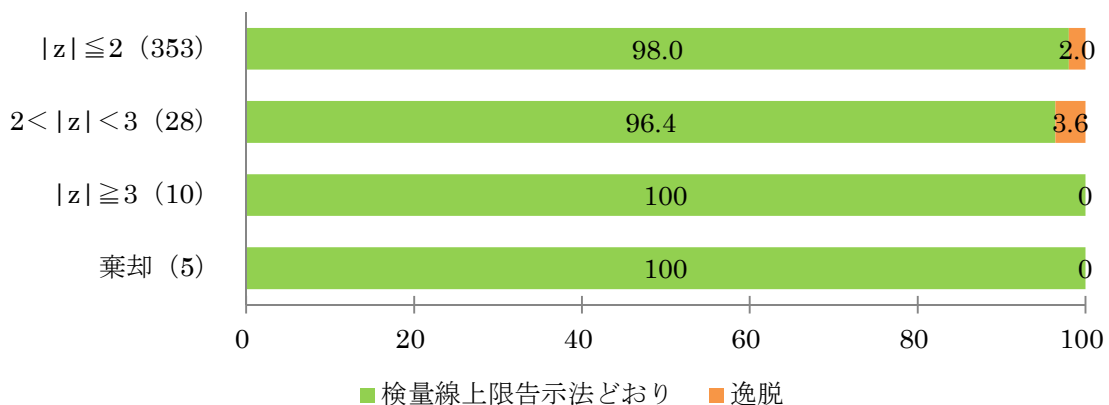


図 5.18 検量線の濃度範囲 (統計分析結果別) (トリクロロ酢酸) (単位 : %)

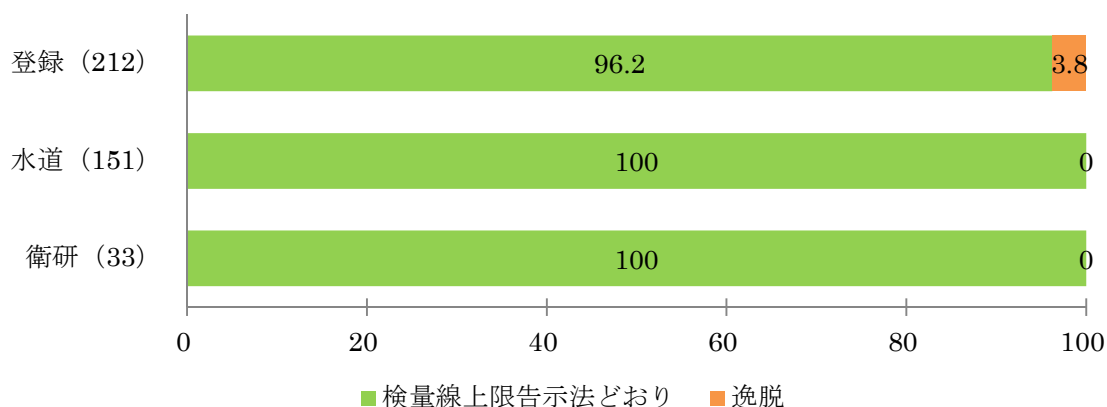


図 5.19 検量線の濃度範囲（検査機関別）（単位：％）

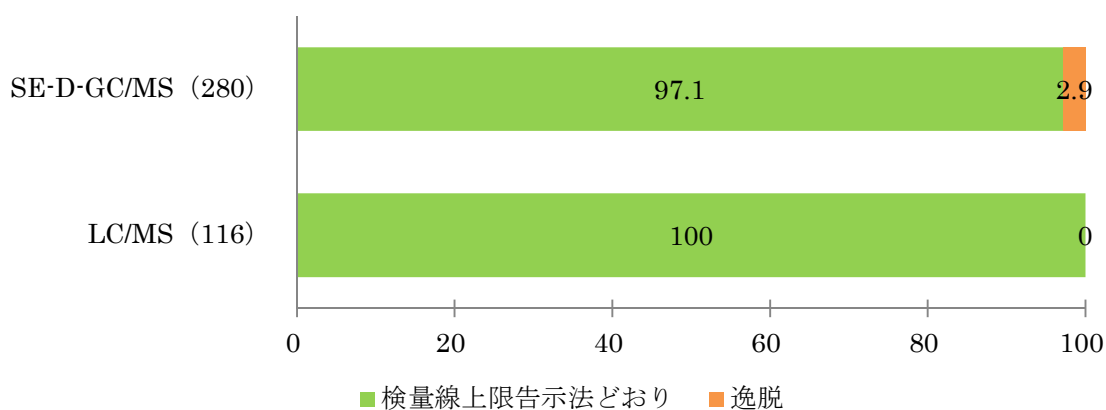


図 5.20 検量線の濃度範囲（検査方法別）（単位：％）

表 5.12 検査の実施状況のまとめ（ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸）（検査機関別）

項目名	機関数	告示法逸脱機関数			総数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	
塩析	280	0	0	0	0
塩析試薬添加量	280	0	2	0	0.7
脱水	280	1	1	0	0.7
pH調整	280	0	0	0	0
抽出溶媒種類	280	0	0	0	0
抽出溶媒量	280	0	1	0	0.4
誘導体化試薬種類	280	0	0	0	0
誘導体化試薬添加量	280	1	1	0	0.7
測定波長/質量数(対象項目&内部標準物質)	280	0	0	0	0
定量法	396	0	0	0	0
空試験	396	0	0	0	0
内標物質	280	0	0	0	0
内標標準原液/内部標準液濃度	280	11	15	3	10.4
標準原液	396	91	85	17	48.7
標準液の用時調製	396	2	1	2	1.3
検量線の濃度範囲	396	8	0	0	2.0