

平成31年2月19日(火)

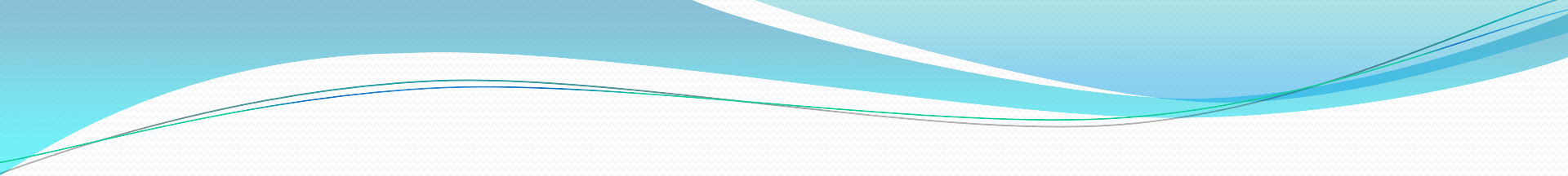
平成30年度 建築物飲料水水質検査業精度管理「講評会」

飲料水の水質検査における 注意点等

東京都健康安全研究センター
環境衛生研究科

内容

- 臭素酸の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（告示法）
- 臭素酸の告示法に基づく検査の実施状況
- 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン



**臭素酸の水質基準に関する
省令の規定に基づき厚生労働大臣が
定める方法（告示法）**

臭素酸の告示法

別表第18

イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法

別表第18の2

液体クロマトグラフ-質量分析法

別表第18
イオンクロマトグラフ
-ポストカラム吸光光度法

1 試薬

- (1) 精製水
測定対象成分を含まないもの
- (2) 溶離液
測定対象成分が分離できるもの
.....

2 器具及び装置

- (1) メンブランフィルターろ過装置
別表第12の2(1)の例による
- (2) イオンクロマトグラフ
ア 分離カラム
.....

別表第18の2
液体クロマトグラフ
-質量分析計

1 試薬

- (1) 精製水
測定対象成分を含まないもの
- (2) アセトニトリル
測定対象成分を含まないもの
.....

2 器具及び装置

- (1) メンブランフィルターろ過装置
別表第12の2(1)の例による
- (2) 液体クロマトグラフ-質量分析計
ア 分離カラム
.....

各検査機関で標準作業書に示す

別表第18
イオンクロマトグラフ
-ポストカラム吸光光度法

3 試料の採取及び保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶又はポリエチレン瓶に採取し、速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し、**2週間以内**に試験する。

4 試験操作

(1) 前処理

検水(検水に含まれる臭素酸の濃度が**0.02 mg/Lを超える**場合には、**0.001~0.02 mg/Lとなるように**精製水を加えて調製したものを……………試験液とする。

(2) 分析

上記(1)で得られた試験液の一定量を……………、検水中の臭素酸の濃度を算定する。

別表第18の2
液体クロマトグラフ
-質量分析計

3 試料の採取及び保存

別表第18の3の例による。

4 試験操作

(1) 前処理

検水(検水に含まれる臭素酸の濃度が**0.02 mg/Lを超える**場合には、**0.0005~0.02 mg/Lとなるように**精製水を加えて調製したものを……………試験液とする。

(2) 分析

上記(1)で得られた試験液の一定量を……………、検水中の臭素酸の濃度を算定する。検水中に高濃度の硫酸イオンが含まれる場合は、硫酸イオンが分離カラムから溶出する条件を設定する。

別表第18
イオンクロマトグラフ
-ポストカラム吸光光度法

5 検量線の作成

臭素酸標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに精製水を加えて100 mLとする。この場合、調製した溶液の臭素酸濃度は、上記4(1)に示す検水の濃度範囲を超えてはならない。以下上記4(2)と同様に……………関係を求める。

6 空試験

精製水を一定量採り、以下上記4(1)及び(2)を同様に操作して試験溶液中の臭素酸の濃度を求め、検量線の濃度範囲の下限値を下回ることを確認する。求められた濃度が……………下限値を下回るまで操作を繰り返す。

7 連続試験を実施する場合

オートサンプラーを用いて10以上の試料の試験……………措置を講ずる。

別表第18の2
液体クロマトグラフ
-質量分析計

モニターイオンの例

SIM	SRM	
モニターイオン (<i>m/z</i>)	プリカーサーイオン (<i>m/z</i>)	プロダクトイオン (<i>m/z</i>)
127,129	127,129	95,97,111,113

5 検量線の作成

臭素酸標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り、……………関係を求める。

6 空試験

精製水を一定量採り、……………、検量線の濃度範囲の下限値を下回ることを確認する。求められた濃度が……………下限値を下回るまで操作を繰り返す。

7 連続試験を実施する場合

オートサンプラーを用いて10以上の試料の試験……………措置を講ずる。

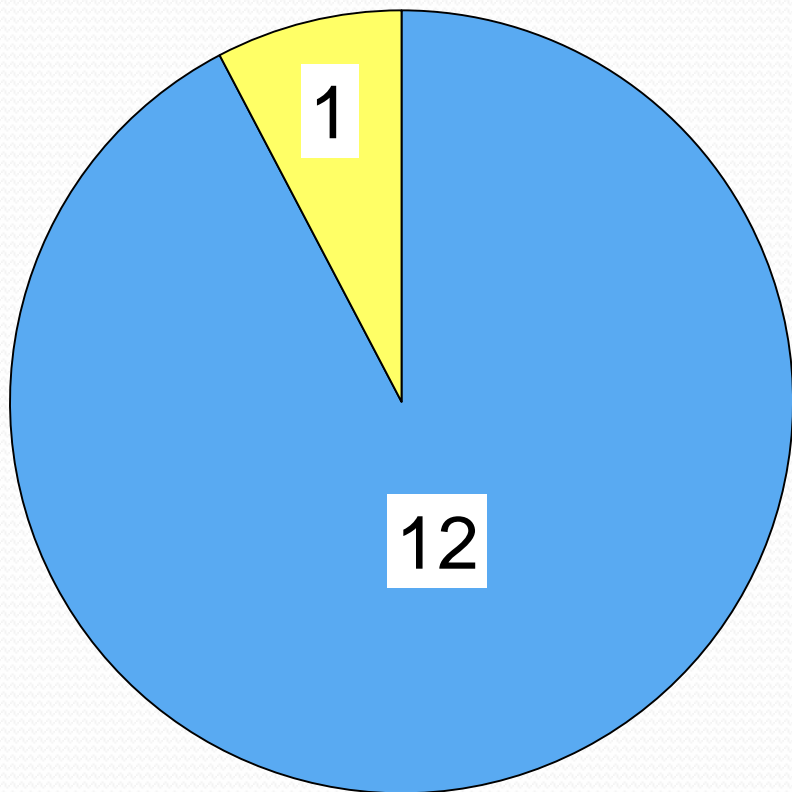


臭素酸の告示法に基づく 検査の実施状況

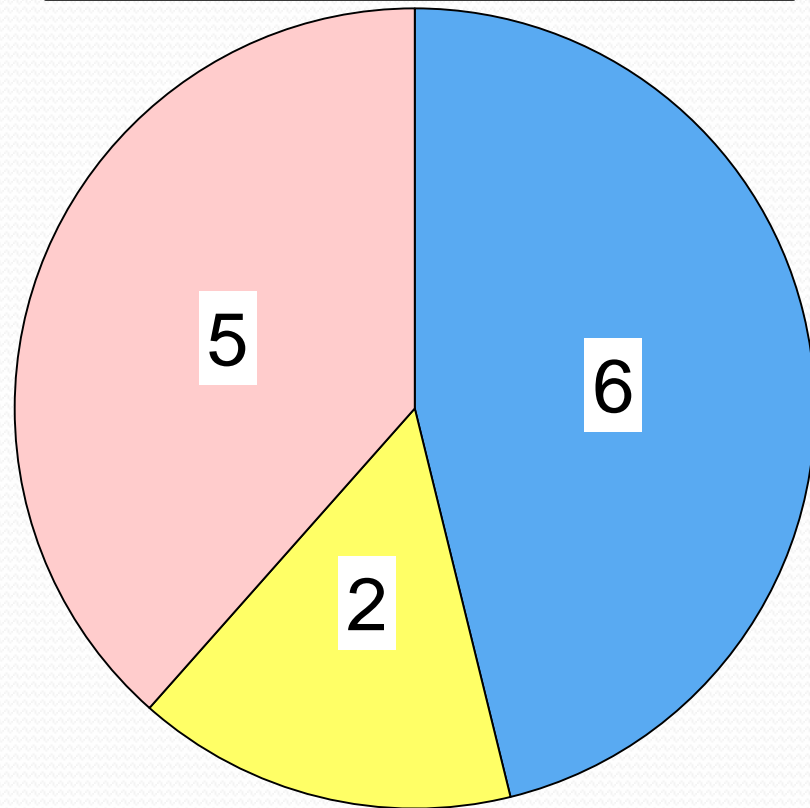
検査方法

検査開始までの日数

速やかに試験できない場合は、**2週間以内**に試験する。



- イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法
- 液体クロマトグラフ-質量分析法



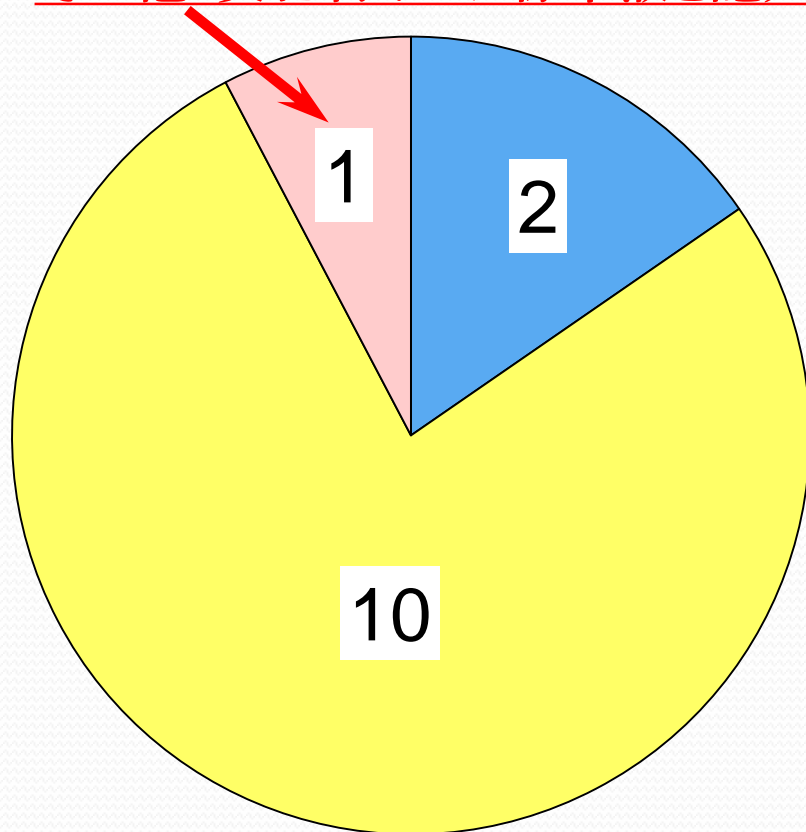
- 配達日当日
- 配達日~3日目
- 4日目~8日目

標準原液の調製

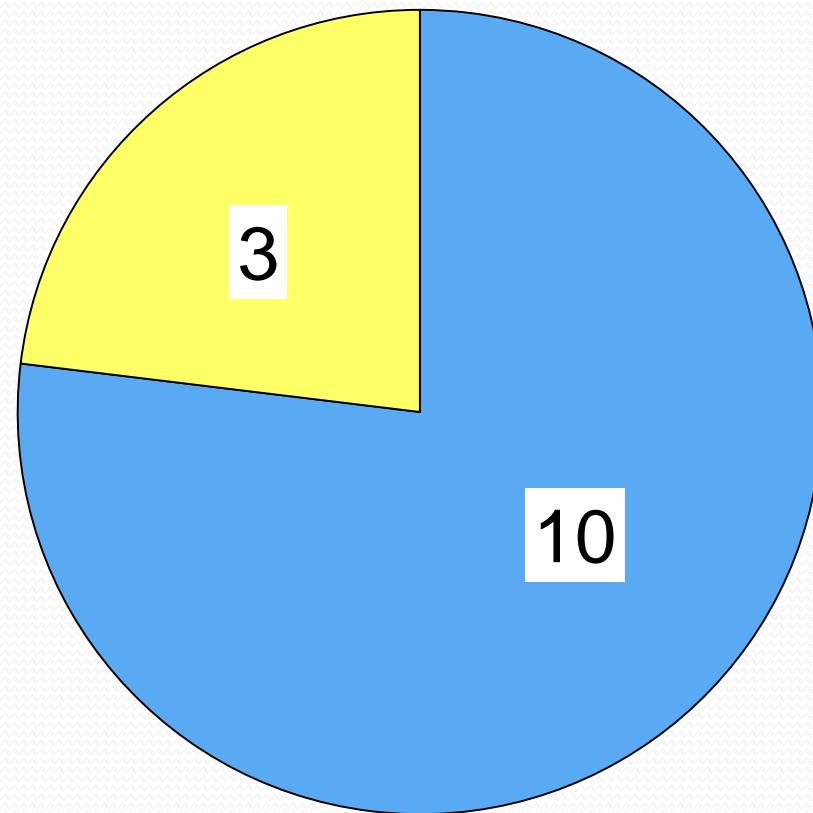
標準液の調製

この溶液は、**使用の都度調製**する。

その他：臭化物イオン標準液と記入



■ 自己調製液 ■ 市販標準原液 ■ その他



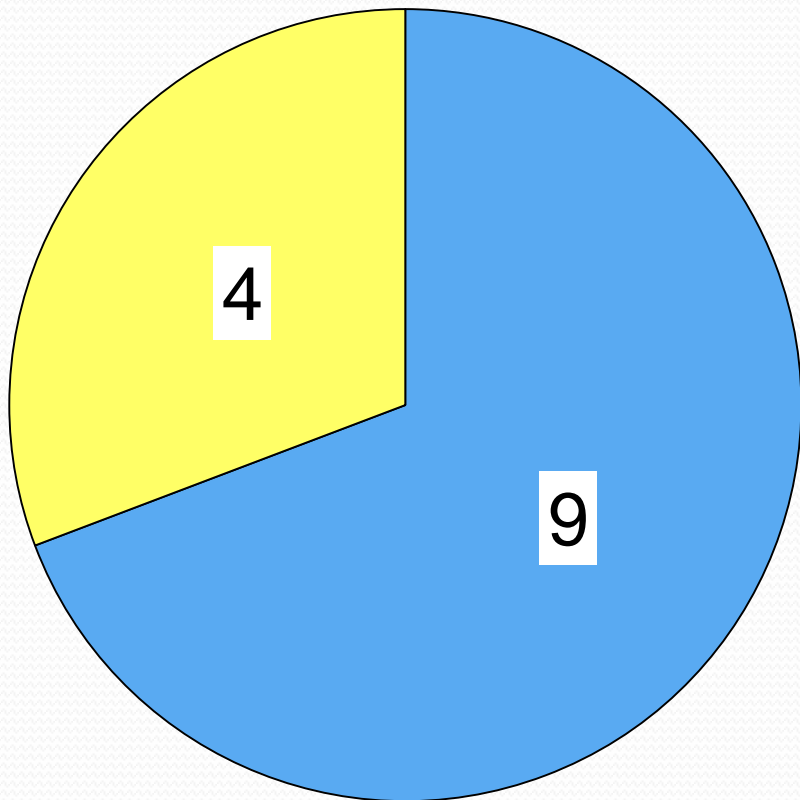
■ 使用時調製 ■ 使用前調製

ろ過の実施

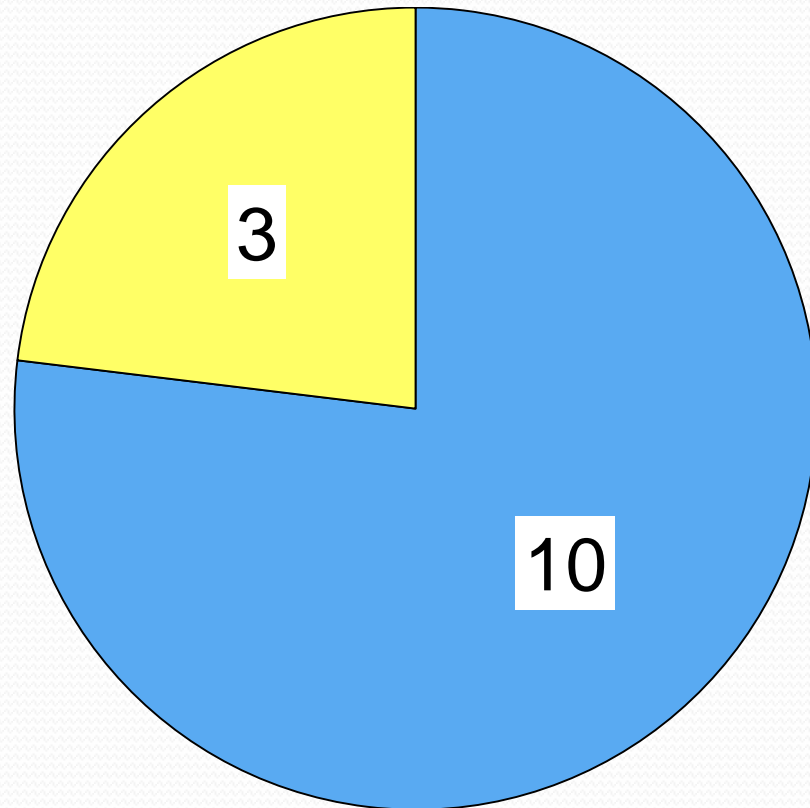
空試験の実施

検水をメンブランフィルターろ過装置でろ過し、はじめのろ過液を約10 mL捨て、次のろ液を試験溶液とする。

精製水を一定量採り、……………、検量線の濃度範囲の下限值を下回ることを確認する。



■ 実施した □ 実施しなかった

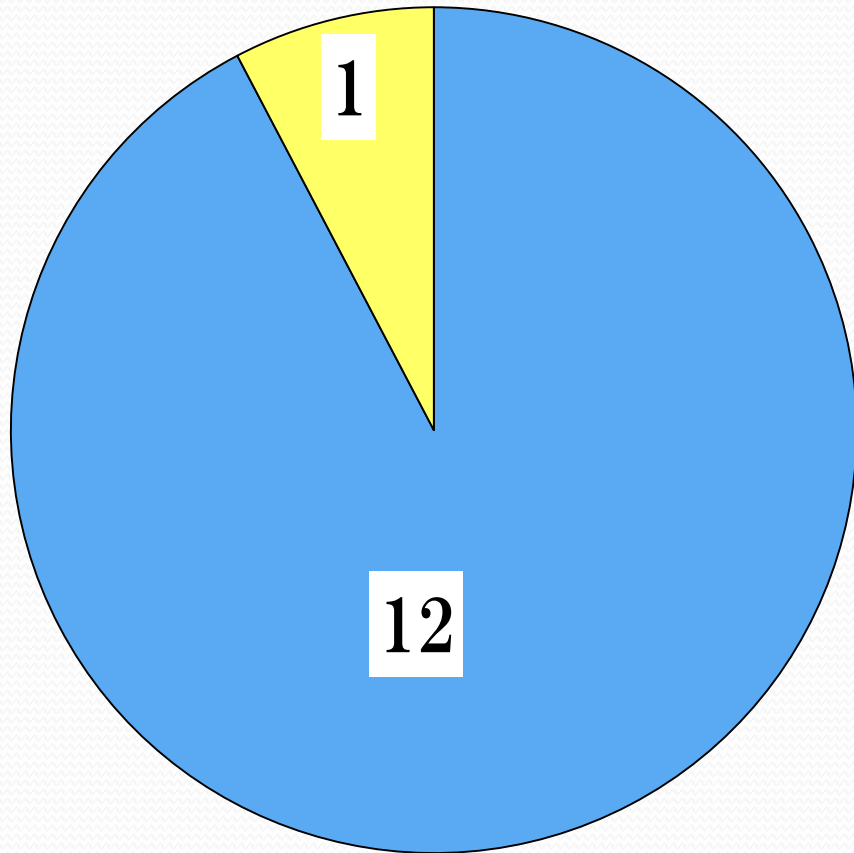


■ 実施した □ 実施しなかった

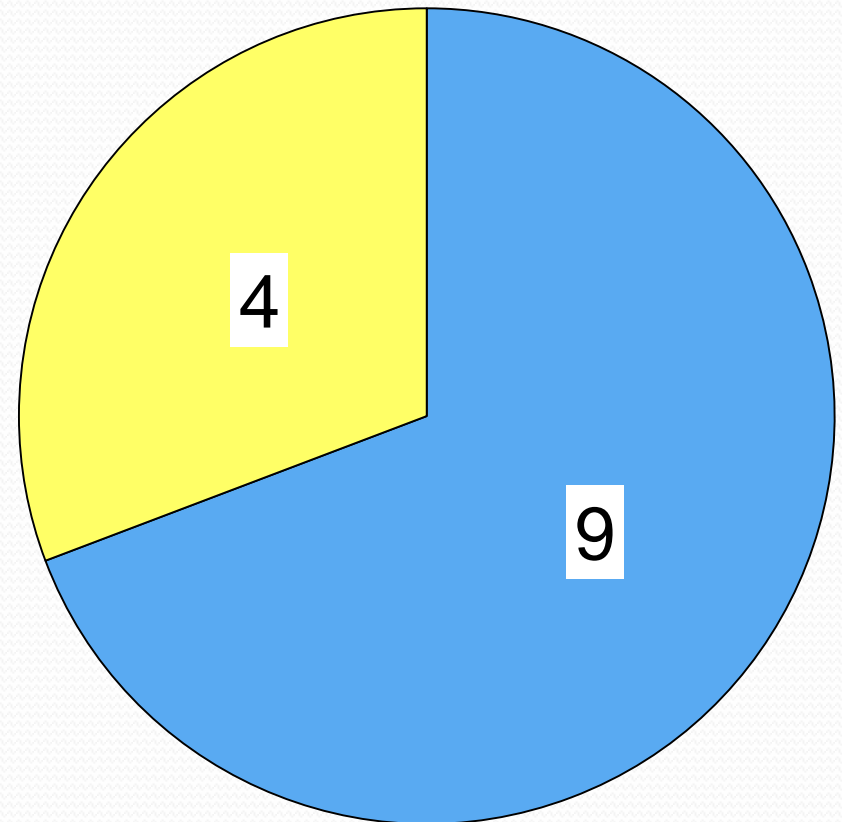
検量線の作成

検量線の濃度点

臭素酸標準液を段階的にメスフラスコ
4個以上に採り、.....



■ ブランクを含まない ■ ブランクを含む



■ 4点以上 ■ 4点未満



水道水質検査方法の 妥当性評価ガイドライン

妥当性評価ガイドラインとは

水道水質検査を行う検査機関が、標準検査法（告示法、通知法）によって検査を行うにあたっては、**自らの標準作業書に示す検査法の妥当性について評価する必要がある。**

手順書

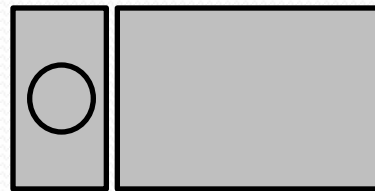
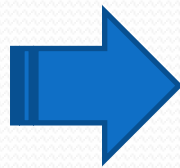
妥当性評価ガイドライン

（機器分析による検査方法を対象とする）

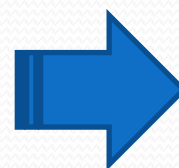
検査
対象物
標準液



水道水



機器分析測定



測定濃度

真度及び精度
の評価

平成24年9月6日付 健水発0906第1号
厚生労働省健康局水道課長より通知



水道水質検査方法の
妥当性評価ガイドライン

平成29年10月18日付 薬生水発1018第1号
厚生労働省医薬・生活衛生局水道課長より通知



水道水質検査方法の妥当性評価
ガイドラインの一部改定について

内容

- 検量線の作成・評価
- 添加試料の調製・評価
- 妥当性評価の方法

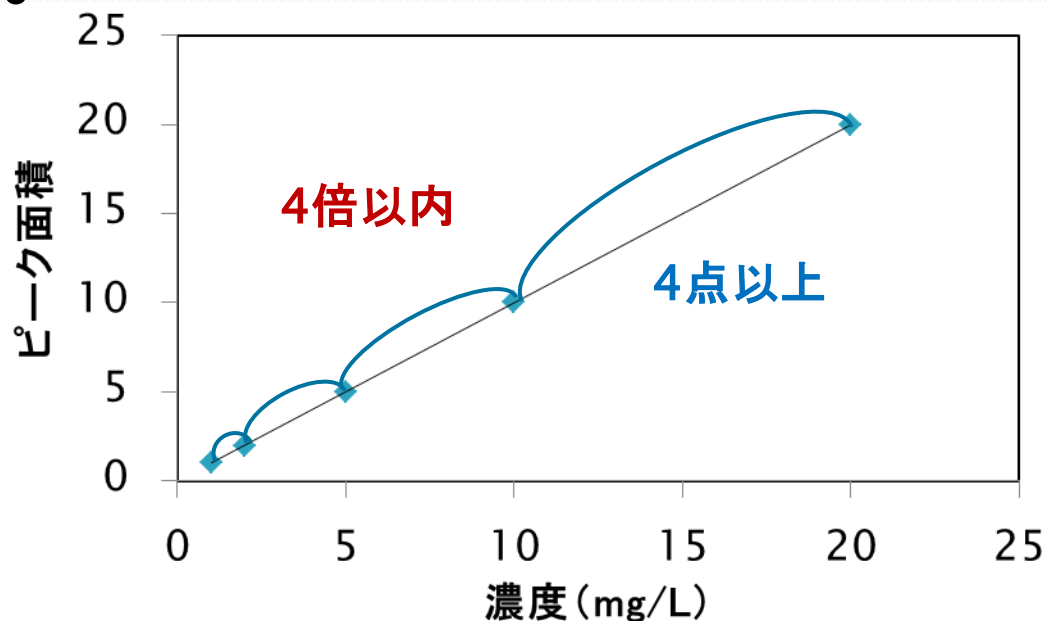
検量線の作成・評価

＜検量線の作成（濃度範囲）＞

- 標準試料中の検査対象物の濃度と応答値（ピーク面積値等）との間に**正の相関関係**が見られる濃度範囲内で検量線を作成する。
- 添加試料は検量線の**濃度範囲内**で定量する。

＜検量線の作成（各濃度点の設定）＞

- **ブランク試料を含まない4点以上**の濃度点を設定する。
- 各濃度点はできるだけ**均等に配置**する。
- **隣り合う濃度点の濃度比が原則4以内**になるように設定する。



＜検量線の作成（回帰式の算出方法）＞

- できるだけ**直線回帰**モデルを用いる。
- 各濃度点の**重み付け**を行ってもよい。
- 原点は強制的に**通過させない**。
- 原則として、**ブランク試料を含めず**に、応答値が得られた濃度の**標準試料のみ**を用いて算出する。

＜検量線の作成（測定順序と測定回数）＞

- **最初にブランク試料**を測定する。
- **低濃度の標準試料から高濃度の標準試料**を順番に測定する。
- **最後にブランク試料**を測定する。
- 各濃度の標準試料の測定データを**3個以上**取得する。

ブランク試料



低濃度～高濃度標準試料



ブランク試料

この操作を3回以上繰り返す

＜検量線の評価＞

① キャリーオーバー

最高濃度の標準試料の測定後に測定したブランク試料中の検査対象物の濃度が、検量線の濃度範囲の下限値を下回ること。

② 真度

標準試料を繰り返し測定し、各濃度の標準試料を検量線により定量した濃度の平均値が、いずれの濃度点においても調製濃度の80～120%であること。

③ 精度

標準試料を繰り返し測定し、各濃度の標準試料を検量線により定量した濃度の相対標準偏差(RSD)が、いずれの濃度点においても20%以下であること。

* 水質管理目標設定項目の測定精度(通知法の別紙1)において、変動係数が10%以下の検査項目については10%以下とする。



添加試料の調製・評価

＜添加試料の調製＞

① 添加を行う水

原則として、検査対象物を**含まない水道水**とする。

* 常在成分の場合、添加試料の結果から無添加試料の結果を差し引いて評価する。定量下限の評価は、**精製水又はミネラルウォーター**等を用いる。ただし、水道水を用いて常在成分の影響がないとみなせる濃度で妥当性を評価する必要がある。

② 添加濃度

原則として**定量下限を含むもの**とする。

* 定量下限の設定において、フェノール類のような複数の成分を合算して評価する場合は、**各成分が基準値等の1/10**（農薬類は、原則として目標値の1/100）**以下**の濃度になるようにする。

③ 添加方法

検査対象物の標準液は、採水時に添加することが**定められている試薬を添加した後**に、**できるだけ少量**添加する。（精製水に添加の場合も同様）複数の検査日にわたって試験を行う場合、標準検査法で規定されている**試料の保存期間を超えないように**添加試料の調製をする。

＜添加試料の評価＞

		選択性	真度	併行精度	室内精度
1	標準検査法を新たに検査室へ導入する場合	●	●	●	
2	妥当性評価された検査方法を一部変更する場合	●	●	●	
	定量下限が高くなると判断できる場合、添加濃度を定量下限としなくてよい				
3	標準検査方法以外の検査方法を検査室に導入する場合	●	●	●	●

- **選択性** : 定量を妨害するピークがないことを確認する
- **真度** : 5個以上の添加試料を試験し、得られた結果の平均値の添加濃度に対する比(真度)が目標を満たすことを確認する
- **併行精度** : 添加試料を複数回試験し、得られた結果の併行精度(RSD)が目標を満たすことを確認する(自由度は4以上)
- **室内精度** : 複数の検査員又は検査日により複数回試験し、得られた結果の室内精度(RSD)が目標を満たすことを確認する(自由度は4以上)

＜添加試料の評価（真度及び精度の目標）＞

項目	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
無機物	70～130	≤ 10	≤ 15
有機物	70～130	≤ 20	≤ 25
農薬類	70～130	≤ 30	≤ 35



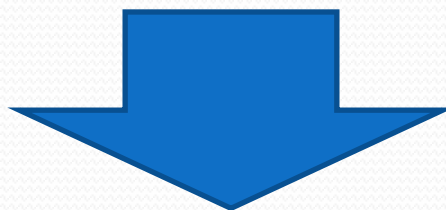
妥当性評価の方法

<妥当性評価の方法>

	検量線 評価	添加試料 評価
標準検査法を新たに導入する場合	●	●
検査方法の一部を変更する場合	●	●
水質管理目標設定項目の検査に標準検査方法以外の検査方法を導入する場合	●	●
検量線の作成方法のみ変更した場合	●	—
検量線の作成方法に影響しない部分のみ変更した場合	—	●
試験操作や試験環境の変化が生じない場合	—	—

＜目標に適合しない場合の扱い＞

- 検査方法における問題点の是正措置
- 定量下限の見直し



再度評価を実施