

令和 6 年度神奈川県外部精度管理調査結果

令和 7 年 3 月 12 日

神奈川県外部精度管理調査委員会委員長

【概要】

神奈川県外部精度管理調査委員会が定めた「令和 6 年度神奈川県外部精度管理調査実施計画」に基づき実施された令和 6 年度神奈川県外部精度管理調査結果の概要は次のとおりである。

○調査項目

無機物：フッ素及びその化合物

有機物：1,4-ジオキサン

○調査参加機関

調査実施数 32 機関

| 実施機関総数 | 項目別機関数 | |
|--------|--------|-----|
| | 無機物 | 有機物 |
| 32 | 32 | 29 |

○調査結果

参加した検査機関から報告された検査結果について、次の4項目により評価を行い、該当するものを「検査精度が良好でない」として判定した。

- 評価項目①: 棄却検定対象外(検査結果が出せなかったもの等)となったもの等
評価項目②: Grubbs 棄却検定により棄却されたもの
評価項目③: 検査機関内変動係数が 10%(無機物)又は 20%(有機物)を超えたもの
評価項目④: 検査機関内平均値の z スコアの絶対値が 3 以上、かつ中央値との誤差率が 10%(無機物)又は 20%(有機物)を超えたもの

| | | 評価項目① | 評価項目② | 評価項目③ | 評価項目④ |
|-----|------------|--------|-------|--------|--------|
| 無機物 | フッ素及びその化合物 | 1 機関 | 3 機関 | (該当なし) | (該当なし) |
| 有機物 | 1,4-ジオキサン | (該当なし) | 1 機関 | (該当なし) | (該当なし) |

目 次

| | |
|------------------------------|----|
| 1. 実施方法 | |
| 1-1 試料濃度について | 3 |
| 1-2 試料の調製 | 3 |
| 1-3 標準物質 | 4 |
| 1-4 試料の配付 | 4 |
| 1-5 測定方法 | 4 |
| 1-6 データ解析及び機関評価方法 | 4 |
| 2. 試料の安定性(試料の品質保証)について | |
| 2-1 フッ素 | 6 |
| 2-2 1,4-ジオキサン | 6 |
| 3. 結果及び考察 | |
| 3-1 フッ素 | 7 |
| 3-2 1,4-ジオキサン | 12 |
| 4. 検査精度が良好でないとされた機関における原因と対応 | 18 |
| 5. まとめ | 20 |

1. 実施方法

神奈川県健康医療局生活衛生部生活衛生課長通知「令和6年度神奈川県外部精度管理調査の実施について」において示された令和6年度神奈川県外部精度管理調査実施計画により実施した。調査対象項目はフッ素及びその化合物（以下、フッ素）、1,4-ジオキサン^①の2項目で、次の観点から選定した。

- ①前回実施してから期間があいている項目
- ②健康に関する項目
- ③神奈川県の水道や地下水水質で実際に問題になる可能性のある項目

1-1 試料濃度について

フッ素は基準値(0.8 mg/L)の40%程度の、1,4-ジオキサンは基準値(0.05 mg/L)の20%程度の濃度域における測定精度をみることを目的に試料の調製を行った。

1-2 試料の調製

(1) フッ素試料の調製

令和6年9月27日(金)、以下のように試料を調製した。希釈水は神奈川県衛生研究所 VOC 試料調製室の水道水とした。

100 mL メスフラスコにふっ化物イオン標準液(1000 mg/L) (富士フイルム和光純薬、JCSS、Lot. No. KSP4052、使用期限 2026 年 3 月末)をホールピペットで 6 mL 添加し、希釈水でメスアップして 60 mg/L ふっ化物イオン標準液を調製した。次に、5 L のメスフラスコに希釈水 4.8 L 程度を採取し、60 mg/L ふっ化物イオン標準液をホールピペットで 20 mL 添加し試料を調製した。調製試料を 100 mL のポリエチレン容器に分注し配付用試料とした。

使用した希釈水中のフッ素濃度は 0.071 mg/L であった。配付用試料の設定濃度は 0.311 mg/L であった。

(2) 1,4-ジオキサン試料の調製

令和6年9月27日(金)、以下のように試料を調製した。希釈水は神奈川県衛生研究所 VOC 試料調製室の水道水を浄水器に通した水とした。

1,4-ジオキサン標準液(1 mg/mL メタノール溶液) (ジーエルサイエンス、Lot. No. Ao163451、使用期限 2025 年 8 月末) 2 mL をホールピペットで採取し、100 mL メスフラスコに入れてメタノールで希釈し、1,4-ジオキサン標準液(20 mg/L)を調製した。次に、5 L メスフラスコに希釈水 4.8 L 程度を採取し、ホールピペットを用いて 1,4-ジオキサン標準液(20 mg/L) 2.5 mL を添加した。希釈

水でメスアップして 5 L とし、混合後、試料調製用 120 L のポリ容器に入れた。この操作を 22 回繰り返した後、十分に混合し、合計 110 L の試料を調製した。調製試料を 2 L のガラス瓶へ静かに分注し、満水にして配付用試料とした。設定濃度は 1,4-ジオキサン 10 µg/L であった。なお、希釈水から 1,4-ジオキサンは検出されなかった。

1-3 標準物質

参加した機関が検量線作成のために用いる標準物質は、各機関が使用している試薬を用いることとした。

1-4 試料の配付

1-2 で調製した試料を令和 6 年 9 月 30 日(月)、神奈川県衛生研究所にて対象検査機関に配付した。

1-5 測定方法

参加した機関は水質基準に関する省令の規定に基づき環境大臣が定める方法(平成 15 年厚生労働省告示第 261 号:以下、告示法)に従い、測定を行った。

1-6 データ解析及び機関評価方法

参加した機関から報告された検査結果について、次の 4 項目により評価を行い、該当するものを「検査精度が良好でない」と判定する。

評価項目①:棄却検定対象外(検査結果が出せなかったもの等)となったもの等

評価項目②:Grubbs 棄却検定により棄却されたもの

評価項目③:検査機関内変動係数が 10%(無機物)又は 20%(有機物)を超えたもの

評価項目④:検査機関内平均値の z スコアの絶対値が 3 以上、かつ中央値との誤差率が 10%(無機物)又は 20%(有機物)を超えたもの

Grubbs 棄却検定は棄却率 1%で行った。棄却されるデータを除いて z スコアによる機関評価を行った。 z スコアは相対評価法であり、全体として良好な結果が得られた場合でも、 z スコアが不満足な機関が指摘されることがある。特に本調査のように標本数が多くない場合、 z スコアだけでは的確な解析や評価が困難な場合が予測される。機関評価の方法として z スコアだけではなく、機関内変動及び誤差率についても考慮した。

前記 4 項目の評価項目により「検査精度が良好でない」と判定された機関に対して、原因と対策について、回答を求めた。

(参考) z スコアとは、極端な結果(異常値など)の影響を最小にしつつ、各データのバラツキの度合いを算出するために考案された「ロバストな統計手法」による統計量のことであり、ISO/IEC ガイド 43-1(JISQ0043-1)に規定されている。具体的には、

$$z = (x - X) / s \text{ で示され、}$$

x = 各データ、 X = データの第 2 四分位数(中央値)

$$s = 0.7413 \times (\text{データの第 3 四分位数} - \text{データの第 1 四分位数})$$

また、データの第 i 四分位数とは、 N 個のデータを小さい順に並べたときの $[\{i(N-1)/4\} + 1]$

番目のデータを示す。(少数の場合はデータ間をその割合で補完して求める)

z スコアの評価基準は一般的には以下の通りである。

$$|z| \leq 2: \text{「満足」}$$

$$2 < |z| < 3: \text{「質疑あり」}$$

$$|z| \geq 3: \text{「不満足」}$$

2. 試料の安定性(試料の品質保証)について

2-1 フッ素

令和6年9月27日(金)に調製した試料についてイオンクロマトグラフ法で測定し、濃度の安定性を調べた。保管条件は4℃の冷蔵保管とした。フッ素の経日変化を図1に示した。その結果、配付後15日間ではフッ素に顕著な濃度変化は見られなかった。

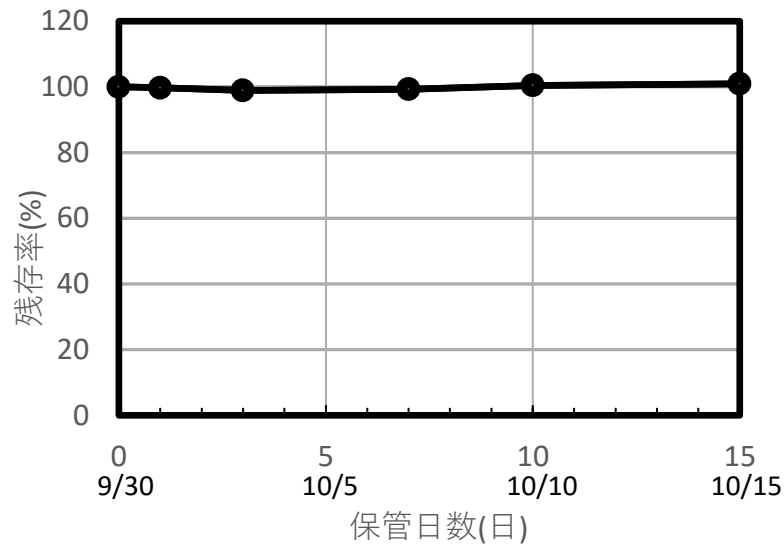


図1 フッ素の経日変化

2-2 1,4-ジオキサン

令和6年9月27日(金)に調製した試料についてパーティクルトラップーガスクロマトグラフ質量分析法で測定し、濃度の安定性を調べた。保管条件は4℃の冷蔵保管とした。1,4-ジオキサンの経日変化を図2に示した。その結果、配付後15日間では1,4-ジオキサンに顕著な濃度変化は見られなかった。

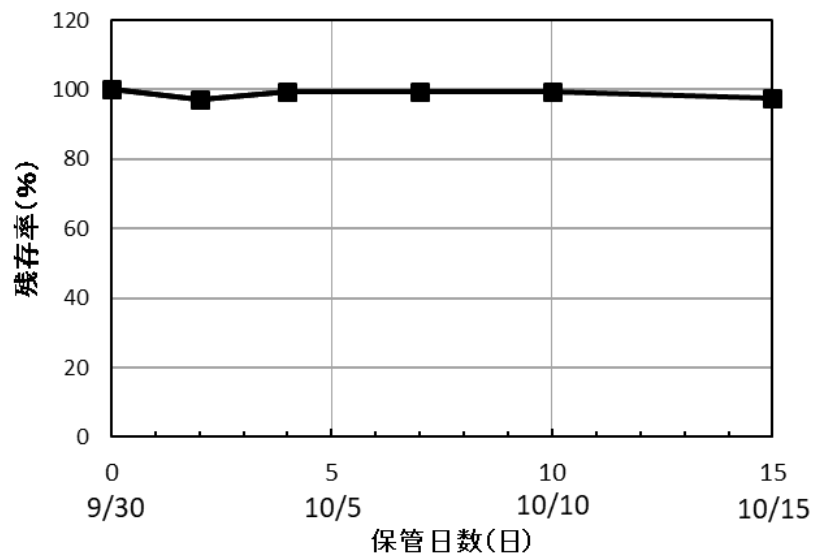


図2 1,4-ジオキサンの経日変化

3. 結果及び考察

3-1 フッ素

対象検査機関は 32 であったが、1 機関(作業番号 A32)が 5 回の測定結果を提出できなかったため、本調査の機関評価方法に従い、評価項目①棄却検定対象外と判定された。そのため、31 機関を対象に統計解析を行った。

測定法はすべての機関がイオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法(別表第 13:以下、IC 法)を用いていた。測定結果を機関内平均値の小さい順に並べて、表 1 に示した。

表 1 フッ素の結果

| 作業番号 | 平均値 (mg/L) | 変動係数 (%) | zスコア | 誤差率* (%) | 測定方法 |
|--------|---------------|-------------|-------|-------------|------------|
| A01** | 0.150 | 0.30 | | -50.0 | IC法(別表第13) |
| A02 | 0.270 | 0.59 | -1.97 | -10.0 | IC法(別表第13) |
| A03 | 0.275 | 0.65 | -1.65 | -8.3 | IC法(別表第13) |
| A04 | 0.279 | 0.78 | -1.38 | -7.0 | IC法(別表第13) |
| A05 | 0.280 | 0.16 | -1.32 | -6.7 | IC法(別表第13) |
| A06 | 0.281 | 0.16 | -1.25 | -6.3 | IC法(別表第13) |
| A07 | 0.281 | 0.19 | -1.25 | -6.3 | IC法(別表第13) |
| A08 | 0.282 | 1.66 | -1.18 | -6.0 | IC法(別表第13) |
| A09 | 0.291 | 0.24 | -0.59 | -3.0 | IC法(別表第13) |
| A10 | 0.291 | 1.04 | -0.59 | -3.0 | IC法(別表第13) |
| A11 | 0.292 | 1.24 | -0.53 | -2.7 | IC法(別表第13) |
| A12 | 0.293 | 0.31 | -0.46 | -2.3 | IC法(別表第13) |
| A13 | 0.296 | 0.94 | -0.26 | -1.3 | IC法(別表第13) |
| A14 | 0.298 | 0.18 | -0.13 | -0.7 | IC法(別表第13) |
| A15 | 0.299 | 0.18 | -0.07 | -0.3 | IC法(別表第13) |
| A16 | 0.301 | 0.80 | 0.07 | 0.3 | IC法(別表第13) |
| A17 | 0.303 | 0.75 | 0.20 | 1.0 | IC法(別表第13) |
| A18 | 0.304 | 0.40 | 0.26 | 1.3 | IC法(別表第13) |
| A19 | 0.306 | 0.23 | 0.39 | 2.0 | IC法(別表第13) |
| A20 | 0.308 | 0.18 | 0.53 | 2.7 | IC法(別表第13) |
| A21 | 0.309 | 0.42 | 0.59 | 3.0 | IC法(別表第13) |
| A22 | 0.309 | 0.93 | 0.59 | 3.0 | IC法(別表第13) |
| A23 | 0.310 | 0.42 | 0.66 | 3.3 | IC法(別表第13) |
| A24 | 0.310 | 0.29 | 0.66 | 3.3 | IC法(別表第13) |
| A25 | 0.311 | 1.09 | 0.72 | 3.7 | IC法(別表第13) |
| A26 | 0.313 | 0.14 | 0.86 | 4.3 | IC法(別表第13) |
| A27 | 0.314 | 0.14 | 0.92 | 4.7 | IC法(別表第13) |
| A28 | 0.318 | 0.31 | 1.18 | 6.0 | IC法(別表第13) |
| A29 | 0.321 | 0.21 | 1.38 | 7.0 | IC法(別表第13) |
| A30** | 0.365 | 1.11 | | 21.7 | IC法(別表第13) |
| A31** | 0.381 | 0.93 | | 27.0 | IC法(別表第13) |
| A32*** | | | | | |

*: 中央値との誤差率

** : Grubbs棄却検定により棄却(棄却率1%)

*** : 棄却検定対象外

(1) 保管日数の測定値への影響

フッ素については、告示により試料採取から2週間以内に測定することとなっている。測定着手日は試料配付当日から12日後(10月12日)までに渡っていた。図3に保管日数と測定値(機関内平均値)を示した。保管日数が長くなるにつれて測定値が大きくなる、あるいは小さくなるといった顕著な傾向は見られなかった。

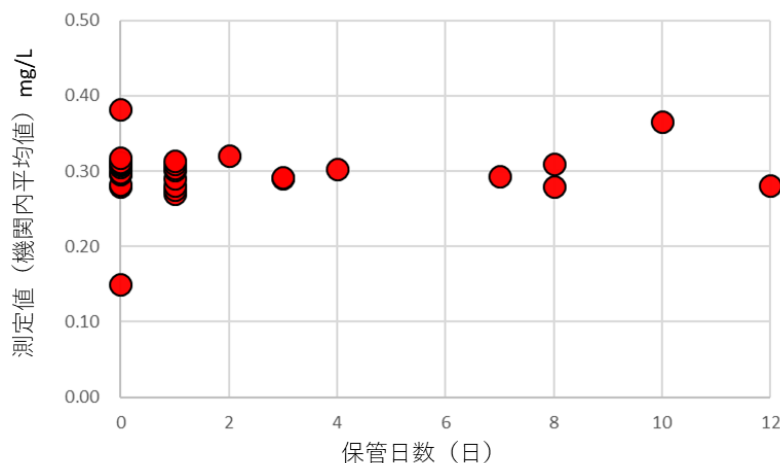


図3 フッ素の保管日数と測定値

(2) 機関内精度

機関内の5回の測定値の機関内変動係数は、0.14%~1.66%(平均0.58%)であり、10%を超える機関はなく、機関内精度については良好な結果が得られた。

(3) 機関内平均値の統計量

機関内平均値全データの統計量(n=31)を表2-1に、棄却データを除外した統計量(n=28)を表2-2に示した。機関内平均値の平均値は全データで0.298 mg/L、棄却データを除外したデータで0.298 mg/Lであった。標準偏差は全データで0.036 mg/L、棄却データを除外すると0.014 mg/Lであった。変動係数は全データで12.0%、棄却データを除外すると4.7%であった。図4に棄却データを除いた機関内平均値のヒストグラムを示した。

表 2-1 フッ素の統計量 (全データ)

| | |
|-------------------|-------|
| データ数 | 31 |
| 平均値 | 0.298 |
| 標準偏差 | 0.036 |
| 変動係数 (%) | 12.0 |
| 最大値 | 0.381 |
| 最小値 | 0.150 |
| 範囲 | 0.231 |
| 中央値 | 0.301 |
| 中央値の設定値に対する割合 (%) | 96.8 |
| 設定値 | 0.311 |

(濃度単位: mg/L)

表 2-2 フッ素の統計量 (棄却データを除く)

| | |
|-------------------|-------|
| データ数 | 28 |
| 平均値 | 0.298 |
| 標準偏差 | 0.014 |
| 変動係数 (%) | 4.7 |
| 最大値 | 0.321 |
| 最小値 | 0.270 |
| 範囲 | 0.051 |
| 中央値 | 0.300 |
| 中央値の設定値に対する割合 (%) | 96.5 |
| 設定値 | 0.311 |

(濃度単位: mg/L)

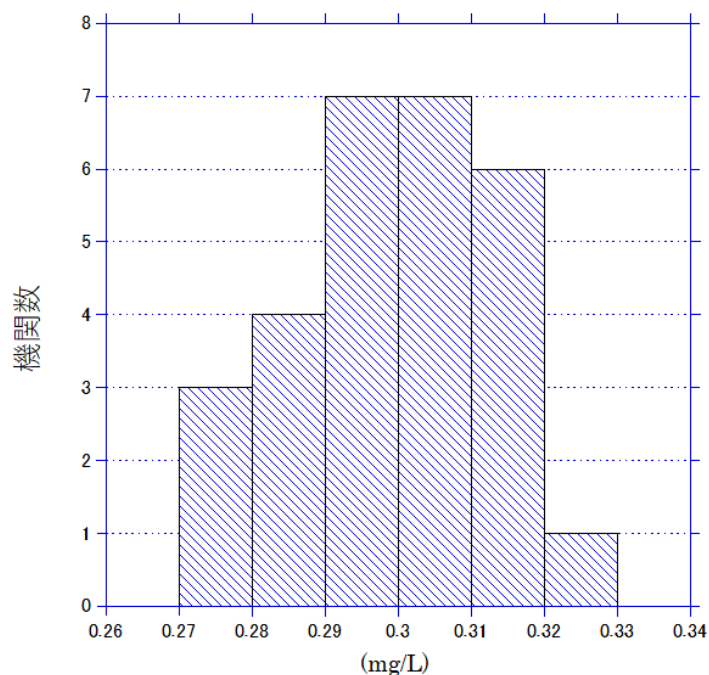


図 4 フッ素の機関内平均値のヒストグラム（棄却データを除く）

(4) 測定条件等について

データ解析対象の 31 機関について、測定条件等を比較した。

標準原液は、市販の単一成分の標準溶液を用いた機関が 23 機関、市販の複数成分の混合標準溶液を用いた機関が 7 機関、市販の複数成分のカスタム混合標準溶液を用いた機関が 1 機関であった。

溶離液は、炭酸塩系を用いた機関が 24 機関、水酸化カリウム系が 7 機関であった。棄却された 3 機関を除いた 28 機関について、溶離液の種類別の機関内平均値の平均値を比較すると、炭酸塩系では 0.295 mg/L(21 機関)、水酸化カリウム系では 0.307 mg/L(7 機関)であった。

今回得られた結果からは、これらの測定条件等の差に由来する測定値の違いの有無は判断できなかった。

なお、検水のフィルターろ過を行った機関が 28 機関、行わなかった機関が 3 機関あった。

(5) 機関評価

●評価項目①(棄却検定対象外等)

評価項目①に該当する機関は 1 機関であった。

●評価項目②(Grubbs 棄却検定による評価)

評価項目②該当する機関は 3 機関であった。

●評価項目③(機関内変動係数による評価)

評価項目③について該当する機関はなかった。

●評価項目④(zスコア及び誤差率による評価)

棄却された 3 機関を除く 28 機関のデータについて zスコア及び誤差率を算出した。zスコア及び誤差率は表 1 のとおりであった。 $|z| \leq 2$ で「満足」と評価された機関は 28 機関中 28 機関(100%)、 $2 < |z| < 3$ で「質疑あり」と評価された機関及び $|z| \geq 3$ で「不満足」と評価された機関は無かった。

以上のように、4 機関が「検査精度が良好でない」と判定された。

(6) 妥当性評価

参加 32 機関のうち、検量線の評価を実施済の機関は 31 機関であった。添加試料の評価を実施済の機関は 31 機関で、そのうち、水道水での評価を実施済の機関が 26 機関、精製水を用いて評価を実施した機関が 5 機関あった。全ての妥当性評価を「未実施(実施予定なし)」と回答した機関が 1 機関あった。

(7) 過去の調査結果との比較

フッ素については平成 21 年度に本県において外部精度管理調査を実施している。前回調査の結果及び機関内平均値の統計量を表 3-1 及び表 3-2 に示した。

今年度は「検査精度が良好でない」と評価された機関は 4 機関であったが、前回の調査では「検査精度が良好でない」と評価された機関は無かった。2 回の調査の機関内平均値の変動係数を比較すると、今年度の結果(全データ 12.0%、棄却データを除く 4.7%)は前回調査(10.9%)に比べて、全データでは同等の結果、棄却データを除外すると低い結果であった。

表 3-1 平成 21 年度の結果

| 作業番号 | 平均値 (mg/L) | 変動係数 (%) | zスコア | 誤差率* (%) | 測定方法 |
|------|---------------|-------------|-------|-------------|------------|
| 1 | 0.084 | 2.40 | -2.44 | -26.8 | IC法(別表第13) |
| 2 | 0.085 | 0.99 | -2.40 | -26.3 | IC法(別表第13) |
| 3 | 0.098 | 3.12 | -1.33 | -14.5 | IC法(別表第13) |
| 4 | 0.100 | 1.43 | -1.23 | -13.5 | IC法(別表第13) |
| 5 | 0.101 | 1.45 | -1.11 | -12.2 | IC法(別表第13) |
| 6 | 0.104 | 2.15 | -0.87 | -9.6 | IC法(別表第13) |
| 7 | 0.104 | 0.68 | -0.87 | -9.6 | IC法(別表第13) |
| 8 | 0.111 | 0.81 | -0.32 | -3.5 | IC法(別表第13) |
| 9 | 0.113 | 0.48 | -0.16 | -1.7 | IC法(別表第13) |
| 10 | 0.114 | 1.14 | -0.08 | -0.9 | IC法(別表第13) |
| 11 | 0.114 | 0.96 | -0.08 | -0.9 | IC法(別表第13) |
| 12 | 0.115 | 2.18 | 0.00 | 0.0 | IC法(別表第13) |
| 13 | 0.115 | 0.39 | 0.00 | 0.0 | IC法(別表第13) |
| 14 | 0.116 | 2.23 | 0.08 | 0.9 | IC法(別表第13) |
| 15 | 0.116 | 1.79 | 0.08 | 0.9 | IC法(別表第13) |
| 16 | 0.120 | 0.72 | 0.40 | 4.3 | IC法(別表第13) |
| 17 | 0.121 | 0.00 | 0.48 | 5.2 | IC法(別表第13) |
| 18 | 0.121 | 0.45 | 0.48 | 5.2 | IC法(別表第13) |
| 19 | 0.121 | 1.38 | 0.48 | 5.2 | IC法(別表第13) |
| 20 | 0.122 | 1.10 | 0.56 | 6.1 | IC法(別表第13) |
| 21 | 0.123 | 0.81 | 0.63 | 7.0 | IC法(別表第13) |
| 22 | 0.123 | 2.53 | 0.63 | 7.0 | IC法(別表第13) |
| 23 | 0.128 | 1.87 | 1.03 | 11.3 | IC法(別表第13) |
| 24 | 0.132 | 2.55 | 1.35 | 14.8 | IC法(別表第13) |

*: 中央値(0.115 mg/L)との誤差率

表 3-2 平成 21 年度の統計量

| | |
|----------|-------|
| データ数 | 24 |
| 平均値 | 0.113 |
| 標準偏差 | 0.012 |
| 変動係数 (%) | 10.9 |
| 最大値 | 0.132 |
| 最小値 | 0.084 |
| 範囲 | 0.048 |
| 中央値 | 0.115 |

(濃度単位: mg/L)

3-2 1,4-ジオキサン

対象検査機関は 29 であった。測定法はパージ・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(別表第 14:以下、PT-GC/MS 法)が 15 機関(51.7%)、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(別表第 15:以下、HS-GC/MS 法)が 14 機関(48.3%)であった。固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法(別表第 16)を用いた機関は無かった。測定結果を機関内平均値の小さい順に並べて、表 4 に示した。

表 4 1,4-ジオキサンの結果

| 作業番号 | 平均値 ($\mu\text{g/L}$) | 変動係数 (%) | zスコア | 誤差率* (%) | 測定方法 |
|-------|----------------------------|-------------|-------|-------------|------------------|
| B01 | 8.45 | 1.25 | -2.97 | -12.5 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B02 | 8.77 | 1.10 | -2.18 | -9.2 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B03 | 9.04 | 1.96 | -1.52 | -6.4 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B04 | 9.12 | 2.95 | -1.32 | -5.6 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B05 | 9.41 | 1.75 | -0.61 | -2.6 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B06 | 9.42 | 0.75 | -0.59 | -2.5 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B07 | 9.46 | 2.77 | -0.49 | -2.1 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B08 | 9.48 | 0.99 | -0.44 | -1.9 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B09 | 9.51 | 0.44 | -0.37 | -1.6 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B10 | 9.51 | 0.29 | -0.37 | -1.6 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B11 | 9.52 | 1.53 | -0.34 | -1.4 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B12 | 9.59 | 1.69 | -0.17 | -0.7 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B13 | 9.65 | 2.58 | -0.02 | -0.1 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B14 | 9.65 | 0.49 | -0.02 | -0.1 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B15 | 9.67 | 2.05 | 0.02 | 0.1 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B16 | 9.73 | 2.89 | 0.17 | 0.7 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B17 | 9.78 | 3.25 | 0.29 | 1.2 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B18 | 9.80 | 2.73 | 0.34 | 1.4 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| B19 | 9.91 | 4.38 | 0.61 | 2.6 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B20 | 10.0 | 4.14 | 0.83 | 3.5 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B21 | 10.0 | 1.68 | 0.83 | 3.5 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B22 | 10.1 | 0.83 | 1.08 | 4.6 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B23 | 10.1 | 3.69 | 1.08 | 4.6 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B24 | 10.1 | 3.59 | 1.08 | 4.6 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B25 | 10.2 | 8.49 | 1.32 | 5.6 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B26 | 10.4 | 1.61 | 1.81 | 7.7 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B27 | 10.5 | 1.70 | 2.06 | 8.7 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B28 | 11.0 | 9.43 | 3.29 | 13.9 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| B29** | 14.6 | 0.78 | | 51.1 | PT-GC/MS法(別表第14) |

*: 中央値との誤差率

** : Grubbs棄却検定により棄却(棄却率1%)

(1) 保管日数の測定値への影響

1,4-ジオキサンは、告示により、別表第 14 及び第 15 においては試料採取から 24 時間以内に、別表第 16 においては 2 週間以内に測定することとなっている。測定着手日は試料配付当日が 21 機関、翌日が 8 機関であった。図 5 に保管日数と測定値(機関内平均値)を示した。保管日数によ

る測定値の顕著な違いは見られなかった。



図 5 1,4-ジオキサンの保管日数と測定値

(2) 機関内精度

機関内の 5 回の測定値の機関内変動係数は、0.29%~9.43% (平均 2.48%) であり、20%を超える機関はなく、機関内精度は良好な結果が得られた。

(3) 機関内平均値の統計量

機関内平均値全データの統計量(n=29)を表 5-1 に、棄却データを除外した統計量(n=28)を表 5-2 に示した。機関内平均値の平均値は全データで 9.88 µg/L、棄却データを除外すると 9.71 µg/L であった。標準偏差は全データで 1.04 µg/L、棄却データを除外すると 0.52 µg/L であった。変動係数は全データで 10.6%、棄却データを除外すると 5.4% であった。図 6 に棄却データを除いた機関内平均値のヒストグラムを示した。

表 5-1 1,4-ジオキサンの統計量

| (全データ) | |
|-------------------|------|
| データ数 | 29 |
| 平均値 | 9.88 |
| 標準偏差 | 1.04 |
| 変動係数 (%) | 10.6 |
| 最大値 | 14.6 |
| 最小値 | 8.45 |
| 範囲 | 6.15 |
| 中央値 | 9.67 |
| 中央値の設定値に対する割合 (%) | 96.7 |
| 設定値 | 10.0 |

(濃度単位: µg/L)

表 5-2 1,4-ジオキサンの統計量

| (棄却データを除く) | |
|-------------------|------|
| データ数 | 28 |
| 平均値 | 9.71 |
| 標準偏差 | 0.52 |
| 変動係数 (%) | 5.4 |
| 最大値 | 11.0 |
| 最小値 | 8.45 |
| 範囲 | 2.55 |
| 中央値 | 9.66 |
| 中央値の設定値に対する割合 (%) | 96.6 |
| 設定値 | 10.0 |

(濃度単位: µg/L)

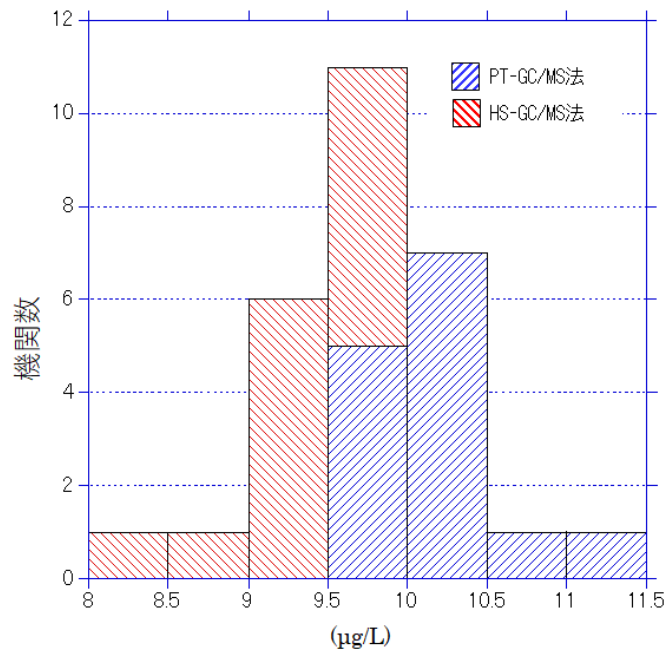


図 6 1,4-ジオキサンの機関内平均値のヒストグラム（棄却データを除く）

(4) 測定法の比較

棄却データを除く 28 機関のデータについて、比較を行った。

測定法は PT-GC/MS 法が 14 機関、HS-GC/MS 法が 14 機関であった。各方法によるデータの統計量を表 6 に示した。各測定法による機関内平均値の平均値を比較すると、PT-GC/MS 法の結果(平均値 10.0 µg/L)は HS-GC/MS 法(平均値 9.37 µg/L)に比べて高い値となり、2 種類の測定法の間で有意な差が認められた。(t 検定, $p < 0.05$)

表 6 測定法別の 1,4-ジオキサンの統計量

| 測定法 | PT-GC/MS法 | HS-GC/MS法 |
|----------|-----------|-----------|
| データ数 | 14 | 14 |
| 平均値 | 10.0 | 9.37 |
| 標準偏差 | 0.41 | 0.40 |
| 変動係数 (%) | 4.1 | 4.2 |
| 最大値 | 11.0 | 9.80 |
| 最小値 | 9.51 | 8.45 |
| 範囲 | 1.49 | 1.35 |
| 中央値 | 10.1 | 9.47 |

(濃度単位：µg/L)

(5) 測定条件等について

参加対象機関 29 機関について、測定条件等を比較した。

標準原液は、市販品の複数成分混合標準溶液を用いた機関が 22 機関、単一成分標準溶液を用いた機関が 7 機関あった。検量線用標準溶液の調製に用いた精製水の種類は、製造装置から採水した超純水を用いた機関が 18 機関、ミネラルウォーターを用いた機関が 10 機関、製造装置から採水した精製水を用いた機関が 1 機関であった。内部標準物質は 1,4-ジオキサン-d₈を用いた機関は 27 機関、4-ブロモフルオロベンゼンを用いた機関が 2 機関あった。

GC/MS 分析において、定量イオンは 28 機関が $m/z=88$ 、1 機関が $m/z=58$ を用いていた。キャリアガスは、ヘリウムを用いた機関が 26 機関、水素を用いた機関が 3 機関で、窒素を用いた機関は無かった。水素を用いた機関の測定法は、2 機関が PT-GC/MS 法、1 機関が HS-GC/MS 法であった。

PT-GC/MS 法を用いた 15 機関のうち、内部標準液を自動添加と回答した機関が 14 機関、手動添加と回答した機関が 1 機関あった。ページガスはヘリウムと回答した機関が 2 機関、窒素と回答した機関が 13 機関であった。

HS-GC/MS 法を用いた 14 機関のうち、バイアルに採る検水量が 10 mL と回答した機関が 13 機関、15 mL と回答した機関が 1 機関あった。また、検水・内部標準液・塩化ナトリウムを入れる順番については、塩化ナトリウム→検水→内部標準液が 13 機関、検水→内部標準液→塩化ナトリウムと回答した機関が 1 機関であった。バイアルの加温温度は 60°C が 2 機関、70°C が 8 機関、80°C が 4 機関であった。また、気相を GC/MS に導入する際のトラップ操作をありと回答した機関は 3 機関であった。

今回得られた結果からは、これらの測定条件等の差に由来する測定値の違いの有無は判断できなかった。

(6) 機関評価

●評価項目①(棄却検定対象外等)

評価項目①について該当する機関は無かった。

●評価項目②(Grubbs 棄却検定による評価)

1 機関が Grubbs の棄却検定により棄却された。

●評価項目③(機関内変動係数による評価)

評価項目③について該当する機関は無かった。

●評価項目④(zスコア及び誤差率による評価)

棄却された 1 機関を除く 28 機関のデータについて zスコア及び誤差率を算出した。zスコア及び誤差率は表 5 のとおりであった。 $|z| \leq 2$ で「満足」と評価された機関は 28 機関中 24 機関(85.7%)、 $2 < |z| < 3$ で「質疑あり」と評価された機関は 3 機関(10.7%)、 $|z| \geq 3$ で

「不満足」と評価された機関は 1 機関 (3.6%) であった。ただし、「不満足」と評価された機関の誤差率は 20% を超えなかったため「検査精度が良好でない」とは判定しなかった。

以上のように、1 機関が「検査精度が良好でない」と判定された。

(7) 妥当性評価

検量線の評価を実施済の機関は 29 機関であった。添加試料の評価を実施済の機関は 29 機関で、そのうち、水道水での評価を実施済の機関が 28 機関、精製水を用いて評価を実施した機関が 1 機関あった。

(8) 過去の調査結果との比較

1,4-ジオキサンについては平成 29 年度に本県において外部精度管理調査を実施している。前回調査の結果及び機関内平均値の統計量を表 7-1 及び表 7-2 に示した。

今年度の調査では固相抽出-GC/MS 法を用いた機関は無かったが、前回調査では参加 31 機関中 PT-GC/MS 法を用いた機関が 12 機関 (38.7%)、HS-GC/MS 法を用いた機関が 11 機関 (35.5%)、固相抽出-GC/MS 法を用いた機関が 8 機関 (25.8%) であった。前回の調査時には固相抽出-GC/MS 法を採用していた機関が他の測定法に変更したことが推察された。

前回の調査では「検査精度が良好でない」と評価された機関は無かったが、今年度は 1 機関あった。2 回の調査の機関内平均値の変動係数を比較すると、今年度 (5.4%、棄却データを除く) と前回調査 (4.8%) はほぼ同様の結果であった。

表 7-1 平成 29 年度の結果

| 作業番号 | 平均値 ($\mu\text{g/L}$) | 変動係数 (%) | zスコア | 誤差率* (%) | 測定方法 |
|------|----------------------------|-------------|-------|-------------|--------------------|
| 1 | 7.03 | 1.20 | -2.43 | -11.6 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| 2 | 7.19 | 1.17 | -2.01 | -9.6 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| 3 | 7.23 | 0.51 | -1.90 | -9.1 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| 4 | 7.26 | 4.18 | -1.83 | -8.7 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| 5 | 7.52 | 2.39 | -1.14 | -5.4 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| 6 | 7.58 | 2.06 | -0.98 | -4.7 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| 7 | 7.60 | 5.42 | -0.93 | -4.4 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| 8 | 7.63 | 3.75 | -0.85 | -4.0 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| 9 | 7.64 | 1.36 | -0.82 | -3.9 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| 10 | 7.69 | 1.52 | -0.69 | -3.3 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| 11 | 7.75 | 2.84 | -0.53 | -2.5 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| 12 | 7.83 | 0.43 | -0.32 | -1.5 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| 13 | 7.89 | 0.56 | -0.16 | -0.8 | 固相抽出-GC/MS法(別表第16) |
| 14 | 7.93 | 1.44 | -0.05 | -0.3 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| 15 | 7.95 | 4.22 | 0.00 | 0.0 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| 16 | 7.95 | 1.19 | 0.00 | 0.0 | 固相抽出-GC/MS法(別表第16) |
| 17 | 8.05 | 0.34 | 0.26 | 1.3 | 固相抽出-GC/MS法(別表第16) |
| 18 | 8.05 | 0.28 | 0.26 | 1.3 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| 19 | 8.06 | 0.78 | 0.29 | 1.4 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| 20 | 8.07 | 0.95 | 0.32 | 1.5 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| 21 | 8.10 | 2.33 | 0.40 | 1.9 | 固相抽出-GC/MS法(別表第16) |
| 22 | 8.12 | 2.17 | 0.45 | 2.1 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| 23 | 8.14 | 0.66 | 0.50 | 2.4 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| 24 | 8.15 | 3.10 | 0.53 | 2.5 | 固相抽出-GC/MS法(別表第16) |
| 25 | 8.15 | 1.05 | 0.53 | 2.5 | 固相抽出-GC/MS法(別表第16) |
| 26 | 8.18 | 0.31 | 0.61 | 2.9 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| 27 | 8.20 | 0.87 | 0.66 | 3.1 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| 28 | 8.23 | 1.03 | 0.74 | 3.5 | 固相抽出-GC/MS法(別表第16) |
| 29 | 8.43 | 2.84 | 1.27 | 6.0 | PT-GC/MS法(別表第14) |
| 28 | 8.44 | 0.54 | 1.30 | 6.2 | HS-GC/MS法(別表第15) |
| 29 | 8.47 | 3.62 | 1.38 | 6.5 | 固相抽出-GC/MS法(別表第16) |

*: 中央値(7.95 $\mu\text{g/L}$)との誤差率

表 7-2 平成 29 年度の統計量

| | |
|----------|------|
| データ数 | 31 |
| 平均値 | 7.89 |
| 標準偏差 | 0.37 |
| 変動係数 (%) | 4.8 |
| 最大値 | 8.47 |
| 最小値 | 7.03 |
| 範囲 | 1.44 |
| 中央値 | 7.95 |

(濃度単位: $\mu\text{g/L}$)

4. 検査精度が良好でないと考えられた機関における原因と対応

フッ素において棄却検定対象外となった機関(評価項目①、1 機関)及び棄却された機関(評価項目②、3 機関)、1,4-ジオキサンにおいて棄却された機関(評価項目②、1 機関)を対象に、その原因と今後の対応について回答を求めた。検査機関から提出された回答の概要は以下のとおりである。なお、記載した内容は各検査機関の考察によるものである。

4-1 フッ素

(1) 機関 A01 (評価項目②)

①原因として考えられること

- ・検量線用標準溶液の調製ミス

過去のデータと比較したところ、標準溶液の面積値が約 2 倍となっていた。標準溶液調製時に標準原液を本来の 2 倍量添加したため、測定結果が低値となった。

②今後の対策

- ・検査実施に使用するチェックシートにおいて、標準溶液調製の記載にわかりにくい箇所があったため、明瞭に視認できるものに改善した。
- ・測定結果の確認時に、以前のデータの面積値と比較して確認する。

(2) 機関 A30 (評価項目②)

①原因として考えられること

- ・標準溶液調製に使用しているマイクロピペットの精度不良

検量線用標準溶液の調製に使用したマイクロピペットの採取量が本来より少なくなっていたため、測定結果が高値となった

②今後の対策

- ・マイクロピペットは 1 ヶ月に 1 度の精度点検を実施。
- ・精度確認後誤差が 1%を超えた場合は新品(良品)に交換する。

(3) 機関 A31 (評価項目②)

①原因として考えられること

・解析メソッドによる積分が適切でなくベースラインの引き方に問題があったため、測定値が高上げされた

②今後の対策

・解析メソッドの積分条件の変更を試みたが改善が困難であったため、クロマトグラムを目視で確認し、必要に応じてマニュアルで積分する

(4) 機関 A32 (評価項目①)

①原因として考えられること

・オートサンプラーのバイアルの位置の指定を誤ったため、5回実施すべき試験を4回しか行うことができなかった。サンプル量が足りず再試験ができなかった。

②今後の対策

- ・各バイアルにラベリングを行う
- ・バイアルの設定位置と配置が合致しているか2回以上確認する
- ・可能な限り早く結果を確認し、不備がある場合は速やかに再試験を実施する

4-2 1,4-ジオキサン

(1) 機関 B29(評価項目②)

①原因として考えられること

- ・検量線用標準液の調製ミス

市販のアンフルから標準原液採取時に、ホールピペット先端部が液面から離れたことに気付かず適当量採取できていない状態で標準原液の調製を実施したため、検量線の全濃度点で本来の調製濃度よりも低くなってしまった。その結果、測定値が高値となった。

②今後の対策

- ・ホールピペット使用時には空気の入り込み等がなく標線まで液で満たされていて適正量採取できているかを確認する。
- ・良好な検量線(外部試料等の既知濃度通りの値が出ているもの)における各標準液の面積値を目安として、日常的に検量線の各濃度の面積値を記録して、検量線作成時に比較を行い、検量線の傾きの変動を確認していく。
- ・検量線の精度管理のため、自家調製標準液以外の既知濃度検体(例:外部試料等)を測定して、その既知濃度が出ることを確認する。

5. まとめ

令和6年9月30日(月)に共通試料を配付して令和6年度神奈川県外部精度管理調査を実施したところ、以下の結果が得られた。

(1) フッ素(対象検査機関 32)

1機関が5回の測定結果を提出できなかったため棄却検定対象外となった。

3機関が Grubbs の棄却検定(棄却率 1%)を行った結果、棄却された。

棄却されたデータを除いた機関内平均値の平均値は 0.298 mg/L、標準偏差は 0.014 mg/L、変動係数は 4.7%であった。

(2) 1,4-ジオキサン(対象検査機関 29)

1機関が Grubbs の棄却検定(棄却率 1%)を行った結果、棄却された。

棄却されたデータを除いた機関内平均値の平均値は 9.71 µg/L、標準偏差は 0.52 µg/L、変動係数は 5.4%であった。

(3) 機関内変動が 10%(無機物)又は 20%(有機物)を超えた機関は無かった。

(4) z スコア($|z|$)による機関評価を行った結果、 $|z| \geq 3$ かつ中央値との誤差率が 10%(無機物)又は 20%(有機物)を超え「不満足」と評価された機関は無かった。

(5) 「検査精度が良好でない」と判定された機関に対して、その原因及び今後の対応について回答を求めた。その結果、次のような対応が日常実施している検査の精度向上に寄与すると考えられる。これらの対応については、今年度の調査項目以外の検査においても参考にさせていただきたい。

- ・標準作業書及びそれに付随する記録用紙等は、ミスを誘発しないよう、明瞭かつ簡潔に作成する。
- ・マイクロピペットの精度不良は、検査結果の精度に直結するため、定期的な精度確認の実施が重要である。標準作業手順書に管理方法を明確に定め、適切に管理すること。
- ・試験検査により得られたクロマトグラムは、装置による自動積分に頼り過ぎず、適切に積分されているかを検査担当者による目視でも確認する。
- ・検量線用標準溶液の各濃度の面積値は、前のデータから大きく外れていないか確認することで、標準溶液の調製ミスを発見することに有用である。日常的に標準溶液の面積値や検量線の傾きを記録するなど、手順を取り決めておくことが望ましい。
- ・オートサンプラーへのバイアルの置き間違いは、誤った検査結果を提出するなどの検査の信頼性を損なう重大なミスとなり得る。バイアルの配置に関しては、複数の検査担当者で確認するなど、明確なルールを定めて実施することが重要である。
- ・日常検査においては、一連の測定の終了後、速やかに検査結果を確認し、適切に測定が完了

したことを確認すること。

- ・試験検査を行う検査担当者には、検査技術の確保するための適切な教育訓練を実施するとともに、組織として検査技術を評価する必要がある。また、検査担当者の技能水準を確保するため、内部精度管理を定期的実施し、その技能を評価することも重要である。
- ・本調査の結果から改善すべき点が発見された機関は、改善内容の標準手順作業書への記載の追加・見直し等適切な是正処置を実施し、さらに研修等による教育訓練を行い、周知徹底を図ること。

- (6) フッ素において、3 機関が告示法で示された検水のフィルターろ過を実施していないと回答した。当該検査機関が実施する検査手順は告示法から逸脱していると考えられるため、検査法を再検討し、標準作業手順書の改訂及び教育・訓練(研修)などを実施して、組織的に改善することが必要と考えられる。
- (7) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに定められる妥当性評価を完了していない機関が認められた。基準値等の適合判定に用いることを目的とする検査は、原則として妥当性が評価されている検査方法を用いて行う必要があるため、適切な対応が望まれる。

また、妥当性評価において、添加試料の評価を精製水のみで実施した機関が複数あった。水道水質検査法妥当性評価ガイドラインにおいて、添加試料の評価は、原則として検査対象物を含まない水道水を用いて実施することが示されている。検査対象物が水道水の常在成分である場合等には、①添加試料の試験結果から添加前の試料の試験結果を差し引いて評価するか、②定量下限における評価は精製水又はミネラルウォーター等を用いて実施し、それに加えて、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か、いずれかの方法で実施すると記載されている(妥当性評価ガイドライン「4-3 添加試料の調製」より抜粋)。水道水を用いた添加試料の評価が未実施の機関は、妥当性評価ガイドラインを再確認し、早急に必要な試験を実施し妥当性評価を終了する必要がある。

今回の外部精度管理調査の結果を日常の検査にフィードバックし、検査技術の向上、内部精度管理の更なる充実に努めていただきたい。今回の外部精度管理調査をとおして課題が見つかった機関におかれては、その原因を特定し、改善のための適切な是正処置を速やかに実施していただきたい。