

令和 7 年度神奈川県外部精度管理調査結果

令和 8 年 3 月 2 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 7 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 7 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：ホウ素及びその化合物

有機物：ベンゼン

○調査参加機関

調査実施数 30 機関

実施機関総数	項目別機関数	
	無機物	有機物
30	29	27

○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

分類	項目	評価項目①	評価項目②	評価項目③	評価項目④
無機物	ホウ素及びその化合物	(該当なし)	(該当なし)	(該当なし)	(該当なし)
有機物	ベンゼン	(該当なし)	(該当なし)	(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 ホウ素	6
2-2 ベンゼン	6
3. 結果及び考察	
3-1 ホウ素	7
3-2 ベンゼン	13
4. 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 7 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 7 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。調査対象項目はホウ素及びその化合物(以下、ホウ素)、ベンゼンの 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

ホウ素は基準値(1.0 mg/L)の 40%程度、ベンゼンにおいても基準値(0.01 mg/L)の 40%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) ホウ素試料の調製

令和 7 年 9 月 26 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。

5 L メスフラスコに希釈水を 4.8 L 程度を採取し、EL 硝酸(関東化学)をメスシリンダーで 50 mL 秤量し、5 L メスフラスコに添加した。次に、ホウ素標準液(1000 mg/L)(富士フイルム和光純薬、JCSS、Lot. No. 603K9533、使用期限 2026 年 3 月末)をホールピペットで 2 mL 添加し、希釈水でメスアップして 5 L とし、混合後、試料調製用 200 L ポリ容器に入れた。この操作を 28 回繰り返した後、十分に混合し、合計 140 L の試料を調製した。調製試料を 3 L 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ホウ素濃度は 0.017 mg/L であった。配付用試料の設定濃度は 0.417 mg/L であった。

(2) ベンゼン試料の調製

令和 7 年 9 月 26 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。

ベンゼン標準液(1 mg/mL メタノール溶液)(富士フイルム和光純薬、Lot. No. ACE6364、使用期限 2026 年 11 月末)1 mL をホールピペットで採取し、50 mL メスフラスコに入れてメタノールで希釈し、ベンゼン標準液(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ベンゼン標準液(20 mg/L) 1 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 50 L 下部コック付きポリ容器に入れた。この操作を 8 回繰り返した後、十分に混合し、合計 40 L の試料を調製した。調製試料を 500 mL 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。

設定濃度はベンゼン 4 µg/L であった。なお、希釈水からベンゼ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 7 年 9 月 29 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、回答を求めることとする。

(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 ホウ素

令和7年9月26日（金）に調製した試料について誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法で測定し、濃度の安定性を調べた。保管条件は4℃の冷蔵保管とした。ホウ素の経日変化を図1に示した。その結果、配付後15日間ではホウ素に顕著な濃度変化は見られなかった。

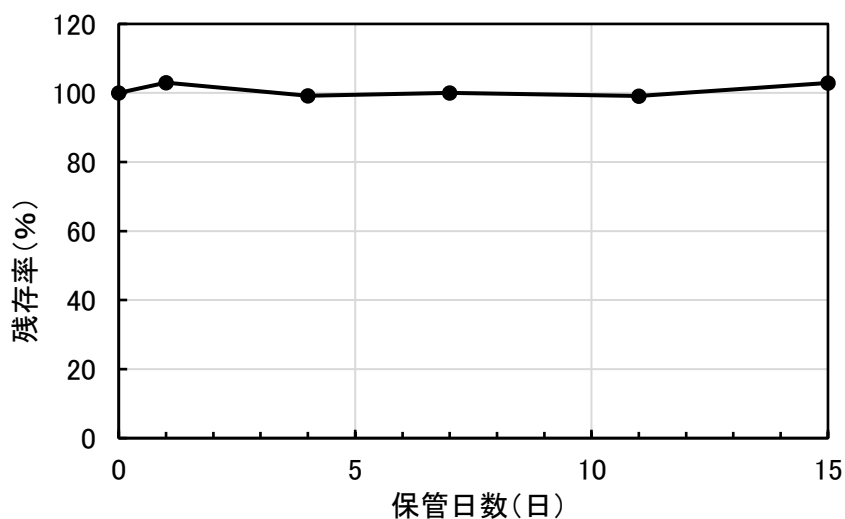


図1 ホウ素の経日変化

2-2 ベンゼン

令和7年9月26日（金）に調製した試料についてパージ・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。ベンゼンの経日変化を図2に示した。その結果、配付後15日間ではベンゼンに顕著な濃度変化は見られなかった。

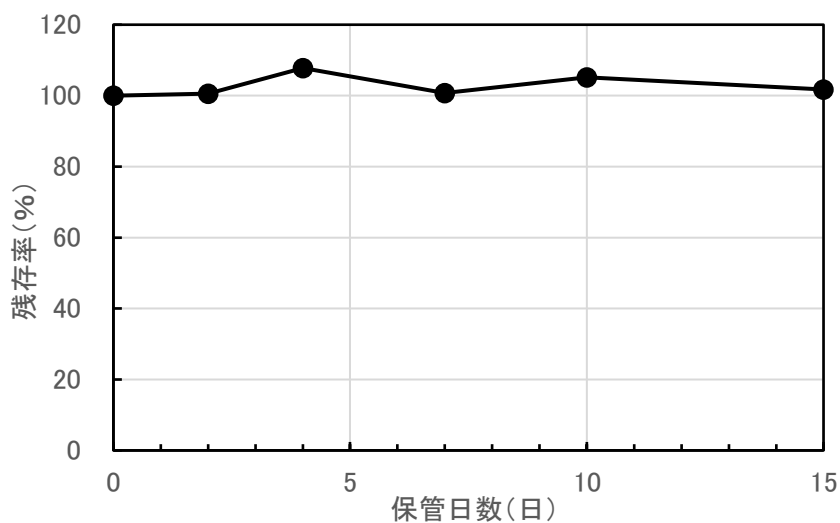


図2 ベンゼンの経日変化

3. 結果及び考察

3-1 ホウ素

対象検査機関は 29 であり、評価項目①の棄却検定対象外と判定された機関はなかったため、29 機関すべてを対象に統計解析を行った。

測定法はすべての機関が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:以下、ICP-MS 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 ホウ素の結果

作業番号	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	zスコア	誤差率* (%)	評価項目	測定方法
A01	0.395	0.87	-1.69	-4.8		ICP-MS法(別表第6)
A02	0.396	2.37	-1.60	-4.6		ICP-MS法(別表第6)
A03	0.400	2.12	-1.26	-3.6		ICP-MS法(別表第6)
A04	0.401	0.78	-1.18	-3.4		ICP-MS法(別表第6)
A05	0.403	1.24	-1.01	-2.9		ICP-MS法(別表第6)
A06	0.404	0.77	-0.93	-2.7		ICP-MS法(別表第6)
A07	0.404	0.72	-0.93	-2.7		ICP-MS法(別表第6)
A08	0.406	1.19	-0.76	-2.2		ICP-MS法(別表第6)
A09	0.406	1.90	-0.76	-2.2		ICP-MS法(別表第6)
A10	0.410	0.20	-0.42	-1.2		ICP-MS法(別表第6)
A11	0.412	0.70	-0.25	-0.7		ICP-MS法(別表第6)
A12	0.413	0.50	-0.17	-0.5		ICP-MS法(別表第6)
A13	0.413	0.82	-0.17	-0.5		ICP-MS法(別表第6)
A14	0.413	0.73	-0.17	-0.5		ICP-MS法(別表第6)
A15	0.415	1.16	0.00	0.0		ICP-MS法(別表第6)
A16	0.416	1.04	0.08	0.2		ICP-MS法(別表第6)
A17	0.416	1.39	0.08	0.2		ICP-MS法(別表第6)
A18	0.418	0.94	0.25	0.7		ICP-MS法(別表第6)
A19	0.418	1.51	0.25	0.7		ICP-MS法(別表第6)
A20	0.419	0.22	0.34	1.0		ICP-MS法(別表第6)
A21	0.420	0.60	0.42	1.2		ICP-MS法(別表第6)
A22	0.422	2.30	0.59	1.7		ICP-MS法(別表第6)
A23	0.422	1.25	0.59	1.7		ICP-MS法(別表第6)
A24	0.423	0.59	0.67	1.9		ICP-MS法(別表第6)
A25	0.424	1.24	0.76	2.2		ICP-MS法(別表第6)
A26	0.430	1.63	1.26	3.6		ICP-MS法(別表第6)
A27	0.437	1.03	1.85	5.3		ICP-MS法(別表第6)
A28	0.445	2.06	2.53	7.2		ICP-MS法(別表第6)
A29	0.453	2.01	3.20	9.2		ICP-MS法(別表第6)

*: 中央値との誤差率

(1) 保管日数の測定値への影響

ホウ素については、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 10 日後(10 月 9 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。

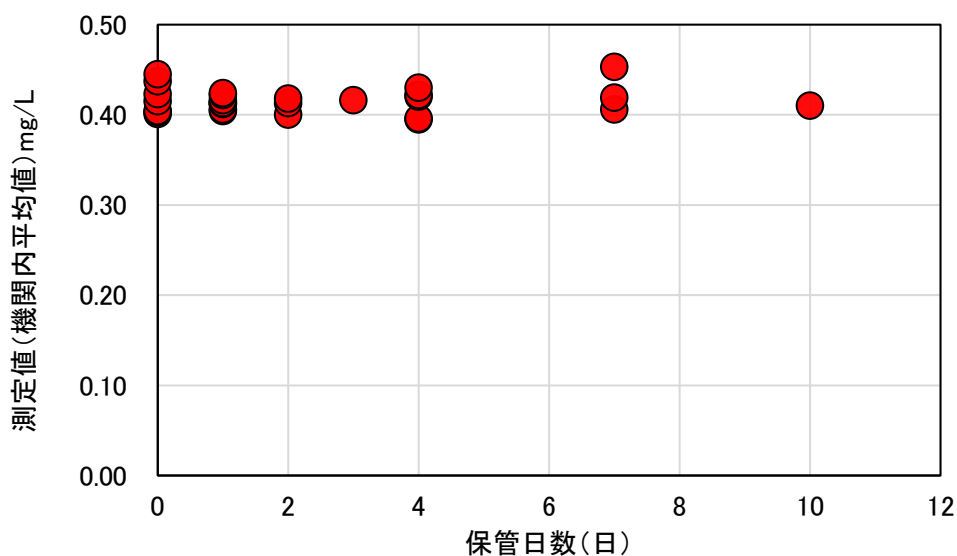


図 3 ホウ素の保管日数と測定値

(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、0.20%～2.37% (平均 1.17%) 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=29) を表 2 に示した。機関内平均値の平均値は 0.416 mg/L であった。標準偏差は 0.014 mg/L であった。変動係数は 3.3% であった。図 4 に機関内平均値のヒストグラムを示した。

表 2 ホウ素の統計量

データ数	29
平均値	0.416
標準偏差	0.014
変動係数 (%)	3.3
最大値	0.453
最小値	0.395
範囲	0.058
中央値	0.415
中央値の設定値に対する割合 (%)	99.5
設定値	0.417

(濃度単位：mg/L)

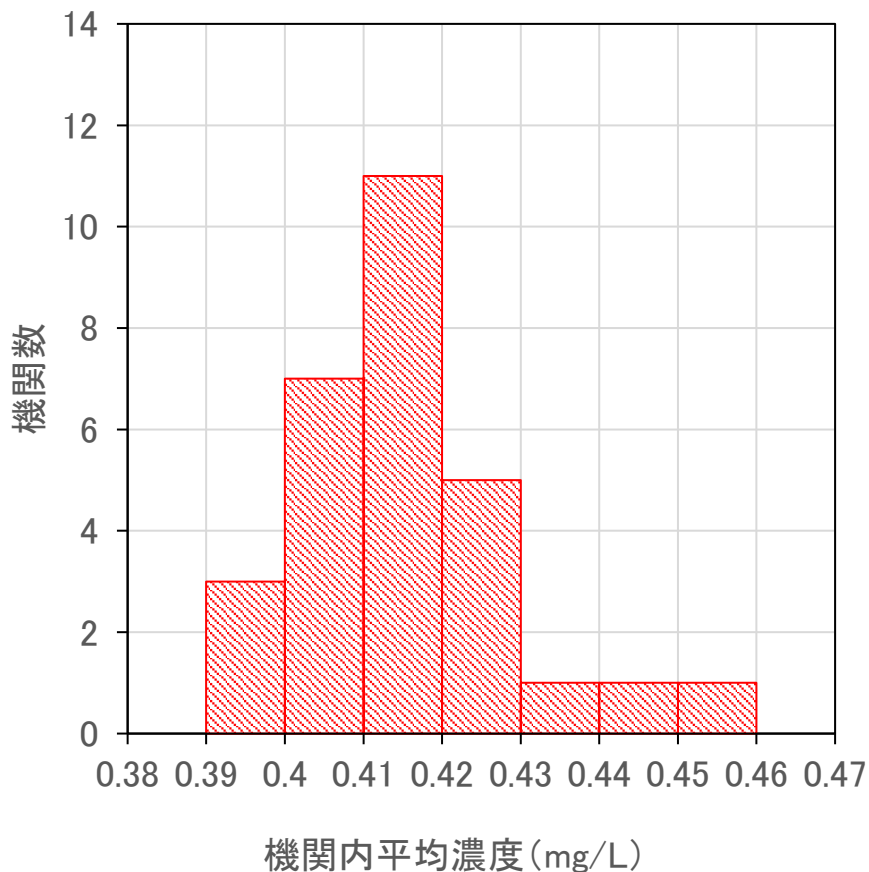


図 4 ホウ素の機関内平均値のヒストグラム

(4) 測定条件等について

データ解析対象の 29 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 7 機関、市販の複数成分の混合標準溶液を用いた機関が 19 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 3 機関であった。

試料の前処理として、酸添加を行った機関が 19 機関（いずれも硝酸を添加）、酸添加を行わなかった機関が 10 機関であった。29 機関すべてが検水の加熱処理を行っていたが、デジチューブ等を用いた機関が 22 機関、ビーカー等を用いた機関が 7 機関であった。加熱後に検水のフィルターろ過を行った機関が 3 機関、行わなかった機関が 26 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への有意差はみられなかった。

(5) 機関評価

●評価項目①(棄却検定対象外等)

評価項目①について該当する機関はなかった。

●評価項目②(Grubbs 棄却検定による評価)

評価項目②について該当する機関はなかった。

●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)

全 29 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 29 機関中 27 機関(93.1%)、 $2 < |z| < 3$ で「質疑あり」と評価された機関は 1 機関、 $|z| \geq 3$ で「不満足」と評価された機関は 1 機関であった。 $|z| \geq 3$ で「不満足」と評価された 1 機関は中央値との誤差率が 10%未満であったため、評価項目④について該当する機関はなかった。

以上のように、「検査精度が良好でない」と判定された機関はなかった。

(6) 妥当性評価

参加 29 機関のうち、検量線の評価を実施済の機関は 28 機関であった。添加試料の評価を実施済の機関は 28 機関であり、そのうち水道水での評価を実施済の機関が 27 機関、精製水を用いて評価を実施した機関が 1 機関であった。

(7) 過去の調査結果との比較

ホウ素については平成 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、図 5 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なかったが、前回の調査においても同様に「検査精度が良好でない」と評価された機関はなかった。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 3.3%は前回調査における 2.6%と概ね同等の結果であった。

表 3-1 平成 21 年度のホウ素の結果

作業番号	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	zスコア	誤差率* (%)	測定方法
1	0.128	1.69	-1.89	-5.2	ICP-MS法(別表第6)
2	0.129	1.78	-1.62	-4.4	ICP-OES法(別表第5)
3	0.129	0.69	-1.62	-4.4	ICP-MS法(別表第6)
4	0.130	0.64	-1.35	-3.7	ICP-MS法(別表第6)
5	0.131	0.54	-1.08	-3.0	ICP-MS法(別表第6)
6	0.131	0.93	-1.08	-3.0	ICP-MS法(別表第6)
7	0.132	0.63	-0.81	-2.2	ICP-MS法(別表第6)
8	0.133	0.53	-0.54	-1.5	ICP-OES法(別表第5)
9	0.134	0.82	-0.27	-0.7	ICP-MS法(別表第6)
10	0.135	0.41	0.00	0.0	ICP-MS法(別表第6)
11	0.135	2.13	0.00	0.0	ICP-MS法(別表第6)
12	0.135	1.71	0.00	0.0	ICP-MS法(別表第6)
13	0.135	0.52	0.00	0.0	ICP-MS法(別表第6)
14	0.136	1.38	0.27	0.7	ICP-MS法(別表第6)
15	0.136	0.96	0.27	0.7	ICP-MS法(別表第6)
16	0.136	1.59	0.27	0.7	ICP-OES法(別表第5)
17	0.136	0.66	0.27	0.7	ICP-MS法(別表第6)
18	0.137	0.80	0.54	1.5	ICP-MS法(別表第6)
19	0.138	0.65	0.81	2.2	ICP-MS法(別表第6)
20	0.138	0.94	0.81	2.2	ICP-MS法(別表第6)
21	0.141	2.38	1.62	4.4	ICP-MS法(別表第6)

*: 中央値(0.135 mg/L)との誤差率

表 3-2 平成 21 年度のホウ素の統計量

データ数	21
平均値	0.134
標準偏差	0.003
変動係数 (%)	2.6
最大値	0.141
最小値	0.128
範囲	0.013
中央値	0.135

(濃度単位: mg/L)

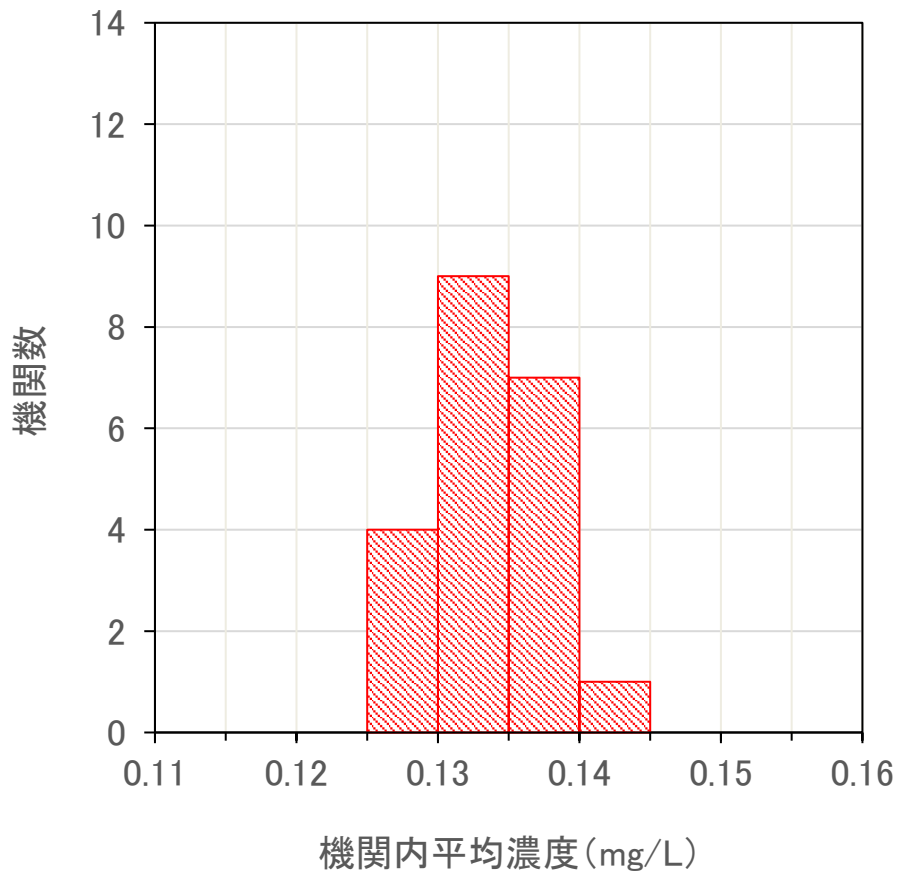


図5 平成21年のホウ素の機関内平均値のヒストグラム

3-2 ベンゼン

対象検査機関は27であった。測定法はページ・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(別表第14:以下、PT-GC/MS法)が13機関(48.1%)、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(51.9%)であった。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 ベンゼンの結果

作業番号	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)	zスコア	誤差率* (%)	評価項目	測定方法
B01	2.70	0.84	-1.61	-15.6		HS-GC/MS法(別表第15)
B02	2.95	0.84	-0.80	-7.8		HS-GC/MS法(別表第15)
B03	3.01	1.40	-0.61	-5.9		HS-GC/MS法(別表第15)
B04	3.02	1.64	-0.58	-5.6		HS-GC/MS法(別表第15)
B05	3.02	1.43	-0.58	-5.6		HS-GC/MS法(別表第15)
B06	3.03	0.72	-0.55	-5.3		HS-GC/MS法(別表第15)
B07	3.04	0.50	-0.51	-5.0		HS-GC/MS法(別表第15)
B08	3.09	3.35	-0.35	-3.4		HS-GC/MS法(別表第15)
B09	3.09	0.67	-0.35	-3.4		HS-GC/MS法(別表第15)
B10	3.11	2.86	-0.29	-2.8		PT-GC/MS法(別表第14)
B11	3.15	1.02	-0.16	-1.6		HS-GC/MS法(別表第15)
B12	3.17	0.94	-0.10	-0.9		PT-GC/MS法(別表第14)
B13	3.17	2.62	-0.10	-0.9		PT-GC/MS法(別表第14)
B14	3.20	1.11	0.00	0.0		HS-GC/MS法(別表第15)
B15	3.29	1.09	0.29	2.8		PT-GC/MS法(別表第14)
B16	3.36	1.96	0.51	5.0		HS-GC/MS法(別表第15)
B17	3.43	1.19	0.74	7.2		HS-GC/MS法(別表第15)
B18	3.44	0.66	0.77	7.5		PT-GC/MS法(別表第14)
B19	3.45	3.68	0.80	7.8		HS-GC/MS法(別表第15)
B20	3.47	1.54	0.87	8.4		PT-GC/MS法(別表第14)
B21	3.50	0.59	0.96	9.4		PT-GC/MS法(別表第14)
B22	3.50	0.55	0.96	9.4		PT-GC/MS法(別表第14)
B23	3.52	1.03	1.03	10.0		PT-GC/MS法(別表第14)
B24	3.66	0.79	1.48	14.4		PT-GC/MS法(別表第14)
B25	3.71	0.84	1.64	15.9		PT-GC/MS法(別表第14)
B26	3.89	3.61	2.22	21.6		PT-GC/MS法(別表第14)
B27	3.91	1.19	2.28	22.2		PT-GC/MS法(別表第14)

*: 中央値との誤差率

(1) 保管日数の測定値への影響

ベンゼンは、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24機関、1日後が1機関、2日後が2機関であった。図6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。

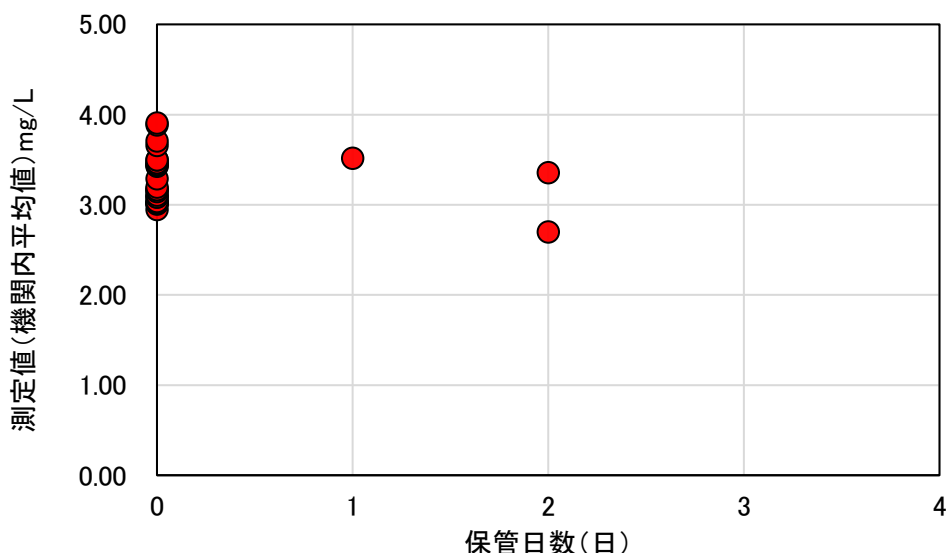


図 6 ベンゼンの保管日数と測定値

(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、0.50%～3.68% (平均 1.43%) 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=27) を表 5 に示した。機関内平均値の平均値は 3.29 $\mu\text{g/L}$ であった。標準偏差は 0.30 $\mu\text{g/L}$ であった。変動係数は全データで 9.0% であった。図 7 に機関内平均値のヒストグラムを示した。

表 5 ベンゼンの統計量

データ数	27
平均値	3.29
標準偏差	0.30
変動係数 (%)	9.0
最大値	3.91
最小値	2.70
範囲	1.21
中央値	3.20
中央値の設定値に対する割合 (%)	80.0
設定値	4.0

(濃度単位： $\mu\text{g/L}$)

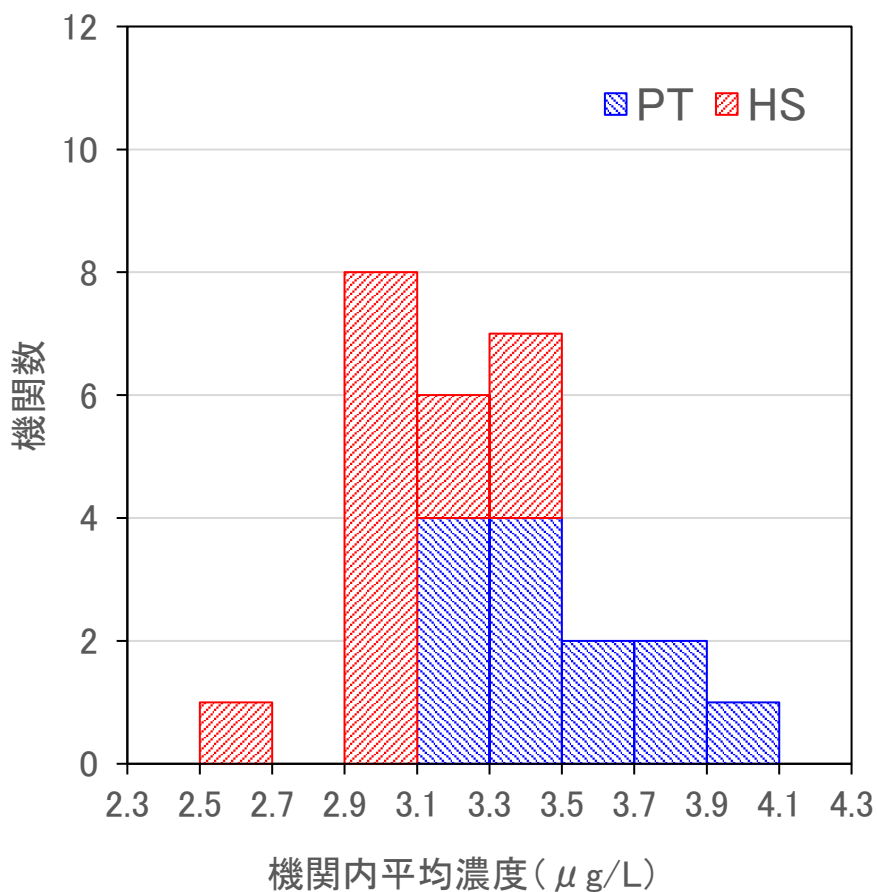


図7 ベンゼンの機関内平均値のヒストグラム

(4) 測定法の比較

全 27 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 13 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 3.49 μg/L)は HS-GC/MS 法(平均値 3.11 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 測定法別のベンゼンの統計量

測定法	PT-GC/MS法	HS-GC/MS法
データ数	13	14
平均値	3.49	3.11
標準偏差	0.26	0.20
変動係数 (%)	7.4	6.4
最大値	3.91	3.45
最小値	3.11	2.70
範囲	0.80	0.75
中央値	3.50	3.07

(濃度単位：μg/L)

(5) 測定条件等について

参加対象機関 27 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 26 機関、単一成分標準溶液を用いた機関が 1 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 15 機関、ミネラルウォーターを用いた機関が 11 機関、市販の超純水を用いた機関が 1 機関であった。内部標準物質はフルオロベンゼンを用いた機関が 21 機関、4-ブロモフルオロベンゼンを用いた機関が 6 機関あった。

GC/MS 分析において、定量イオンは 26 機関が $m/z=78$ 、1 機関が $m/z=52$ を用いていた。キャリアガスは、ヘリウムを用いた機関が 24 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 13 機関のうち、すべての機関が内部標準液を自動添加と回答した。パージガスはヘリウムと回答した機関が 1 機関、窒素と回答した機関が 12 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 12 機関、15 mL と回答した機関が 2 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 10 機関、80°C が 2 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への有意差はみられなかった。

(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)

評価項目②について該当する機関は無かった。

●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無かった。

●評価項目④(zスコア及び誤差率による評価)

全 27 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 27 機関中 25 機関(92.6%)、 $2 < |z| < 3$ で「質疑あり」と評価された機関は 2 機関、 $|z| \geq 3$ で「不満足」と評価された機関はなかった。よって、評価項目④について該当する機関はなかった。

以上のように、「検査精度が良好でない」と判定された機関はなかった。

(7) 妥当性評価

参加した 27 機関すべてが検量線の評価を実施済であった。27 機関すべてが添加試料の評価を実施済であり、そのうち水道水での評価を実施済の機関が 22 機関、精製水を用いて評価を実施した機関が 4 機関、ミネラルウォーター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

ベンゼンについては平成 24 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、表 7-2 に示した。

前回調査では参加 30 機関中 PT-GC/MS 法を用いた機関が 14 機関(46.7%)、HS-GC/MS 法を用いた機関が 16 機関(53.3%)であった。参加機関中の測定法の割合については前回から大きな変化がないことがわかった。

前回の調査では異常値として除外した機関が 1 機関、 $|z| \geq 3$ で「不満足」と評価された機関が 2 機関あり、「検査精度が良好でない」と評価された機関が 3 機関であった。対して今年度「検査精度が良好でない」機関はなかった。2 回の調査の機関内平均値の変動係数を比較すると、今年度は 9.0%、異常値を除いた前回調査の 11.3%より若干小さくなっていた。

前回結果のヒストグラムを図 8 に、各方法によるデータの統計量を表 8 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 1.44 $\mu\text{g/L}$)と HS-GC/MS 法(平均値 1.42 $\mu\text{g/L}$)はおおむね近い値であり、2 種類の測定法の間で有意な差が認められなかった。(t 検定, $p < 0.05$)

表 7-1 平成 24 年度のベンゼンの結果

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
1*	1.05	1.97	-3.29	-27.1	PT-GC/MS法(別表第14)
2*	1.08	5.71	-3.04	-25.0	PT-GC/MS法(別表第14)
3	1.21	0.37	-1.94	-16.0	HS-GC/MS法(別表第15)
4	1.25	2.71	-1.60	-13.2	PT-GC/MS法(別表第14)
5	1.28	1.19	-1.35	-11.1	HS-GC/MS法(別表第15)
6	1.30	2.07	-1.18	-9.7	PT-GC/MS法(別表第14)
7	1.31	0.87	-1.10	-9.0	HS-GC/MS法(別表第15)
8	1.35	1.45	-0.76	-6.3	HS-GC/MS法(別表第15)
9	1.38	1.39	-0.51	-4.2	HS-GC/MS法(別表第15)
10	1.39	1.74	-0.42	-3.5	HS-GC/MS法(別表第15)
11	1.41	0.59	-0.25	-2.1	HS-GC/MS法(別表第15)
12	1.41	0.63	-0.25	-2.1	HS-GC/MS法(別表第15)
13	1.41	3.83	-0.25	-2.1	HS-GC/MS法(別表第15)
14	1.44	0.79	0.00	0.0	HS-GC/MS法(別表第15)
15	1.44	3.39	0.00	0.0	PT-GC/MS法(別表第14)
16	1.44	1.44	0.00	0.0	HS-GC/MS法(別表第15)
17	1.45	1.49	0.08	0.7	HS-GC/MS法(別表第15)
18	1.46	3.53	0.17	1.4	PT-GC/MS法(別表第14)
19	1.48	0.74	0.34	2.8	PT-GC/MS法(別表第14)
20	1.50	1.52	0.51	4.2	HS-GC/MS法(別表第15)
21	1.50	5.23	0.51	4.2	PT-GC/MS法(別表第14)
22	1.51	5.49	0.59	4.9	PT-GC/MS法(別表第14)
23	1.51	1.27	0.59	4.9	PT-GC/MS法(別表第14)
24	1.62	3.13	1.52	12.5	PT-GC/MS法(別表第14)
25	1.63	5.40	1.60	13.2	HS-GC/MS法(別表第15)
26	1.63	1.15	1.60	13.2	PT-GC/MS法(別表第14)
27	1.64	0.33	1.69	13.9	PT-GC/MS法(別表第14)
28	1.68	0.80	2.02	16.7	HS-GC/MS法(別表第15)
29	1.68	8.33	2.02	16.7	PT-GC/MS法(別表第14)
30***	13.4	2.53	-	-	HS-GC/MS法(別表第15)

*: Zスコアが3以上

** : 中央値(1.44 $\mu\text{g/L}$)との誤差率

***: 異常値

表 7-2 平成 24 年度のベンゼンの統計量 (異常値を除く)

データ数	29
平均値	1.43
標準偏差	0.16
変動係数 (%)	11.3
最大値	1.68
最小値	1.05
範囲	0.63
中央値	1.44

(濃度単位: $\mu\text{g/L}$)

表 8 平成 24 年度の測定法別のベンゼンの統計量

測定法	PT-GC/MS法	HS-GC/MS法
データ数	14	15
平均値	1.44	1.42
標準偏差	0.20	0.12
変動係数 (%)	13.9	8.5
最大値	1.68	1.68
最小値	1.05	1.21
範囲	0.63	0.47
中央値	1.49	1.41

(濃度単位： $\mu\text{g/L}$)

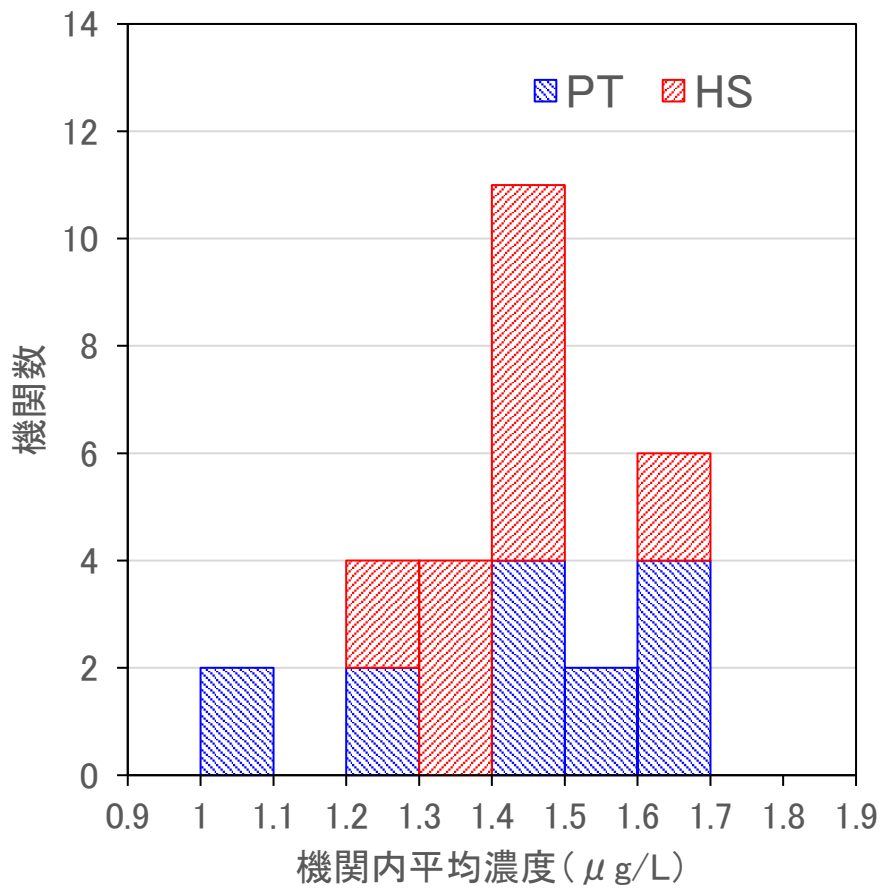


図 8 平成 24 年度のベンゼンの機関内平均値のヒストグラム

4. まとめ

令和7年9月29日(月)に共通試料を配付して令和7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) ホウ素(無機物項目:対象検査機関 29)

棄却検定対象外となった機関はなかった。

Grubbs の棄却検定(有意水準 1%)を行った結果、棄却される機関はなかった。

機関内平均値の平均値は0.416 mg/L、標準偏差は0.014 mg/L、変動係数は3.3%であった。

(2) ベンゼン(有機物項目:対象検査機関 27)

棄却検定対象外となった機関はなかった。

Grubbs の棄却検定(有意水準1%)を行った結果、棄却される機関はなかった。

機関内平均値の平均値は 3.29 $\mu\text{g/L}$ 、標準偏差は 0.30 $\mu\text{g/L}$ 、変動係数は 9.0%であった。

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

(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なかった。

(5) (1)~(4)のとおり、今年度の外部精度管理調査においては「検査精度が良好でない」と判定される機関はなかった。

(6) ホウ素において、29 機関中 19 機関が硝酸の添加を行ったと回答した。令和7年度神奈川県外部精度管理調査実施手順の5. 測定方法内の【注意事項】において「検査方法告示に示された試料採取時の保存試薬(硝酸)や残留塩素除去剤(塩酸、アスコルビン酸ナトリウム等)を各機関が添加する必要はありません」との記載をしていたが、実際に試料に酸添加を行った機関のほか、この注意事項の記載をもって「酸添加を行った」と回答した機関や、標準溶液の調製時に使用した酸の種類を記載した機関も含まれると考えられる。

配付した試料に対して重ねて酸添加を行った場合、試料の酸濃度が変わることによって液滴の粘性等が変化するため、ICP-MS 測定における結果に差が生じる可能性がある。検量線に用いた標準溶液と酸濃度が異なることで定量結果に影響が出る可能性もあり、酸濃度には十分注意していただきたい。

(7) ベンゼンにおいて検査着手日が採取日時から 24 時間を超えている機関が 2 機関あった。令和7年度神奈川県外部精度管理調査実施手順の5. 測定方法内の【注意事項】において「配付統一試料の採取日時は9月 29 日(月)12 時として検査を実施してください」としているため、告示法の別表第 14 及び別表第 15 に定められた3 試料の採取及び保存の「試料は、(中略)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、24 時間以内に試験する。」に

従っていないものとなる。配付統一試料においては「2. 試料の安定性(試料の品質保証)について 2-2 ベンゼン」に示すとおり未開封試料の安定性を確認しているものの、参加機関においては告示法に従った分析が求められる。

- (8) 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。