

令和 8年 2月13日(金)
令和7年度 建築物飲料水水質検査業
精度管理「講評会」

令和7年度建築物飲料水水質検査業 精度管理事業実施結果に係る講評

東京都健康安全研究センター
薬事環境科学部 環境衛生研究科

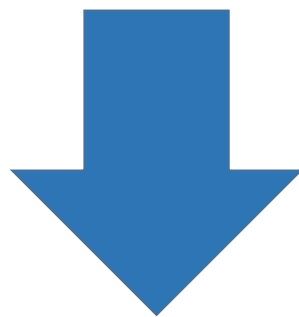
本日の内容

1. 実施概要
2. 解析方法
3. 配布試料の均質性及び経時変化
4. 解析結果の概要
5. フォローアップの実施状況
6. 告示法に基づく検査状況
7. まとめ
8. 検査法告示の一部改正について（案）

1. 実施概要

精度管理の目的

精度管理用試料を各検査機関に配布し、
分析上の問題点やデータのバラツキの程度と
正確さに関する実態を把握し、解析を行う



検査機関における水質検査の分析技術の
向上を図り、信頼性をより一層高める

実施要領①

- 参加機関数 : 15 機関
- 分析項目 : 亜硝酸態窒素
- 配布試料 : 水道水にチオ硫酸ナトリウム溶液を添加し, 亜硝酸性窒素標準液を添加したものの
(100 mLポリエチレン瓶に充填)
- 試料配布日 : 令和 7年 9月 30日(火)

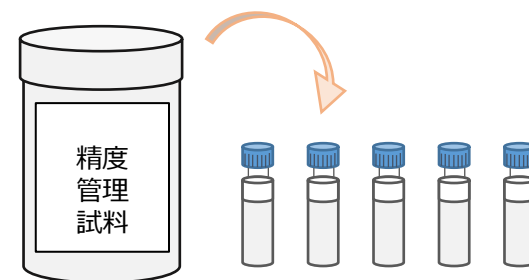
実施要領②

○ 試料の保存及び分析

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(告示法)を用いて、精度管理用試料(配布試料)から5回分の測定量をバイアル瓶等に採取し、それぞれについて前処理・分析等を行う

○ 精度管理報告書等の提出内容

- ・ 報告書
- ・ 測定の詳細
- ・ 検査機関情報
- ・ 提出物リスト
- ・ 試料分析のチャート
- ・ 検量線作成のためのチャートおよび検量線
- ・ 検査実施作業書や操作手順のフローシート等



フォローアップ実施対象となる条件

以下の条件のいずれかに該当した場合、フォローアップの対象となる

1. Grubbsの棄却検定により棄却された場合
2. 検査機関内変動係数が10%を超えた場合
3. 各検査機関のzスコアの絶対値が3以上、かつ中央値からの誤差率が±10%を超えた場合

zスコアの評価基準*

	z	≦ 2	満足
2 <	z	< 3	疑わしい
3 ≦	z		不満足

*技能試験の概要とその統計的方法-日本分析化学会

<http://www.jsac.or.jp/bunseki/pdf/bunseki2014/201404kaisetsu.pdf>

2. 解析方法

統計解析について

<各検査機関における5回の分析値の平均値を使用>



- 外れ値の検定
 - … Grubbsの棄却検定
- 検査精度の指標として
 - … zスコア及び中央値との誤差率
 - … 各検査機関内の変動係数

Grubbsの棄却検定

Grubbsの棄却検定とは

データの中に1つだけ他の値とかけ離れている値があり、その異常値を棄却してもよいか統計学的に吟味する方法

疑わしい値が X_n であるとき、

$$T_n = (X_n - \text{平均値}) / \text{標準偏差}$$

T_n の値が棄却限界値以上のとき、 X_n は危険率(有意水準) α %で棄却することができる

- 棄却限界値は、個体数と危険率に依存
- 危険率は1%水準に設定

変動係数

変動係数とは・・・

標準偏差を平均値で割った値のことで、平均値に対するデータとばらつきを相対的に評価する際に用いる数値

$$C.V.(%) = \sigma / \bar{x} \times 100$$

C.V.=変動係数

σ = 各検査機関の測定値の標準偏差

\bar{x} = 各検査機関の算術平均値

zスコア

zスコアとは・・・

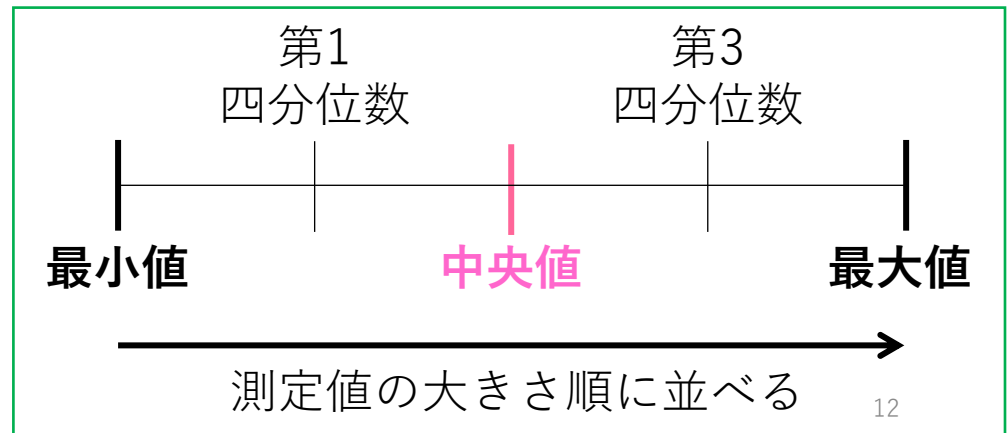
分析技能を評価する手法の一つであり、各測定値が全体の分布の中でどのような位置にあるかを相対的に示したもの

$$z = (X - \bar{X}) / s$$

X：各検査機関の報告値の平均

\bar{X} ：棄却後のデータの中央値

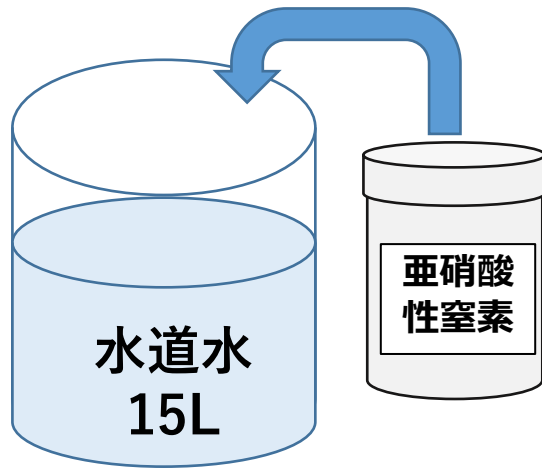
s： $0.7413 \times (\text{データの第3四分位数} - \text{データの第1四分位数})$



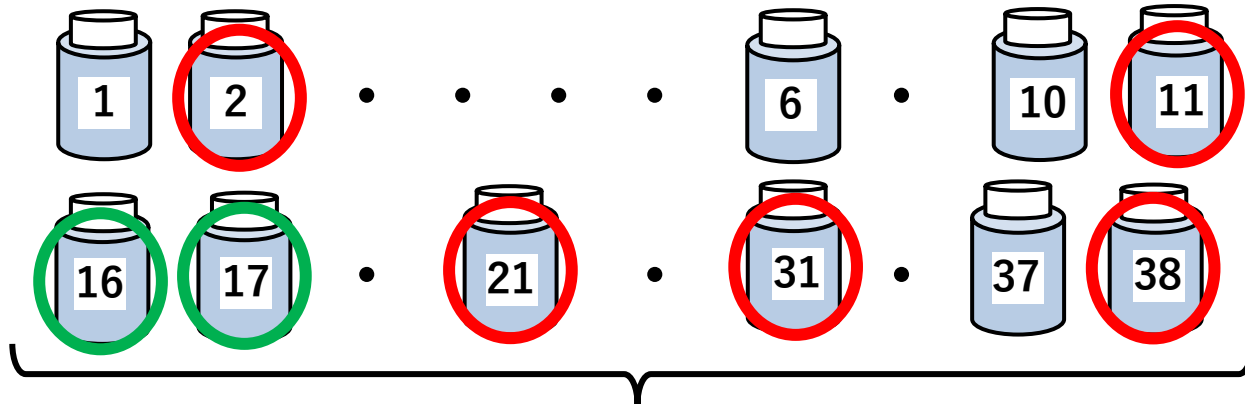
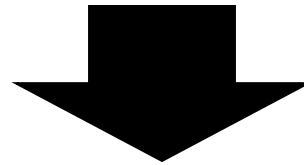
藤井賢三著(2000)
試験所認定制度における技能試験
(1)環境と測定技術,27,51-56

3. 配布試料の均質性及び 経時変化

配布試料の調製



試料を38本準備
(1本: 100 mLポリエチレン瓶)



均質性 : ○の5本の試料を選択し、 $n=2$ で測定

経時変化 : ○の2本の試料を選択し、0、1、2、7、14日目に
 $n=5$ で測定

配布試料についての均質性及び経時変化

◆均質性

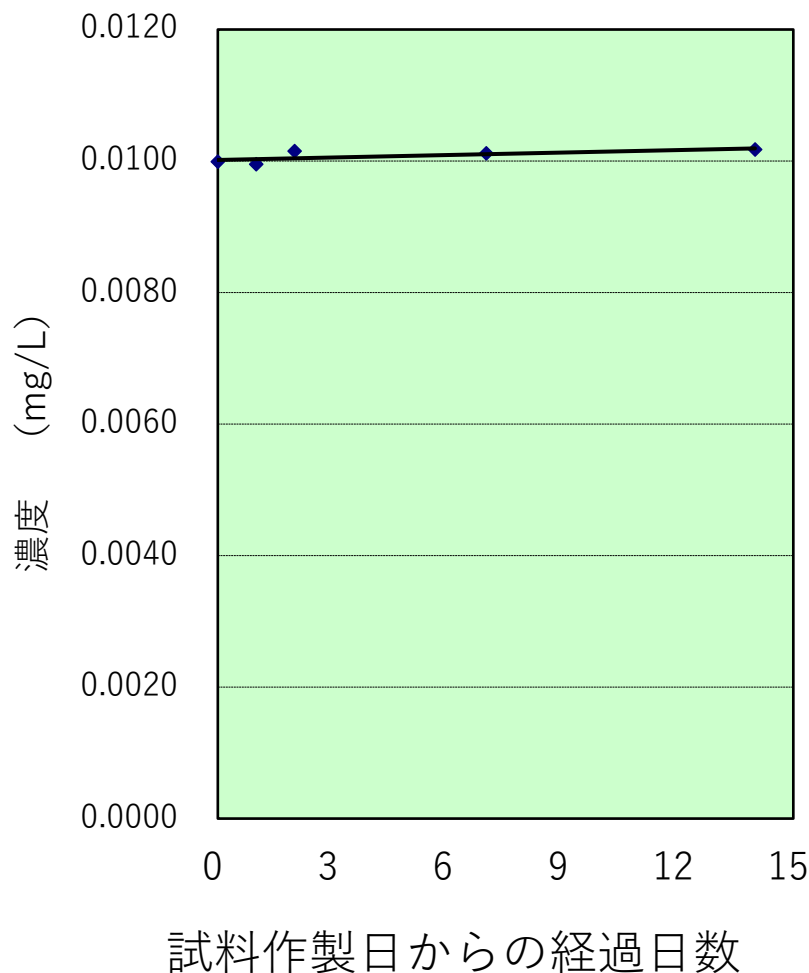
作製した配布試料（38本）のうち、
5本測定(1本につき $n=2$)

亜硝酸態窒素

試料	(mg/L)
2	0.00994
11	0.0100
21	0.0101
31	0.00993
38	0.0101
平均値(mg/L)	0.0100
標準偏差(mg/L)	0.00009
変動係数(%)	0.9

◆経時変化

配布日から0, 1, 2, 7, 14日目に測定
(各日 $n=5$)



4. 解析結果の概要

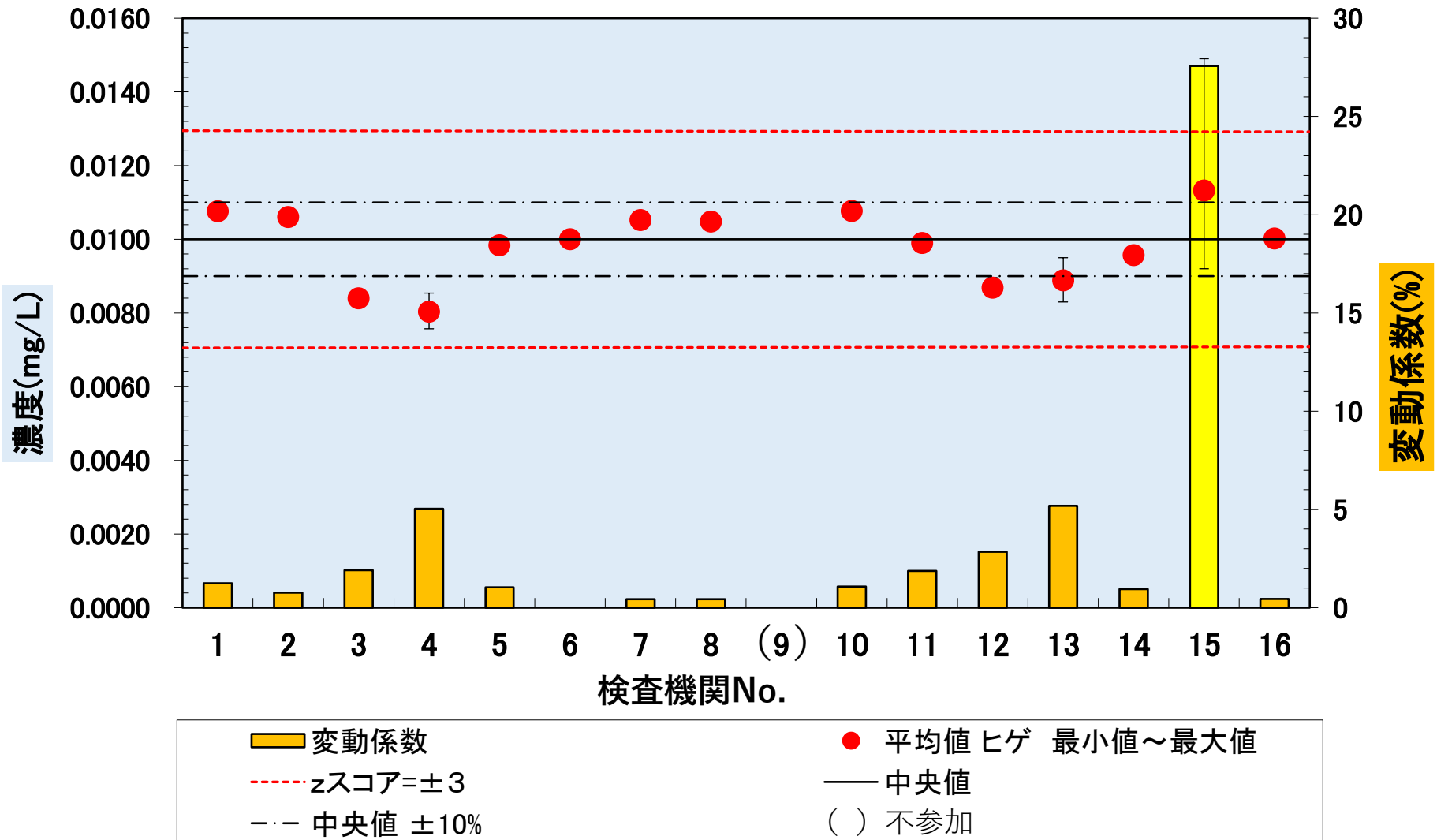
解析結果（亜硝酸態窒素）

検査機関数	15機関
Grubbs棄却 検定後の 検査機関数	15機関
フォローアップの 対象となった 検査機関数	1機関
最大値	0.0113 mg/L
最小値	0.00803 mg/L

平均値	0.00985 mg/L
中央値	0.0100 mg/L
機関内 変動係数	27.6 %
最大値	
機関間 変動係数	9.8 %
基準値	0.04 mg/L

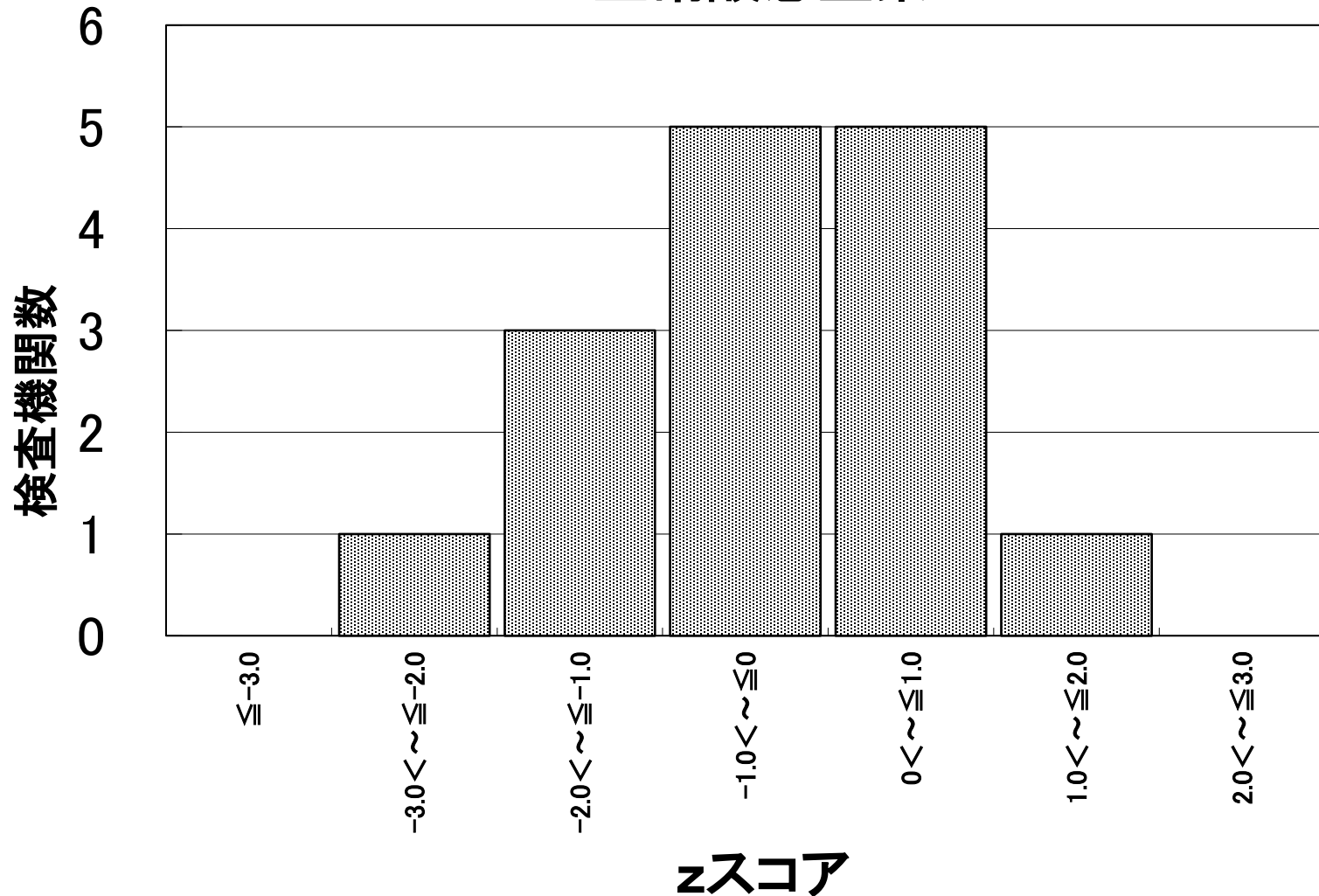
各検査機関の平均値及び変動係数

亜硝酸態窒素



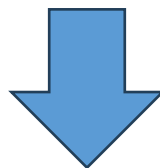
各検査機関における z スコアの度数分布

亜硝酸態窒素



5. フォローアップの実施状況

○フォローアップの対象となる機関は**1**機関であった



※フォローアップは対象外の機関であっても、要望があれば受けることができます。

今回、フォローアップの参加機関数は、**15**機関中
2機関（検査機関No. 3及び 10）であった。

フォローアップ内容 (検査機関No.3)

フォローアップ対象外

検査機関番号 (No.)	検査機関内平均値 (mg/L)	検査機関内変動係数 (%)	誤差率 (%)	zスコア	検査機関間中央値 (mg/L)
3	0.00840	1.9	-16.0	-1.63	0.0100

当センターによる精査内容

検査機関への助言

①測定開始日が告示法の「2週間以内」を超過

告示法を遵守するよう助言

②「測定の詳細」において、前処理である「ろ過処理」を行っていないと記載

告示法を遵守するよう助言

③空試験を実施したとの記載があるが、クロマトグラムが添付されていない

空試験を実施した場合、データを添付するよう助言

④クロマトグラムの亜硝酸態窒素のピークが小さく、ピークの切り方が不明

「電気伝導度検出器」は、他のイオンの影響を受けやすいため、必要なピークは拡大して確認し、拡大したクロマトグラムを添付するよう助言

回答

①~③：全て標準作業書に記載するとのこと

④：塩化物イオン濃度が高いときは紫外部吸収検出器を用いる。対象箇所のスケールを拡大したクロマトグラムを追加するとのこと

フォローアップ内容 (検査機関No.10)

フォローアップ対象外

検査機関番号 (No.)	検査機関内平均値 (mg/L)	検査機関内変動係数 (%)	誤差率 (%)	zスコア	検査機関間中央値 (mg/L)
10	0.0108	1.1	8.0	0.81	0.0100

当センターによる精査内容

①標準液の濃度の一部が0.01、0.05、0.1 mg/Lとなっている

②計算野帳に記載の亜硝酸から亜硝酸態窒素への換算式と標準作業書に記載の換算式の数値が異なっている

③空試験を実施したとの記載があるが、クロマトグラムが添付されていない

④チオ硫酸ナトリウム溶液について「1か月以上経過したものは使用しない」と記載。また、チオ硫酸ナトリウム溶液の添加量の記載がない。

検査機関への助言

「妥当性評価ガイドライン」では公比は原則4以内であることを助言

計算式をどちらかに統一して使用するよう助言

空試験を実施した場合、データを添付するよう助言

チオ硫酸ナトリウム溶液には使用期限の記載はない。ただし所内での取り決めであれば問題はない。また、チオ硫酸ナトリウム溶液は試料1Lにつき1~2mL添加することを助言

その他①

○ 連続試験を実施する場合の措置について

告示法では「オートサンプラーを用いて10以上の試料の試験を連続的に実施する場合には、以下に掲げる措置を講ずる。

- (1) おおむね10の試料ごとの試験終了後及び**全ての試料の試験終了後に**、上記5で調製した溶液の濃度のうち最も高いものから最も低いものまでの間の**一定の濃度(略)**に調製した溶液について、上記4(2)に示す操作により試験を行い、算定された濃度と調製濃度との差を求める。
- (2) 上記(1)により求められた差が調製濃度の**±10%の範囲を超えた場合には、是正処置を講じた上で**上記(1)で行った試験の前に試験を行ったおおむね10の試料及びそれらの後に試験を行った**すべての試料について再び分析を行う。(略)**

○上記を実施していない、もしくは提出していない検査機関：**13機関**

その他②

○ 提出物について（標準作業書等 -告示法-）

「**標準作業書（SOP）**」及び「**操作手順のフローシート**」の内容をもう少し詳細に記載したほうが良いと思われる検査機関が複数見られた。

①エチレンジアミン溶液又はチオ硫酸ナトリウム溶液

なお、**残留塩素が含まれている場合には**、試料 1 Lにつき(略)

②試料の採取及び保存

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。

③前処理

検水(略)をメンブランフィルターろ過装置でろ過し、**初めのろ液約10 mLは捨て**、次のろ液を試験溶液とする。

その他③

○ 提出物について（標準作業書等）

右に示したフローシート
のみを提出し、標準作業書の提出
のない検査機関が見られた。

※LoGoフォーム使用時の影響の
可能性もあり。

分析フローシート



（分析担当者が変更した際でも、誰もが理解できる内容に
しておいたほうが良い）

その他④

○ 誤字・脱字等について

○一部の検査機関の提出書類及び標準作業書に誤字・脱字が見られた。

(例) 2週間時間以内	→	2週間以内
資料	→	試料
Therm	→	Thermo

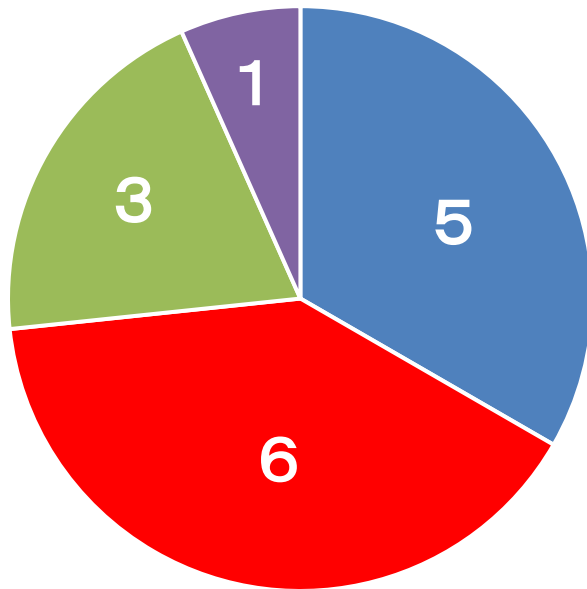
○一部の検査機関の標準作業書に「別表16の2」との記載が見られたが、「別表16の2」は存在しない。

参考：別表第16は「1,4-ジオキサン」の分析法である。

6. 告示法に基づく検査状況

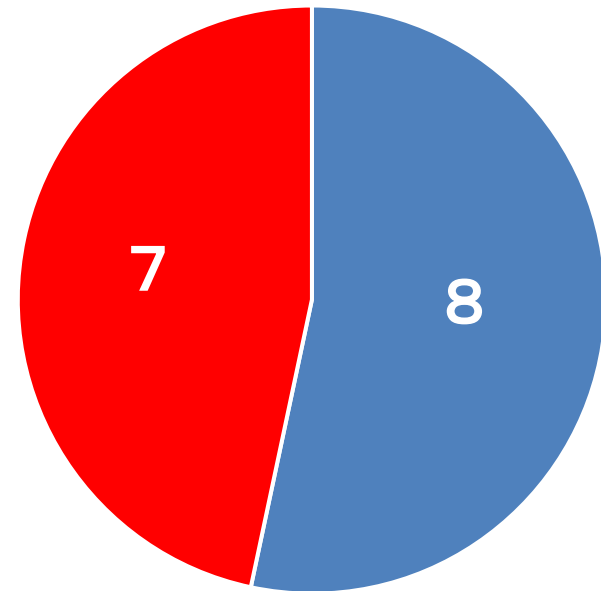
各検査機関の検査状況①

分析装置のメーカー



- 島津製作所
- Thermo Fisher Scientific
- 東ソー
- 東亜DKK

検出器の種類

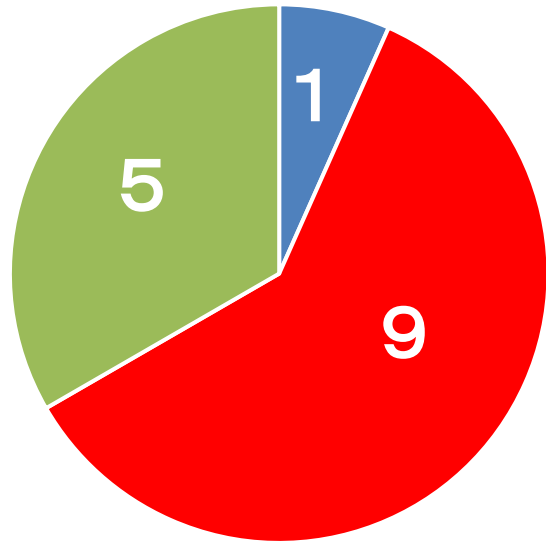


- 紫外可視吸光光度検出器
- 電気伝導度検出器

15機関

各検査機関の検査状況②

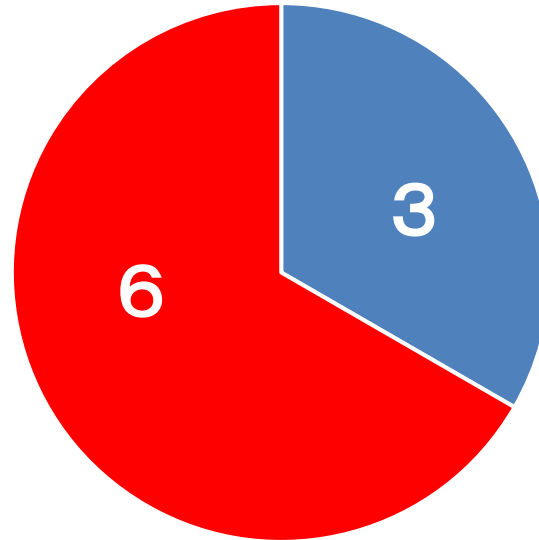
標準液の調製方法



- 自己調製
- 市販標準液
- 市販混合標準液

15機関

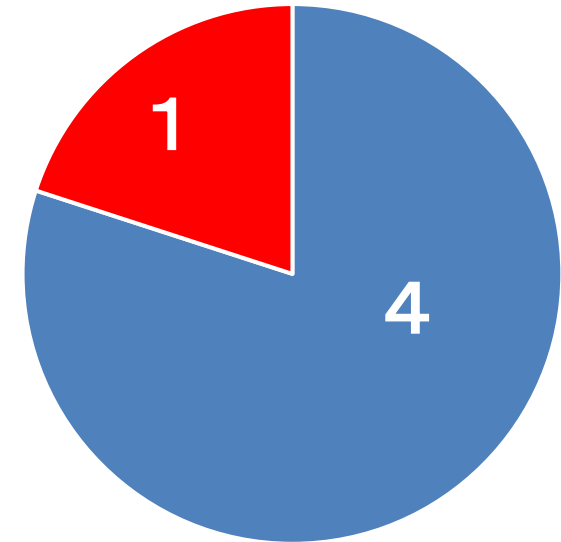
市販標準液



- 関東化学
- 富士フイルム和光純薬

9機関

市販混合標準液

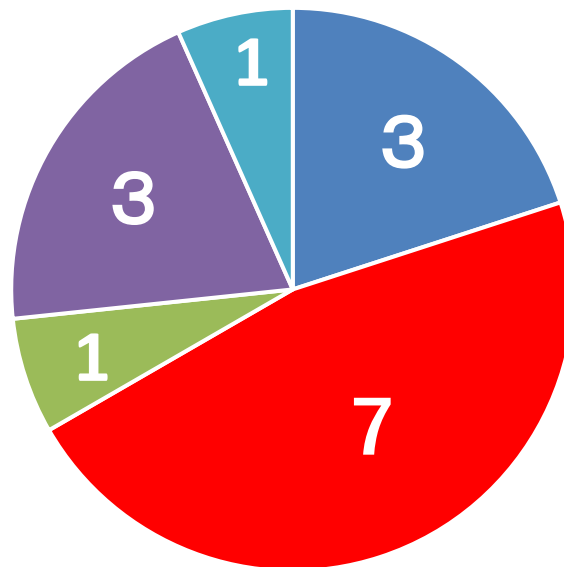


- 関東化学
- 富士フイルム和光純薬

5機関

各検査機関の検査状況③

試験開始までの日数



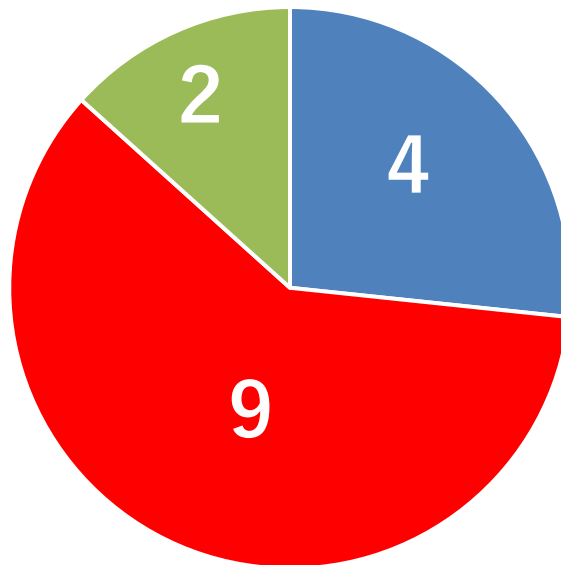
15機関

- 配布日当日
- 配布日から1日～3日
- 配布日から4日～7日
- 配布日から8日～14日
- 配布日から14日を超過

告示法：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。

各検査機関の検査状況④

検量線の濃度点数



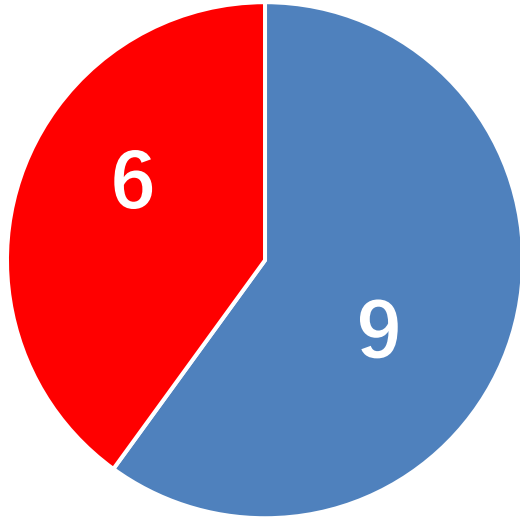
■ 4点 ■ 5点 ■ 6点

15機関

告示法：陰イオン混合標準液をメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに精製水を加えて、濃度を段階的にした溶液を調製する。(略)

各検査機関の検査状況⑤

前処理でのろ過の実施



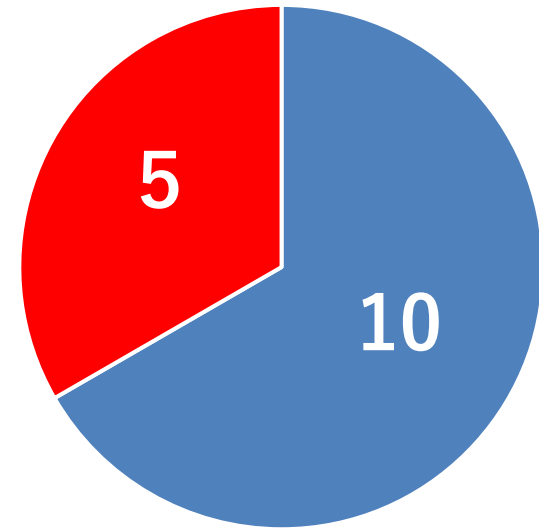
■ 実施した ■ 実施しなかった

4 試験操作

(1) 前処理

検水(略)をメンブランフィルターろ過装置でろ過し、初めのろ液約10 mLは捨て、次のろ液を試験溶液とする。
(告示法)

検量点の公比



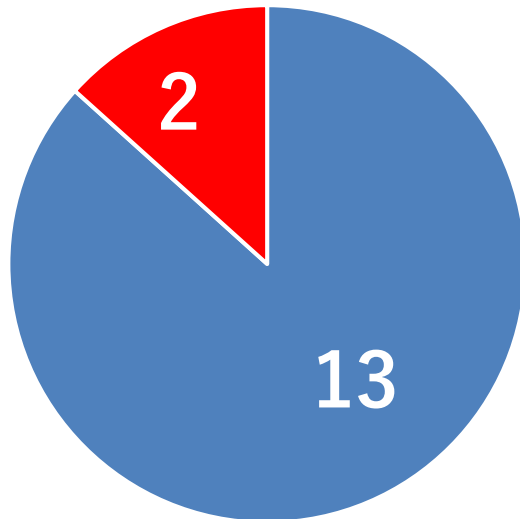
■ 公比が4以内 ■ 公比が4を超過

各濃度点を公比（隣り合う2つの濃度点の濃度比）が原則4以内になるように設定する。（妥当性評価ガイドライン）

標準液	標準液1	標準液2	標準液3
調製濃度(mg/L)	0.01	0.05	0.1

各検査機関の検査状況⑥

検量線の原点通過

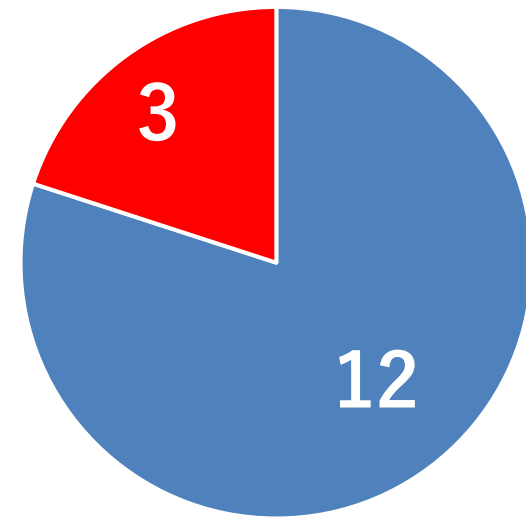


15機関

■ 通過していない ■ 通過している

回帰式は**原点を強制的に通過させず**、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。(妥当性評価ガイドライン)

空試験の実施



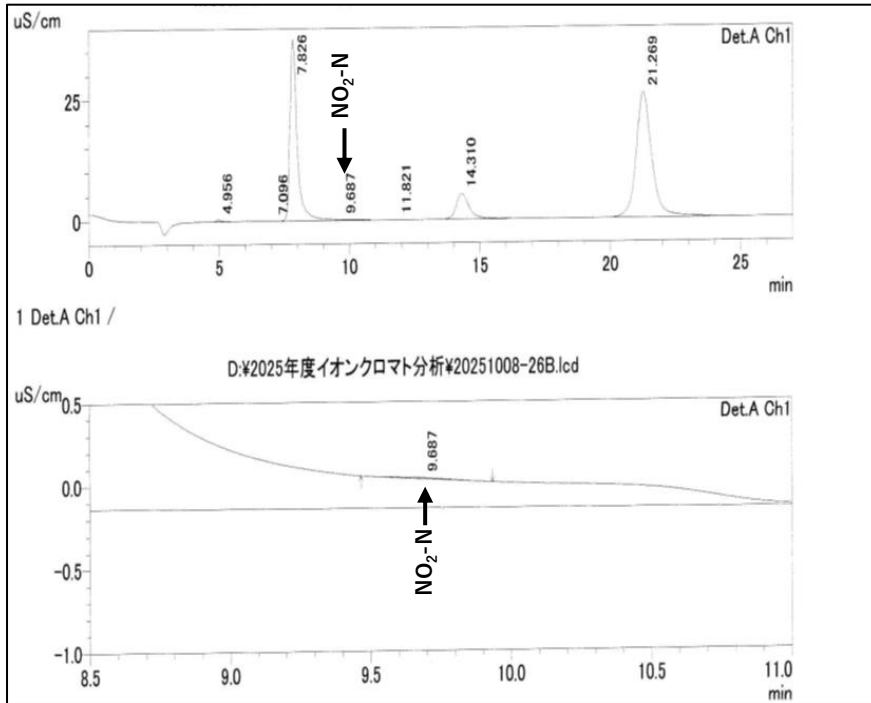
■ 実施した ■ 実施しなかった

6 空試験

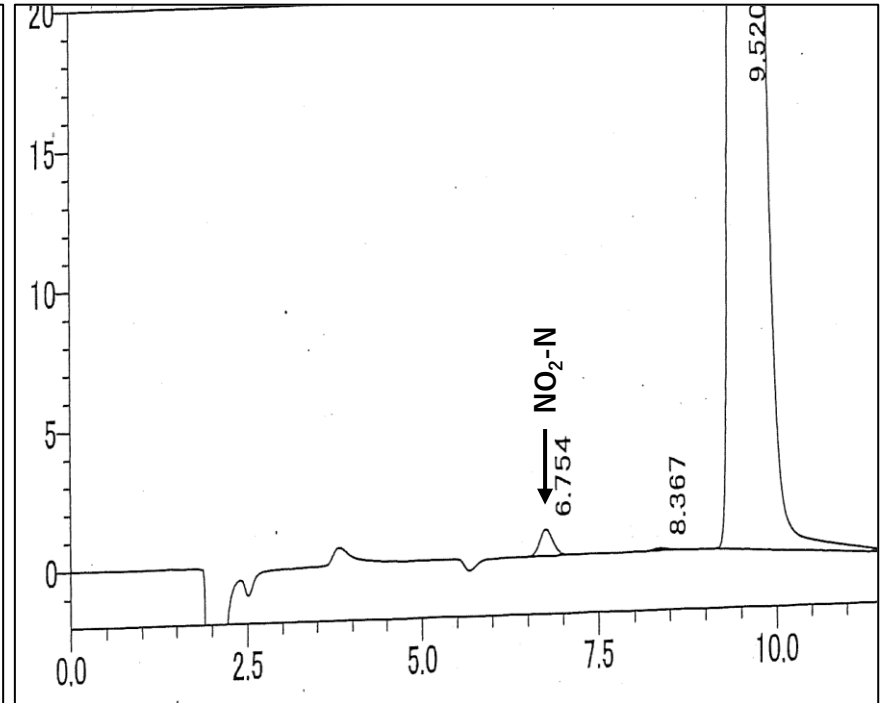
精製水を一定量採り、以下上記4(1)及び(2)と同様に操作して試験溶液中のそれぞれの陰イオンの濃度を求め、**検量線の濃度範囲の下限値を下回ることを確認する**。(略)
(告示法)

注意喚起

- 電気伝導度検出器を用いた複数の検査機関でピーク分離が明瞭でないクロマトグラムが見られた。
- 注意点として、電気伝導度検出器は多数のイオンピークが出現し、特に亜硝酸の場合は、塩化物イオンのテーリングと重なることがあり、確認の必要がある。



電気伝導度検出器



紫外部吸収検出器

7. まとめ

◆ 精度管理の解析結果

参加した15機関の5回測定の平均値を用いて統計処理を行ったところ、フォローアップ対象となった機関は**1機関**あった。

◆ 告示法に基づく検査の実施状況

告示法及び妥当性評価ガイドラインにおける以下の内容について、一部の検査機関は遵守していなかった

- ・ 試験開始までの日数
- ・ 前処理でのろ過の実施
- ・ 検量線の各濃度の公比
- ・ 空試験の実施
- ・ 戻り値の確認



告示法に遵守した検査を行うことが重要である

8. 検査法告示の一部改正 について（案）

検査方法告示の一部改正（案）

適用日：令和8年4月1日

1. 総則的事項の改正（計量トレーサビリティの確保された市販品の標準原液について）

「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）で使用できる市販の標準原液等の要件が総則的事項に記載される。

検査方法告示の総則的事項に**新たな認証機関が追加**

独立行政法人製品評価技術基盤機構の認定制度に基づき認定された事業者

事業者が発行する認証書

2. 六価クロムの標準原液作製の改正

別表第3における標準原液作製方法に三価クロムから調製する方法を追加。

別表第3

1 試薬

(9) 金属類標準原液

表1 金属類標準原液 (1mg/mL)

金属類	調製方法
(略)	(略)
六価クロム	<u>二クロム酸カリウム2.829g又は硝酸クロム(9水塩) 7.696g</u> 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
(略)	(略)

3. 連続流れ分析を用いた水銀を含めた金属一斉分析法について

水銀を含めた金属類の一斉分析法について、新たに「連続流れ分析—誘導結合プラズマ—質量分析装置による一斉分析法」を別表6の2として追加することとする。

4. 揮発性有機化合物における標準試料の調製について

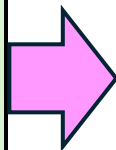
別表第14の試薬及び検量線の作成において、下記のとおり変更及び追加。

1 試薬

(9) 揮発性有機化合物混合標準液

改正前

それぞれの揮発性有機化合物標準原液を一定量ずつあらかじめメチルアルコールで少量を入れたメスフラスコに採り、メチルアルコールで**100倍**の濃度に薄めたもの
この溶液 1 mLは、四塩化炭素、1,4-ジオキサン、(略)、及びブロモホルムをそれぞれ**0.5 mg**含む。



改正後

それぞれの揮発性有機化合物標準原液を(略)メスフラスコに採り、メチルアルコールで**50~100倍**の範囲内における任意の濃度に薄めたもの
この溶液 1 mLは、四塩化炭素、1,4-ジオキサン、(略)、及びブロモホルムをそれぞれ**0.5~1 mg**含む。

5 検量線の作成

追加

(1) (略)

(2) 揮発性有機化合物混合標準液の一定量をメスフラスコに採り、メタノールを加えて10 mLとする。この溶液を4個以上のメスフラスコに採り、それぞれに上記4に示す試料溶液の内部標準物質濃度と同一となるよう内部標準液を一定量加え、それぞれに精製水を加えて、濃度を段階的にした溶液を調整する。(略)

5. ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)及びペルフル オロオクタン酸 (PFOA)の検査方法について

PFOS及びPFOAの検査方法を検査方法告示に位置づけることとし、別添4 水質管理目標設定項目の検査方法（通知法）を基としつつ、**一部変更**を行い、**別表第45**として追加

① 試薬

改正前

目標31

ここで対象とする項目は、PFOS、PFOA及びペルフルオロヘキサンスルホン (PFHxS) である。

1 試薬

(9) 混合内部標準液

(略) これらの溶液は、使用の都度調製する。

(8) 有機フッ素化合物混合標準液

(略) これらの溶液は、使用の都度調製する。

改正後

別表第45

ここで対象とする項目は、**ペルフルオロ** (オクタン-1-スルホン酸 (別名PFOS))、**ペルフルオロオクタン酸** (別名PFOA) である。

1 試薬

(7) 混合内部標準液

(略) この溶液は、**冷凍保存し、6か月以上を経過したものは使用してはならない**。

(9) PFOS及びPFOA混合標準液

(略) この溶液は、**冷凍保存し、6か月以上を経過したものは使用してはならない**。

② 機器及び装置

追加

(1)ガラス瓶

容量500～1000 mLのもの

(2)ポリプロピレン瓶

② 試料の採取及び保存、試験操作

改正前

3 試料の採取及び保存

試料は、精製水及びアセトンで洗浄したガラス又はポリプロピレン容器に採取し、満水にして密栓し、速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷蔵保存する。

4 試験操作

(略) 次に、混合内部標準液50 μ Lを加えて攪拌した検水500 mL (検水に含まれる (略) 精製水を加えて500 mLに調製したもの) を毎分5 mLの流量で固相カラムに流す。(略) 次いで固相カラムの通水方向とは逆から0.1%アンモニウム・メチルアルコール5 mLを緩やかに流し、試験管に採る。試験管の溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて、0.5 mLまで濃縮し、これを試験溶液とする。

改正後

3 試料の採取及び保存

試料は、精製水で洗浄して、次いでアセトン又はメチルアルコールで洗浄した (略)速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷暗所で保存し、2週間以内に検査する。

4 試験操作

(略) 次に、混合内部標準液を試験溶液の内部標準物質濃度がおおむね0.01 μ g/Lとなるように一定量加えて攪拌した検水10~500 mL (検水に含まれる (略) 精製水を加えて10~500 mLに調製したもの) を毎分5 mLの流量で固相カラムに流す。(略) 次いで固相カラムの通水方向から、又は通水方向とは逆から0.1%アンモニウム・メチルアルコール3~5 mLを緩やかに流し、試験管に採る。試験管の溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて、0.5~1 mLまで濃縮し、これを試験溶液とする。ただし、濃縮後の溶出液に析出物が存在する場合は、上澄み液を試験溶液とする。

③ 検量線の作成

改正前

5 検量線の作成

混合標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれに内部混合標準液を1 mL加え、更にメチルアルコールで10 mLとする。以下、上記4(2)と同様に操作して、直鎖PFOS、直鎖PFOA及び直鎖PFHxSのピーク面積のみを用いてそれぞれの検量線を作成する。



改正後

5 検量線の作成

混合標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに試験溶液と同じ割合になるように内部混合標準液を加え、更にメチルアルコールを加えて、濃度を段階的にした溶液を調製する。この場合、調製した溶液のPFOS及びPFOAの濃度は、上記4(1)に示す検水の濃度範囲から算定される試験溶液の濃度範囲を超えてはならない。以下、上記4(2)と同様に操作して、直鎖PFOS及び直鎖PFOAとそれぞれの内部混合標準物質とのモニターイオンのピーク面積の比を求め、直鎖PFOS及び直鎖PFOAのそれぞれの濃度との関係を求める。

④ モニターイオン

改正前

表1 モニターイオンの例

検出器 対象物質	別表第17の2の2(4)エ②に該当する検出器		
	ブリーカーサイオン(m/z)	プロダクトイオン(定量イオン)(m/z)	プロダクトイオン(確認イオン)(m/z)
PFOS	499	80	99
PFOA	413	169	369
¹³ C ₄ -PFOS	503	80	99
¹³ C ₈ -PFOS	507	80	99
¹³ C ₂ -PFOA	415	370	169
¹³ C ₄ -PFOA	417	372	169
¹³ C ₈ -PFOA	421	376	172



改正後

表1 モニターイオン

検出器 対象物質	別表第17の2の2(4)エ②に該当する検出器	
	ブリーカーサイオン(m/z)	プロダクトイオン(m/z)
PFOS	499	80
PFOA	413	369
¹³ C ₄ -PFOS	503	80、99
¹³ C ₈ -PFOS	507	80、99
¹³ C ₂ -PFOA	415	169、370
¹³ C ₄ -PFOA	417	169、372
¹³ C ₈ -PFOA	421	172、376

⑤その他

以下の項目が追加

7 連続試験を実施する場合の措置

オートサンプラーを用いて10以上の試料の試験を連続的に実施する場合には、以下に掲げる措置を講ずる。(略)

備考

- 1 全ての操作において、標準液及び試料と触れる部分にポリテトラフルオロエチレンが使用されている容器を用いないこと。
- 2 上記4(2)において、表1の別表第17の2の2(4)エ②に該当する検出器を用いた場合の確認イオンの例を表2に示す。

表2 確認イオンの例

検出器 対象物質	別表第17の2の2(4)エ②に該当する検出器	
	プリカーサイオン (m/z)	プロダクトイオン (確 認イオン) (m/z)
PFOS	499	99、130
PFOA	413	169、219