



# 令和6年度 環境省精度管理調査結果について 項目 (2) ～全有機炭素 (TOC) の量～

水道水質検査精度管理に関する研修会  
令和7年3月13日

講師：水道水質検査精度管理検討会委員  
上村 仁（神奈川県衛生研究所）

# 検査対象項目（有機）の推移

H14	総トリハロメタン
H15	テトラクロロエチレン、ブロモジクロロメタン、ブromoホルム
H16	クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸
H17	1,4-ジオキサン、 <b>全有機炭素</b>
H18	四塩化炭素、トリクロロエチレン、ベンゼン
H19	フェノール類
H20	ジオオスミン、2-MIB
H21	ホルムアルデヒド

H22	フェノール類
H23	四塩化炭素
H24	テトラクロロエチレン
H25	クロロ酢酸
H26	1,4-ジオキサン
H27	ジオオスミン、2-MIB
H28	ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸
H29	ホルムアルデヒド

H30	クロロホルム、ブromoジクロロメタン
R1	トリクロロエチレン
R2	フェノール類
R3	四塩化炭素、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン
R4	ジオオスミン、2-MIB
R5	ホルムアルデヒド
R6	クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、 <b>有機物（全有機炭素(TOC)の量）</b>

# 調査参加機関数

		登録水質検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	合計
対象機関		205(3)	165(21)	53(26)	423(50)
試料別	八口酢酸	202(0)	146(2)	28(1)	376(3)
	<b>TOC</b>	<b>205(3)</b>	<b>163(19)</b>	<b>52(25)</b>	<b>420(47)</b>

※ ( ) 書きは一部項目のみで調査に参加した機関数 (内数) を示す

# 調査概要

## 統一試料の検査

参加機関に対して検査対象項目を一定濃度に調製した統一試料を送付した。項目1（八口酢酸）の参加機関には1試料、項目2（TOC）の参加機関には試料1と試料2の2試料を送付した。項目1は添加濃度が異なるロットAとロットBの2種類、項目2の試料1はロットCの1種類、試料2は添加濃度が異なるロットDとロットEの2種類があり、それぞれ2種類の濃度の試料は機関種別に半数ずつに分けていずれかのロットの試料を送付した。

# 調査概要

## 統一試料の検査

試料	測定項目	試料	試料 ロット	添加濃度 (mg/L)	水質基準 (mg/L)
項目2	TOC	1	C	0.411	3
		2	D	0.622	
			E	0.932	

# 調査結果

## 統計分析結果

	試料		測定結果					
	ロット	添加濃度 (mg/L)	中央値 (mg/L)	中央値 -20% (mg/L)	中央値 +20% (mg/L)	最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	設定濃度に対 する中央値の 割合 (%)
1	C	0.411	0.429	0.343	0.515	0.317	0.542	104
2	D	0.622	0.639	0.511	0.767	0.549	0.762	103
	E	0.932	0.938	0.750	1.126	0.813	1.036	101

調製用の精製水に微量に含まれる有機炭素により、全有機炭素濃度の報告値が、添加濃度に対し、0.006～0.018mg/L程度下駄をはいたものと考えられる。

# 調査結果

## 検査機関種別

検査機関	機関数			測定値が中央値±20%の範囲外の機関数及び割合			
	ロット C	ロット D	ロット E	ロット C	ロット D	ロット E	いずれか又は両方の試料
登録 検査機関	204	103	101	2 (1.0%)	0 (0%)	0 (0%)	2 (1.0%)
水道 事業者等	159	78	81	2 (1.3%)	0 (0%)	0 (0%)	2 (1.3%)
衛生 研究所等	52	26	26	1 (1.9%)	0 (0%)	0 (0%)	1 (1.9%)
合計	415	207	208	5 (1.2%)	0 (0%)	0 (0%)	5 (1.2%)

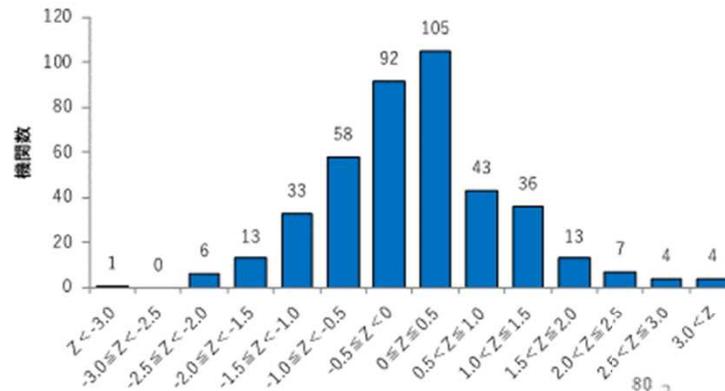
試料1（ロットC）において測定値が中央値±20%の範囲外となった機関は機関種別で1.0～1.9%、全体では1.2%であった。外れ機関は高い方に4機関、低い方に1機関であった。試料へのコンタミが考えられる。試料2においてはロットD,Eともに0機関であり、非常に良好な結果であった。

# 調査結果

## zスコアのヒストグラム（全機関）

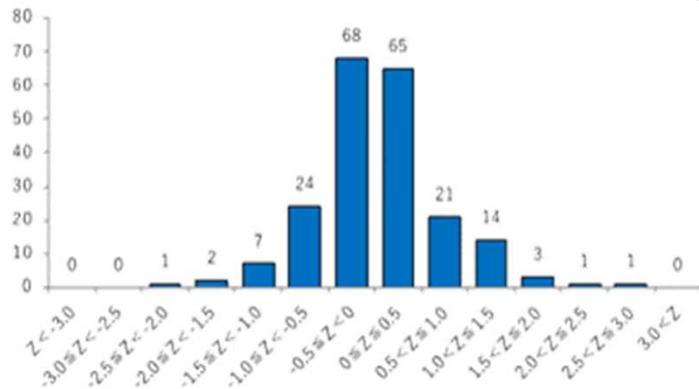
### ロットC

全機関（試料1ロットC）



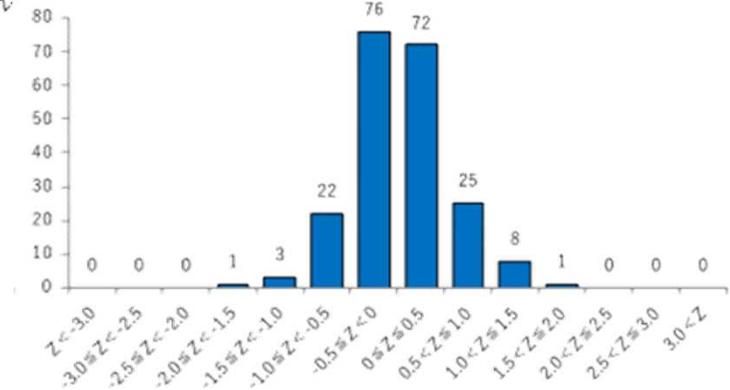
### ロットD

全機関（試料2ロットD）



### ロットE

全機関（試料2ロットE）



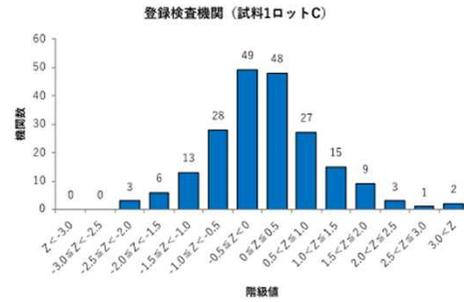
濃度の低いロットで、ヒストグラムの裾野が広がる傾向

# 調査結果

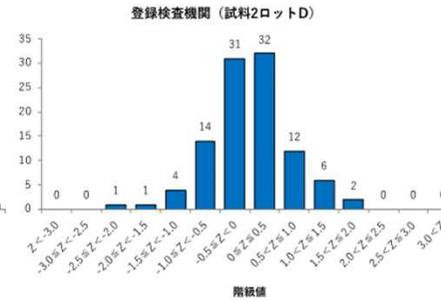
## zスコアのヒストグラム（機関種別）

### 登録検査機関

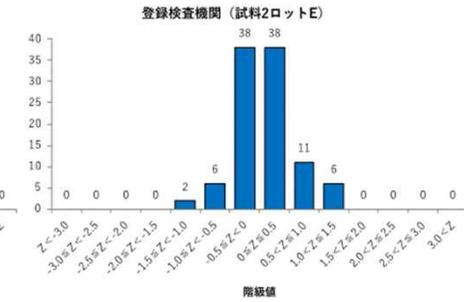
#### ロットC



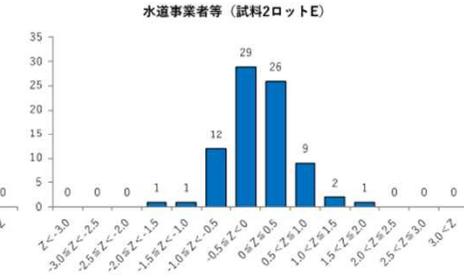
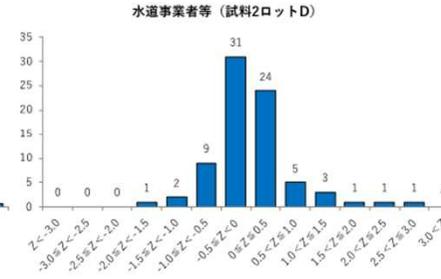
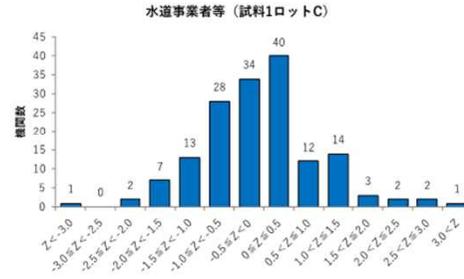
#### ロットD



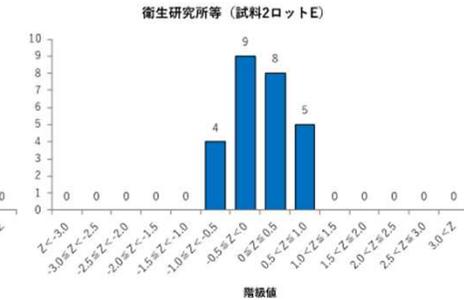
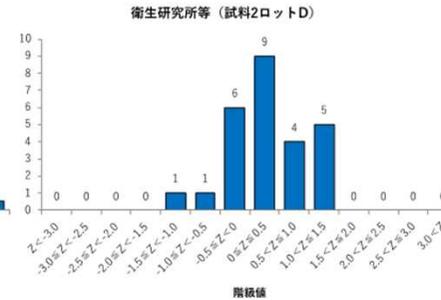
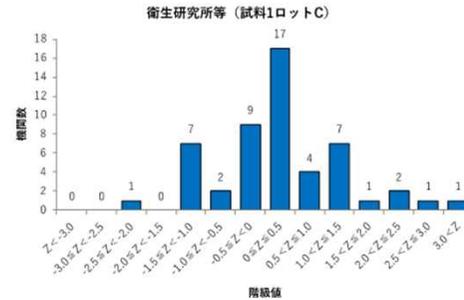
#### ロットE



### 水道事業者等



### 衛生研究所等



# 参加機関の分類

参加機関に対して、測定結果を踏まえ、以下の3段階に参加機関を分類した。

第1群	測定精度が統計分析で良好と判定され、かつ水質検査の実施体制に疑義がないと判断された機関
第2群	測定精度が統計分析で良好と判定されたものの、検査方法告示からの逸脱等、水質検査の実施体制に疑義があると判断された機関
要改善	測定精度が統計分析において不良と判定された機関 (無効機関を含む)

# 参加機関の分類

参加機関の分類結果は下表のとおり（TOC）

分類	登録検査機関	水道事業者等	衛生研究所等	合計
第1群	195機関	133機関	46機関	374機関 (89.0%)
第2群	7機関	24機関	5機関	36機関 (8.6%)
要改善 (含 無効機関)	3機関	6機関	1機関	10機関 (2.4%)
合計	205機関	163機関	52機関	420機関

# 実地調査等の結果

## ○調査対象機関

**項目2**において、誤差率が**±20%の範囲外**（要改善機関）、又は告示法からの**重大な逸脱**があった（第二群機関）登録水質検査機関**10機関**を調査対象とした（項目1、2両方の対象機関も含む）。

**そのうち1機関**についてオンラインにて**実地調査**を実施し、他は提出された改善報告書に基づき、委員が改善状況の確認を行った。なお、実地調査は日常業務確認調査と併せて行われた。

# 実地調査等の結果

## ○調査結果

要改善機関及び第二群機関において考えられた主な精度不良の原因や告示法からの逸脱内容及びその対策は以下の通り。

原因・逸脱内容	対策
標準液の濃度が告示と異なる	告示に従った濃度とし、SOPを改定
標準液を用事調製していなかった	用事調製とし、SOPを改定
検量線の作成が不適當（ブランクを含む検量線を作成）	ブランクを含まない検量線を作成することとする
バイアルの汚染	高濃度試料を扱ったバイアルの再利用をしない等、バイアル管理を徹底
妥当性評価の認識不足（検量線の評価未実施）	検量線の評価を実施

# TOC分析における留意点

## ・ 様々な方式の測定装置があります

様々な検出方式の機器が市販されているため、告示法では測定方法の詳細までは記述していません。

### 装置構成

- 燃烧酸化-非分散型赤外線ガス分析法
- 湿式酸化（ペルオキシ硫酸ナトリウム）-非分散型赤外線ガス分析法
- 湿式酸化（光触媒・紫外線照射）-非分散型赤外線ガス分析法
- 湿式酸化（紫外線照射）-ガス透過膜式導電率測定法

### 算出方法

- TC-IC （Total Carbon — Inorganic Carbon:全炭素-無機炭素）
- NPOC （Non-Purgeable Organic Carbon:不揮発性有機体炭素）

※水道水ではTCとICの濃度差が小さいため、NPOCが用いられることが多い

**装置の説明書に従い、適切な条件を設定してください。**

# TOC分析における留意点

## ・ 雰囲気からの汚染に注意

相手が「有機物」ですので、汚染源は周辺に多数存在します。

○高濃度検体に用いる器具とは分別する。

○洗浄に洗剤を使用しない。使用した場合は精製水による洗浄を徹底する。洗浄後、埃をかぶらないような場所で乾燥する。

○前処理や測定をする場所では有機溶媒を使用しない。

○器具や検体を素手で扱わない。

# TOC分析における留意点

## 標準原液について

2 水質検査における試薬は、次号から第五十二号までの各号の別表に定めるほか、次に掲げるとおりとすることができること。

(1) 試薬における標準原液、標準液又は混合標準液は、計量法（平成四年法律第五十一号）第百三十六条若しくは第百四十四条の規定に基づく証明書又はこれらに相当する証明書（以下この2において「値付け証明書等」という。）が添付され、かつ、次号から第五十二号までの各号の別表に定める標準原液と同濃度のもの又は同表に定める標準液若しくは混合標準液と同濃度のもの（以下この(1)において「同濃度標準液」という。）を用いることができること。この場合において、同濃度標準液は、開封後速やかに使用することとし、開封後保存したものを使用してはならない。ただし、別表第五、別表第六及び別表第十三において標準液又は混合標準液の保存に関する特別の定めのある場合については、その限りでない。

**（告示法 総則的事項）**

**認証試薬を用いればフタル酸水素カリウムの粉末から自己調製する必要はない。**

# TOC分析における留意点

## ・標準原液について

(2) 全有機炭素標準原液 (1 mg C/mL) <sup>注1</sup>: フタル酸水素カリウム [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)HK] を 120℃で1時間加熱し、デシケーター中で放冷する。その 2.125 g を正確に 1 L メスフラスコに採り、精製水を加えて全量を 1 L とする。本溶液は、冷暗所に保存すると 2 か月間は安定である。

(上水試験方法)

(2) 全有機炭素標準原液  
フタル酸水素カリウム 2.125 g を精製水に溶かして 1 L としたもの  
この溶液 1 ml は、炭素 1 mg を含む。  
この溶液は、冷暗所に保存すると 2 か月間は安定である。

(告示法)

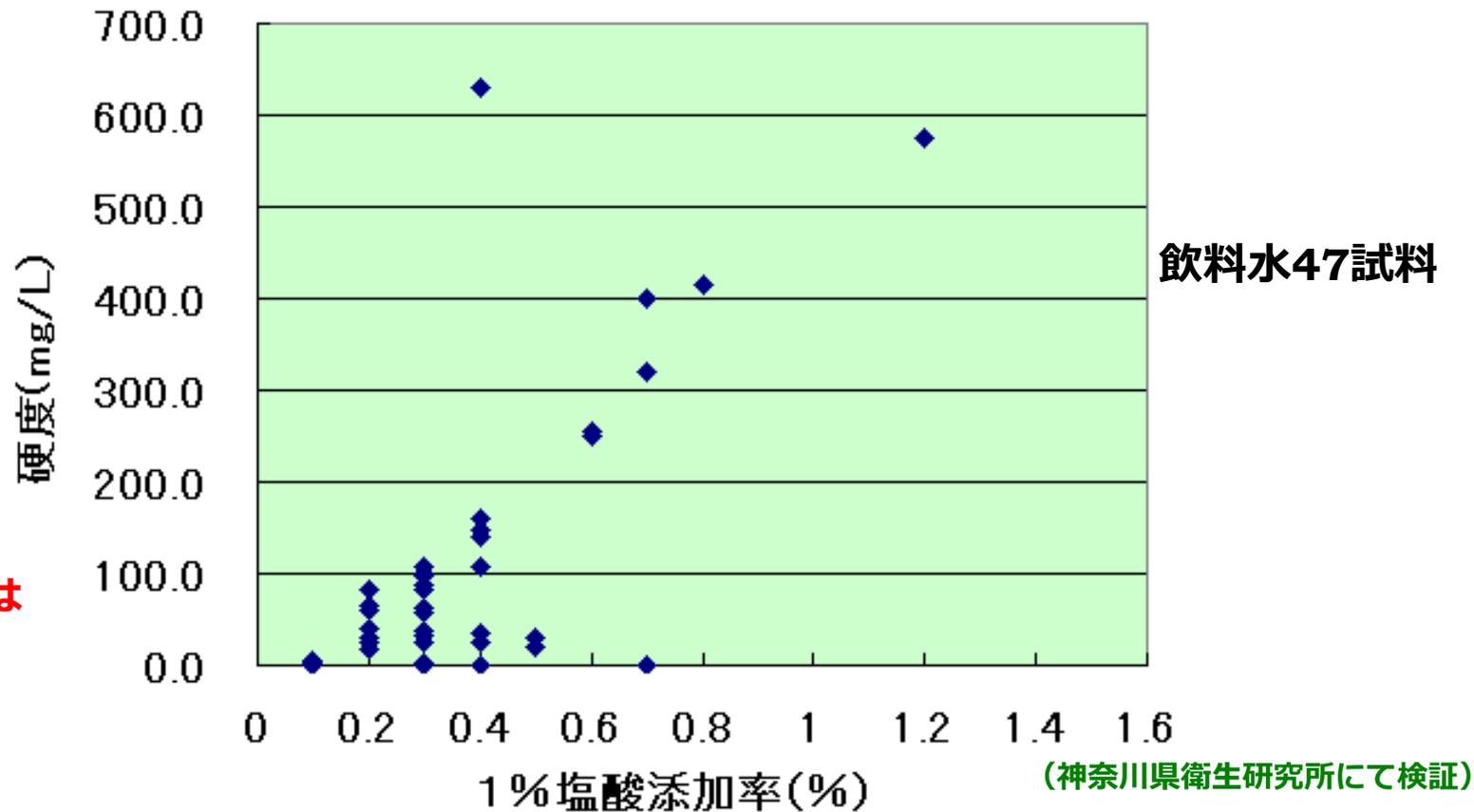
**加熱処理を行うか否か、いかに正確に秤量するかで標準原液の濃度は微妙に変わる可能性。**

**現在は認証標準原液が試薬メーカー各社から販売されているので、利用してはいかがでしょうか。**

# TOC分析における留意点

## ・ 酸の添加量は足りているか？

TOC測定に必要なpH 3以下になる  
酸添加率と試料硬度との関係の例

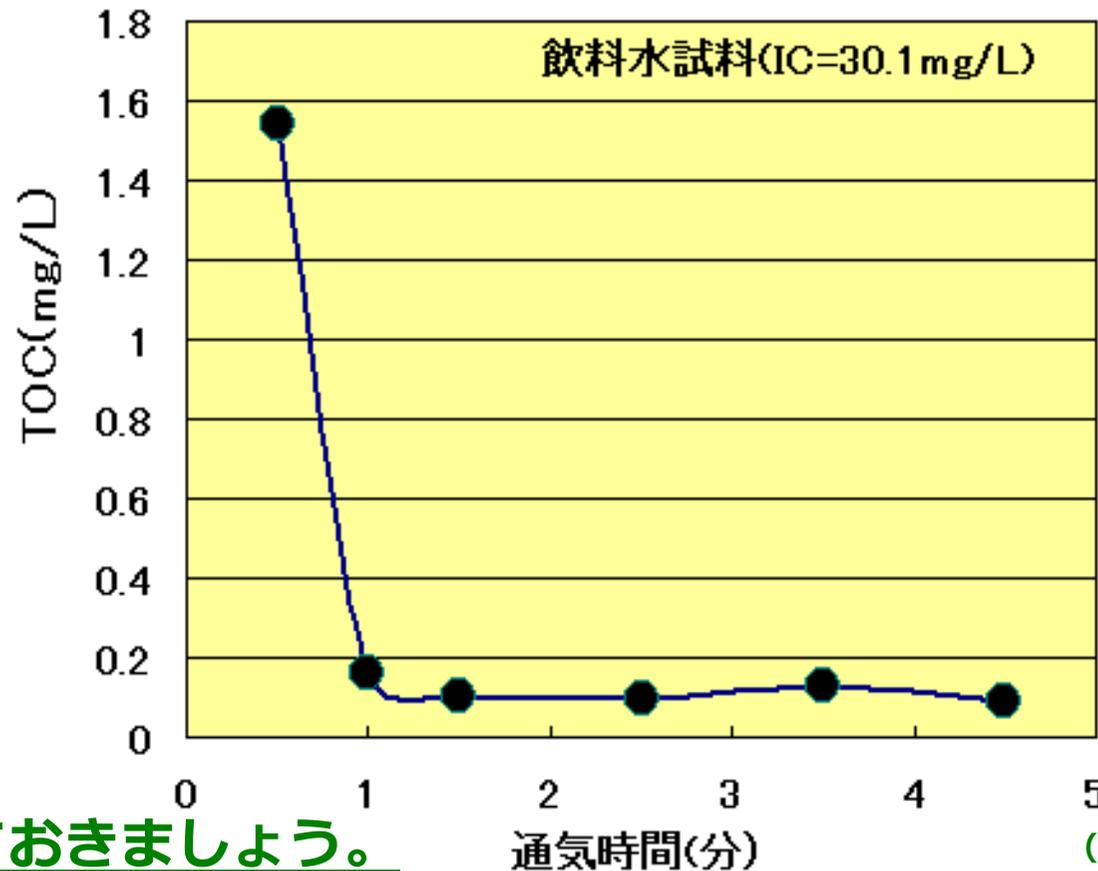


炭酸塩を多く含む検体では  
酸の添加量に注意

# TOC分析における留意点

## ・ 通気時間は足りているか？

通気時間とTOC (NPOC) の関係の例



TOC計  
島津製作所製  
TOC-V CPH

通気時間が短いと十分にCO<sub>2</sub>を追い出し切れていないかも

最適化条件を押さえておきましょう。

(神奈川県衛生研究所にて検証)

# 機器分析一般における留意点

## ① マイクロピペット（デジタルピペット）の使い方

マイクロピペット（デジタルピペット）は使い方が簡単で、分析経験の乏しい人でも扱いが容易。

しかし、正しい扱いをしないと、正しい容量を採取できない。

○必ず採取する溶液で数回**リンス**したうえで、採取する（特に有機溶媒を使用する場合）。

○使う**チップ**の種類によっても精度に差が出る。

○ピストンの**シール**は**消耗品**。

○必ず**定期的**に**検定**を行う。

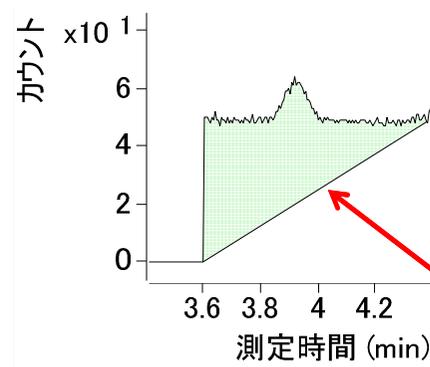
○取扱説明書をよく読み、特性を理解しましょう。

○マイクロピペットで正確な採取が困難な場合はマイクロシリンジやホールピペット等への変更も考慮を。

# 機器分析一般における留意点

## ② ピークのベースラインの引き方に注意

ピークのベースライン処理を機械任せ（自動波形処理）にしていると、正しい処理が行われていないことがある。特にSIM分析におけるセグメントの切り替え直後や直前の小さいピークやイオンクロマトのウォーターディップ周辺のピーク。**必ず目視で確認し、必要なら手動処理すること。**



このような切りかたになっていることが往々にしてあります。

# 機器分析一般における留意点

## ③ 検査機器のメンテナンスは適切に行われているか？

以前に比較して、検査機器類が高度化している。日々、適切なメンテナンスが行われていないと機器は正しい数値を出してくれない。「壊れたら修理/メンテをすればいい」では、壊れる前の段階で既に誤った検査結果を提出している可能性も。きちんと、日常点検・定期点検・保守を実施すること。ユーザーで対応できるメンテナンスの範囲も以前より少なく、メーカーに頼らざるを得ない場面も多い。**メンテナンス費をケチってはいけない！**

# 信頼性保証体制の確立

- **SOPは告示法から逸脱していないか？** 告示法の変更に注意！
- **機関毎のノウハウを盛り込んだ実効性のあるSOPが作成されているか？**  
告示法丸写しはダメ！ 告示法は骨格部分。各機関で肉付けを。
- **機器分析においては、妥当性評価は実施されているか？** 検量線や水道水添加も！
- **SOPに沿った作業が行われているか？** 逸脱したらSOPを作った意味がない！
- **分析操作の記録やデータのチェックは適切に実施されているか？**  
チェックシートの作成、活用を！ 正しい操作記録をきちんと残すことは、わが身を守ることにもつながる
- **精度管理結果、是正措置は検査体制に適切にフィードバックされているか？** 問題があった場合は正すことが大事。職場内で情報共有を！
- **分析機器、試薬、標準物質、試料等は適切に管理、保管されているか？**  
汚染防止、関連法令の遵守、地震対策等をして室内の安全確保を
- **検査記録は適切に作成、管理、保管されているか？** 感熱紙、パンチ穴に注意！
- **適切な教育訓練はなされているか？** 研修に参加したら、内容を水平展開！ 化学物質取扱に関する初任者研修が義務化。化学物質のリスクアセスも忘れずに



神奈川県衛生研究所 (@茅ヶ崎市)



ご清聴ありがとうございました！