

令和 7年 2月14日(金)
令和6年度 建築物飲料水水質検査業
精度管理「講評会」

令和 6 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

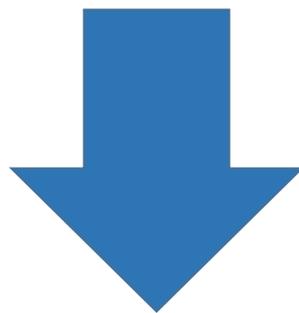
本日の内容

1. 実施概要
2. 解析方法
3. 配付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付し、
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 : 16 機関
- 分析項目 : 有機物 (全有機炭素(TOC)の量)
- 配付試料 : 水道水に全有機炭素標準液を
添加したもの
(500 mLガラス瓶に充填)
- 試料配付日 : 令和 6年 10月 1日(火)

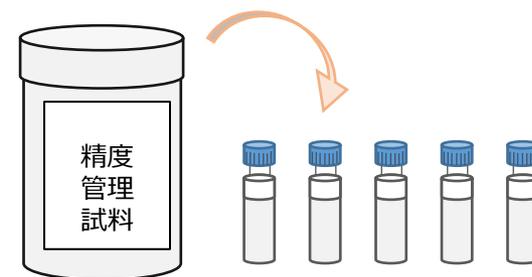
実施要領②

○ 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(配付試料)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20%を超えた場合
3. 各検査機関のzスコアがの絶対値が3以上、かつ中央値からの誤差率が $\pm 20\%$ を超えた場合

zスコアの評価基準*

| | |
|---------------|------|
| $ z \leq 2$ | 満足 |
| $2 < z < 3$ | 疑わしい |
| $3 \leq z $ | 不満足 |

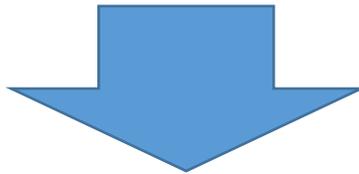
*技能試験の概要とその統計的方法-日本分析化学会

<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・・・

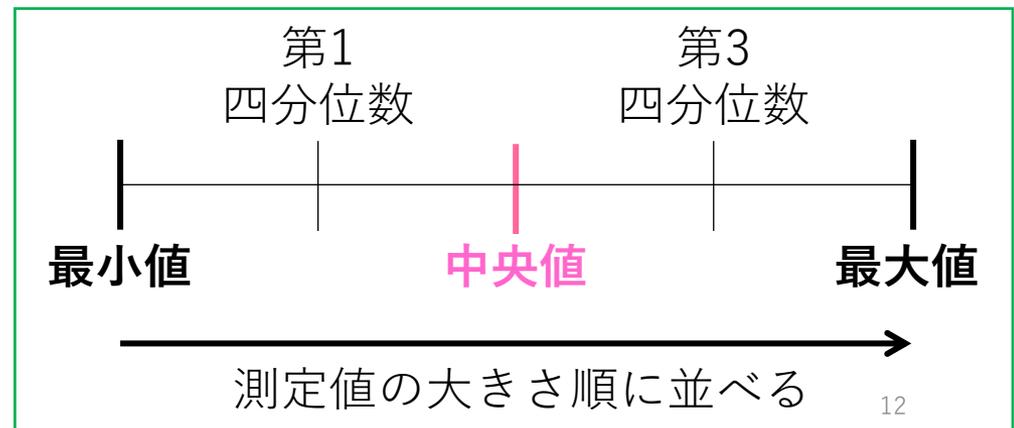
分析技能を評価する手法の一つであり、各測定値が全体の分布の中でどのような位置にあるかを相対的に示したもの

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

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

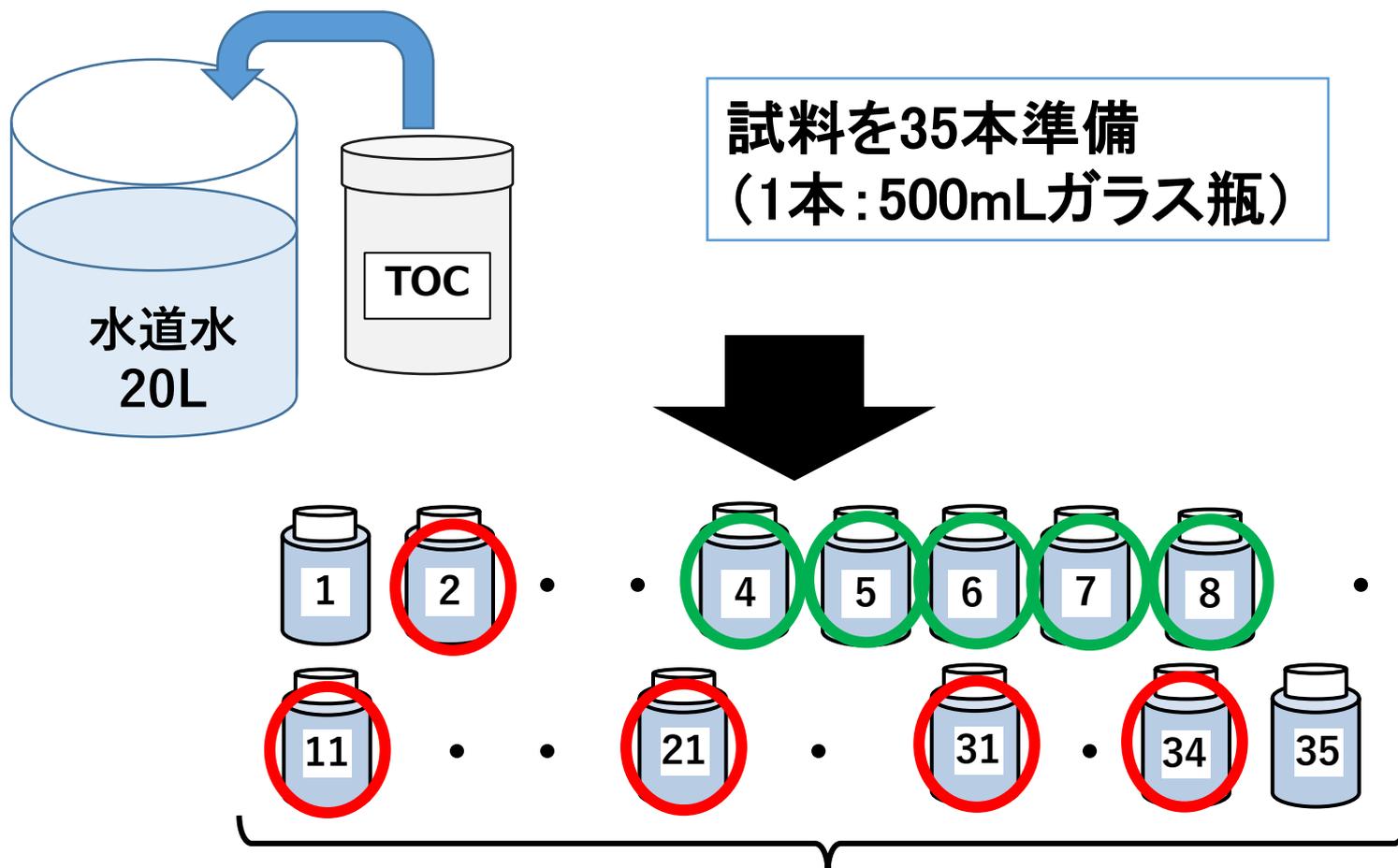
s： $0.7413 \times (\text{データの第3四分位数} - \text{データの第1四分位数})$



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. 配付試料の均質性及び 経時変化

配付試料の調製



均質性 : ○の試料を5本選択し、 $n=2$ で測定

経時変化 : ○の試料を1本選択し、0、1、2、5、6日目に
 $n=5$ で測定

配付試料についての均質性及び経時変化

◆均質性

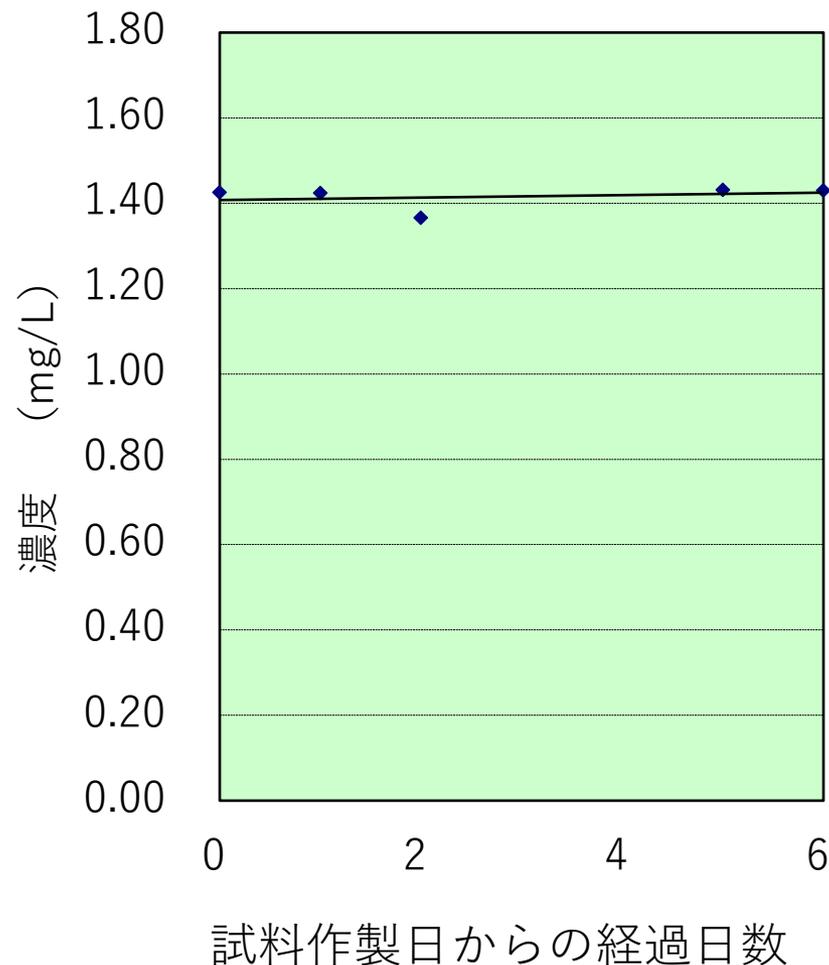
作製した配付試料（35本）のうち、
5本測定(1本につき $n=2$)

有機物(全有機炭素(TOCの量))

| 試料 | (mg/L) |
|------------|--------|
| 2 | 1.49 |
| 11 | 1.47 |
| 21 | 1.43 |
| 31 | 1.46 |
| 34 | 1.43 |
| 平均値(mg/L) | 1.46 |
| 標準偏差(mg/L) | 0.026 |
| 変動係数(%) | 1.79 |

◆経時変化

配付日から0, 1, 2, 5, 6日目に測定
(各日 $n=5$)



4. 解析結果の概要

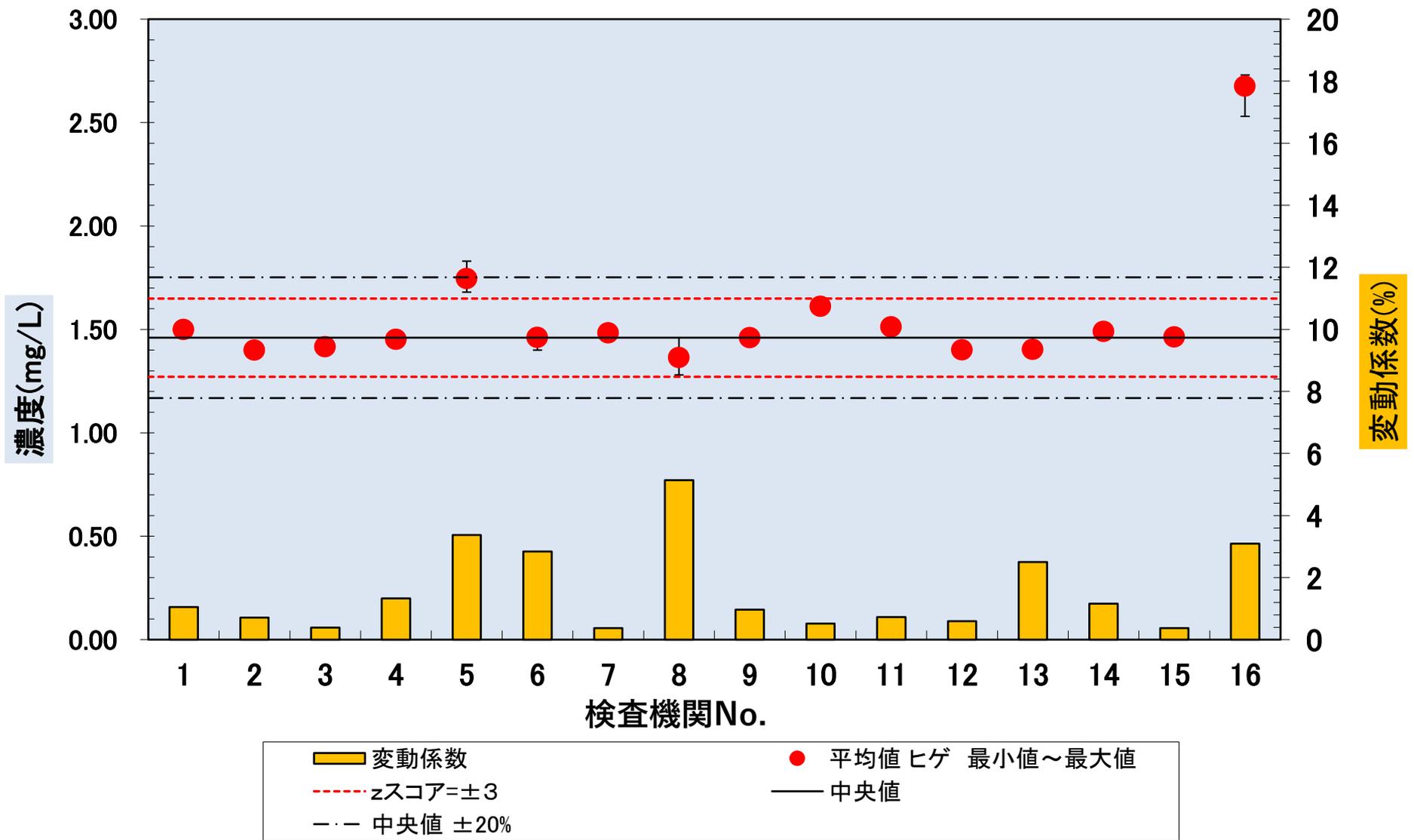
解析結果（有機物（全有機炭素(TOC)の量)）

| | |
|-----------------------------|-----------|
| 検査機関数 | 16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 | 1.75 mg/L |
| 最小値 | 1.36 mg/L |

| | |
|-------------|-----------|
| 平均値 | 1.48 mg/L |
| 中央値 | 1.46 mg/L |
| 機関内 変動係数 | 5.1 % |
| 最大値 | |
| 機関間 変動係数 | 6.5 % |
| 基準値 | 3 mg/L |

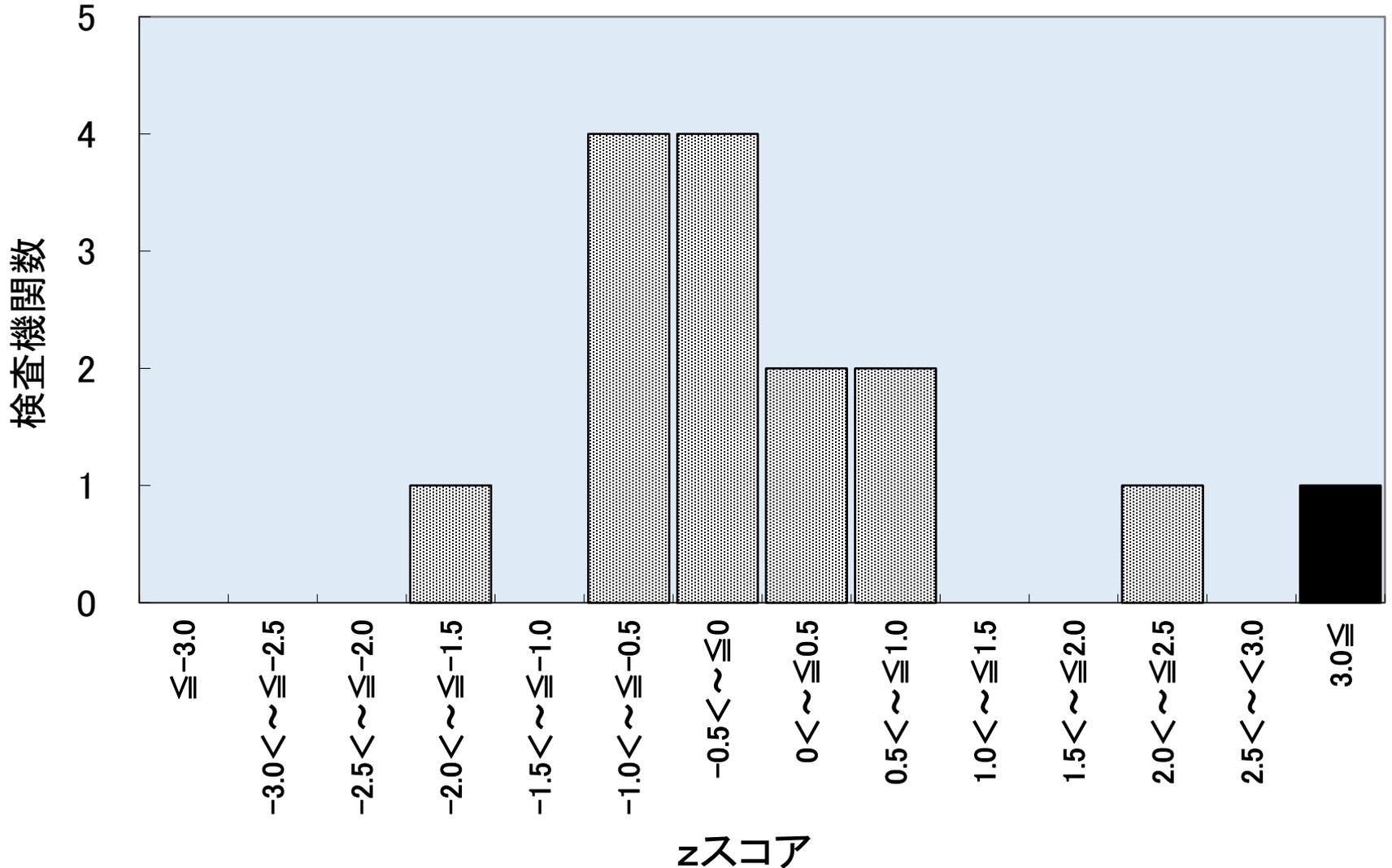
各検査機関の平均値及び変動係数

有機物(全有機炭素(TOC)の量)



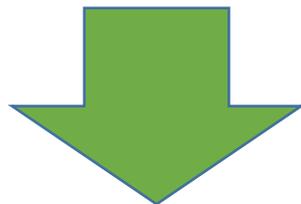
各検査機関における z スコアの度数分布

有機物(全有機炭素(TOC)の量)



5. フォローアップの実施状況

- 今回、フォローアップの対象となる機関は**1**機関であった



フォローアップの参加機関数は、**16**機関中**5**機関
(検査機関No. 2, 5, 6, 10, 16) であった。

(フォローアップ対象機関も参加)

フォローアップ内容 (検査機関No.2)

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) |
|-----------------|--------------------|------------------|------------|-------|--------------------|
| 2 | 1.40 | 0.7 | -4.1 | -0.95 | 1.46 |

当センターによる精査内容

検査機関への助言

①標準原液の調製日が7月8日になっている。標準作業書では「冷蔵庫で2か月保存が可能」と記載

告示法では「冷暗所に保存すると2か月間は安定である。」と記載。2か月以内に使用するのが**望ましい**と助言

②検量線を含むクロマトデータの添付が無い。併せて測定後の戻り値に関するデータ及び空試験のデータも無かった

今回はデータの送付は求めないが、今後は添付するよう助言

③標準液の濃度の一部が**0.2、1.0、2.0** mg/Lとなっている

「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

④原点(0点)について補正を行っていない可能性がある

検量線作成時に濃度0 (ブランク) を用いているならばゼロ点移動等の補正を行うよう助言

回答

①今後、使用は2か月以内にするとのこと

④分析ソフトにより検量線をブランク値分、平行移動をするか、標準液の値からブランク値を差し引いて検量線を作成する等を行うとのこと

フォローアップ内容 (検査機関No.5)

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) |
|-----------------|--------------------|------------------|------------|------|--------------------|
| 5 | 1.75 | 3.4 | 19.9 | 4.60 | 1.46 |

当センターによる精査内容

検査機関への助言

①検量線をゼロ点に平行移動した場合、検量点より大きくズレている

精製水もしくは分析装置が汚れているのではないかを助言

②定量下限値が0.03 mg/Lとなっている

検量線用標準液の一番低い濃度が0.3 mg/Lとなっているので再確認を助言

③検量線が $y = 7.69$ となっている

$y = 7.69x$ ではないかの確認することを助言

回答

- ①自社確認ではあるが、精製水ではなく分析装置の触媒の汚れではないかと回答
その後も使用した結果、現在ではブランク値も低くなったとのこと
- ②定量下限値は0.3 mg/Lに訂正すること
- ③修正すること

フォローアップ内容 (検査機関No.6)

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) |
|-----------------|--------------------|------------------|------------|------|--------------------|
| 6 | 1.46 | 2.8 | 0.0 | 0.00 | 1.46 |

当センターによる精査内容

検査機関への助言

①標準作業書では測定結果に力価（TOC標準液純度）を係数に入れているが、データ中ではどこに反映されているのか不明

力価を係数に入れているのであれば、計算式を記載するよう助言

②標準作業書の4 試薬及び試液で使用している塩酸が、「**機密分析用**」と記載

「**精密分析用**」の記載ミスと思われるので、再確認するよう助言

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 | 1.61 | 0.5 | 10.3 | 2.38 | 1.46 |

当センターによる精査内容

検査機関への助言

①検量線を含むクロマトデータの添付が無い。併せて測定後の戻り値に関するデータ及び空試験のデータも無かった

今回はデータの送付は求めないが、今後は添付するよう助言

回答

①通常、クロマトグラムはPCの画面上でのみ確認しており、印刷をしていなかったとのこと

フォローアップ内容 (検査機関No.16)

フォローアップ対象

| 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) |
|-----------------|--------------------|------------------|------------|------|--------------------|
| 16 | 2.68 | 3.1 | — | — | 1.46 |

当センターによる精査内容

検査機関への助言

①Grubbsの棄却検定により棄却されたことから、原因の推定を行った。
クロマトグラムの形状から、無機炭素 (IC) が除去されず、TOCの測定値に合算されていることが推定

ICが除去されず多く残留する原因として考えられる次の2点について確認するよう助言
◆酸が添加されていないもしくは少ない等の理由で試料が酸性になっていない (溶存二酸化炭素になっていない)
◆ガスの吹付が弱くICが除去されていない

②報告書の定量下限が0.5 mg/Lであった。
検量線の最小濃度は0.25 mg/Lであるが、どの様に定量下限値を設定したのか

定量下限値は基準値の10分の1 (0.3 mg/L) が必要であるため、確認することを助言

③標準作業書では精製水はTOC濃度が0.1 mg/L以下のものを使用するとなっているが、測定結果ではそれ以上の値を示している

精製水製造装置に表示される数値で確認しているとのことであるが、測定原理が異なるので、告示法にある全有機炭素定量装置を用いて確認するよう助言

回答

①分析時に酸が適切に添加されていない可能性が高いとのこと
現在、機器修理を依頼しているとのこと

フォローアップを希望していない機関 を含めた指摘事項①

1. 定量下限値について

「水道検査方法での定量下限は、原則として基準値及び目標値の**10分の1**である。」TOCの基準値は3 mg/Lであるため、定量下限値は0.3 mg/Lは必要となる。

(水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について (平成15年10月10日付け健水発第1010001号))

○定量下限値が検量線の範囲内であり、かつ0.3 mg/L以下を保持している検査機関：**9機関**

○定量下限値が0.3 mg/Lより大きい (0.5 mg/L等) 検査機関：**2機関**

○検量線の範囲外を定量下限値とした検査機関：**5機関**

(検量線の下限值が**0.5 mg/L**に対して定量下限値が**0.1 mg/L**等) 27

フォローアップを希望していない機関 を含めた指摘事項②

2. 提出物について（試料分析のチャート等）

- 「**試料分析のチャート**」及び「**検量線作成のためのチャート及び検量線**」が添付されていない検査機関が複数見られた。

○試料分析のチャートが添付されず、数値のみでデータを提出した検査機関：**4機関**

○検量線を添付していない検査機関：**1機関**

- 測定結果には**NPOC法**の記載があるが、提出された標準作業書が**TC-IC法**の検査機関が見られた。

フォローアップを希望していない機関 を含めた指摘事項③

3. 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精製水

全有機炭素濃度が**0.1 mg/L以下**のもの又は同等以上の品質を有するもの

②全有機炭素標準原液

この溶液は、冷暗所に保存すると**2か月間は安定**である。

③全有機炭素標準液

この溶液は、**使用の都度**調製する。

④検量線の作成

全有機炭素標準液を段階的に**メスフラスコ4個以上**に採り、（略）

フォローアップを希望していない機関 を含めた指摘事項④

4. 提出物について（標準作業書等）

「標準作業書（SOP）」及び「操作手順のフローシート」に使用する試薬のメーカーや濃度及び使用する器具等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。

- 使用するガラス器具（メスフラスコやホールピペット）の容量等が記載されていない
- 「mg/L」と「ppm」等の単位がSOP内で混在している

（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）

フォローアップを希望していない機関 を含めた指摘事項⑤

5. 数値の取り扱いについて

定量下限値及び検量線の数値を0.300 mg/L等と記載している
検査機関が複数見られた。

(測定値の有効数字3桁を勘違いした可能性あり。)

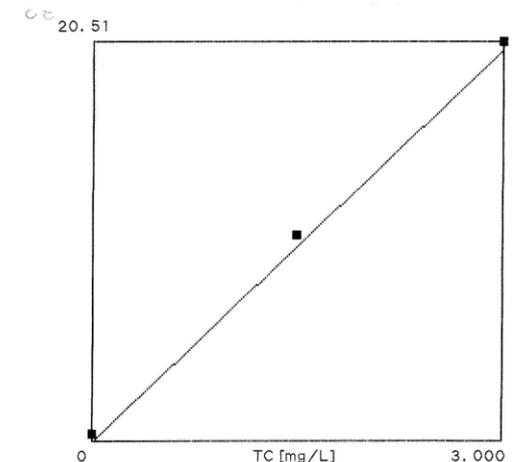
6. 検量線の作成について (同一機関)

○ 検量線が3点で作成されていた。

(但し0 mg/Lについては原点移動に用いるもののため、検量点としては**2点**と判断する。)

○ 定量下限値が0.1 mg/Lと記載されていた。

(この場合0.1 mg/Lの値が精度的に担保が取れているのか)

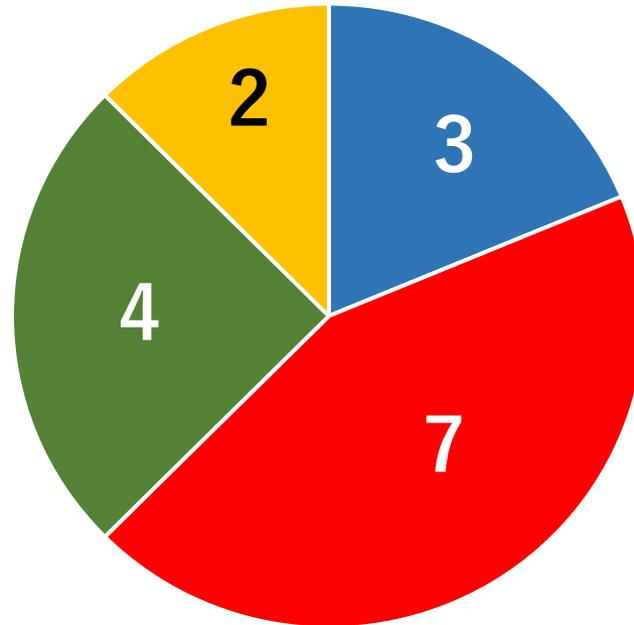


| | 標準液1 | 標準液2 | 標準液3 |
|-------------|-------|-------|-------|
| 調製濃度 (mg/L) | 0.000 | 1.500 | 3.000 |
| ピーク* 面積 | 0.383 | 10.61 | 20.51 |

6. 告示法に基づく検査状況

各検査機関の検査状況①

試験開始までの日数



16機関

- 配付日当日
- 配付日から1日目
- 配付日から2日目
- 配付日から3日目

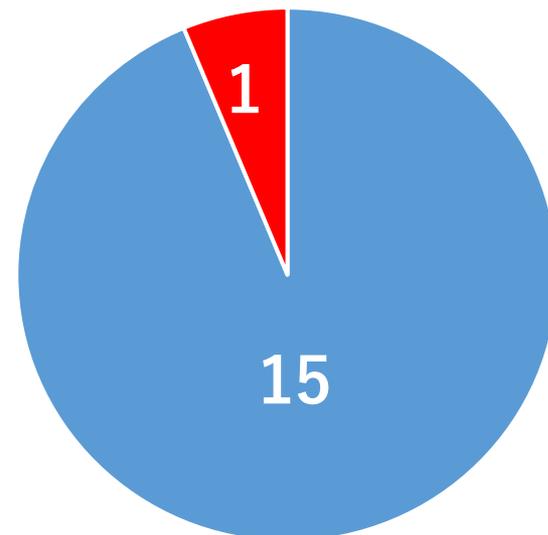
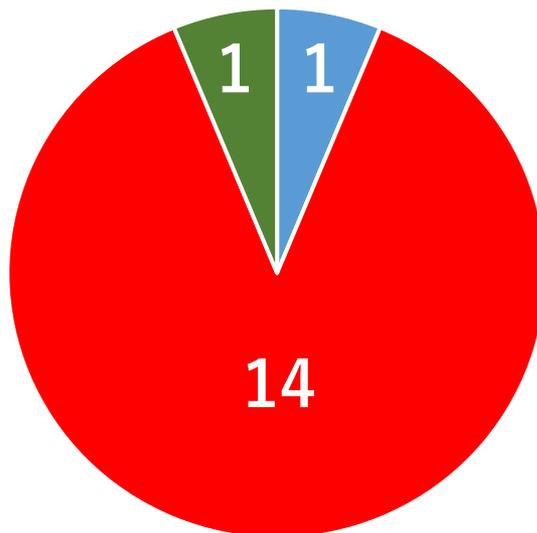
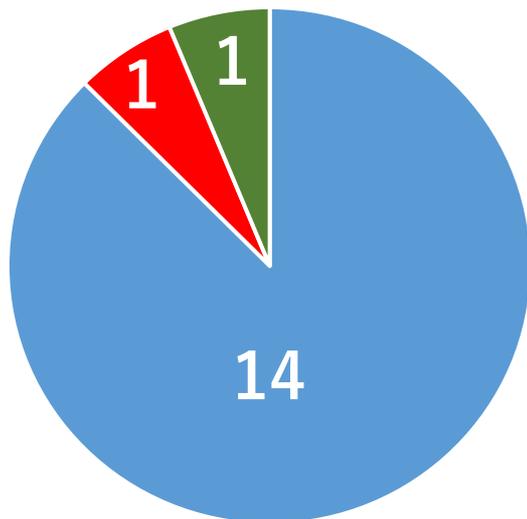
告示法：試料は、精製水で洗浄したガラス瓶に採取し、速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し、72時間以内に試験する。

各検査機関の検査状況②

分析装置のメーカー

分析機器の方式

分析方法



■ 島津製作所

■ 平沼産業

■ GE Analytical Instruments

■ 湿式

■ 燃焼式

■ その他

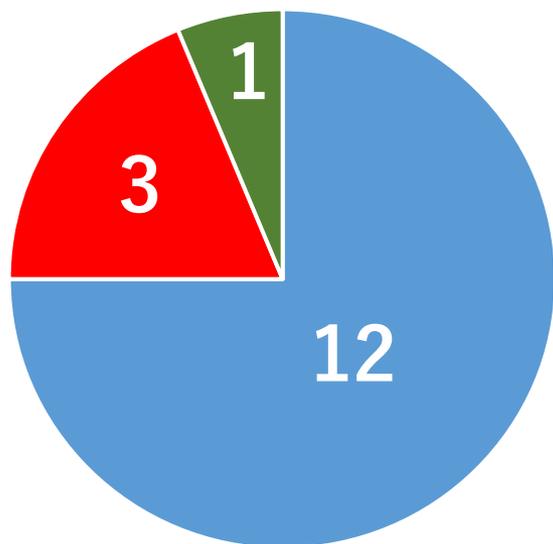
■ NPOC

■ TC-IC

16機関

各検査機関の検査状況③

標準原液の調製法

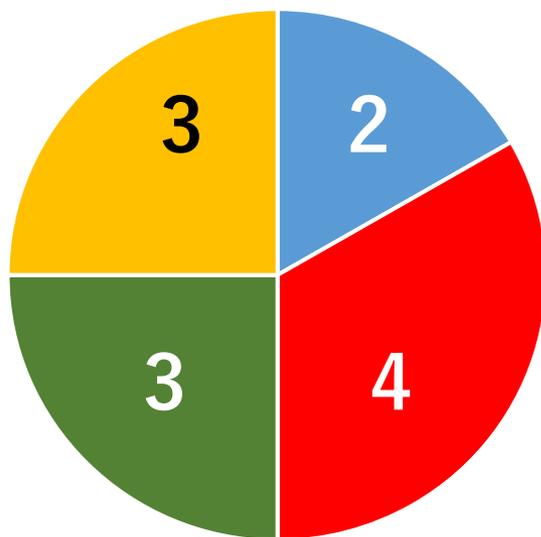


- 自己調製
- 市販品
- その他

16機関

自己調製標準品

メーカー

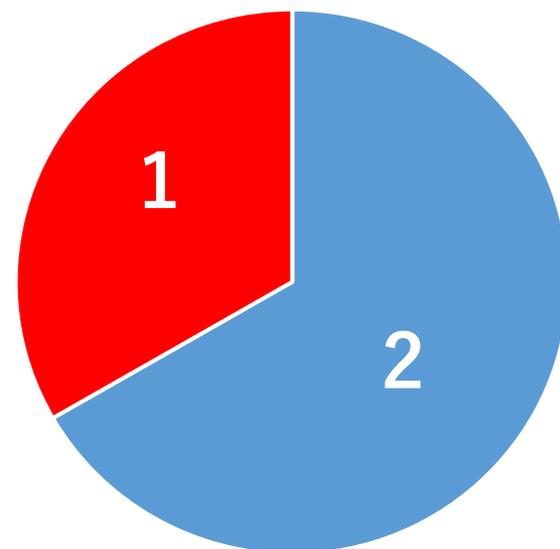


- 関東化学
- 富士フィルム和光純薬
- ナカライテスク
- 記載なし

12機関

市販品標準原液

メーカー



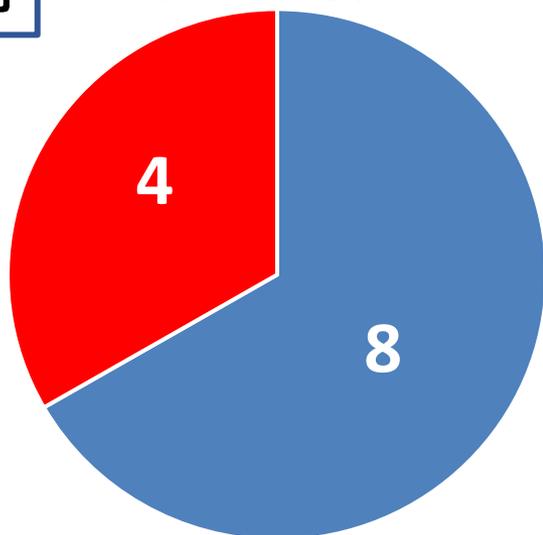
- 関東化学
- 富士フィルム和光純薬

3機関

各検査機関の検査状況④

標準原液の調製日
(自己調製)

12機関



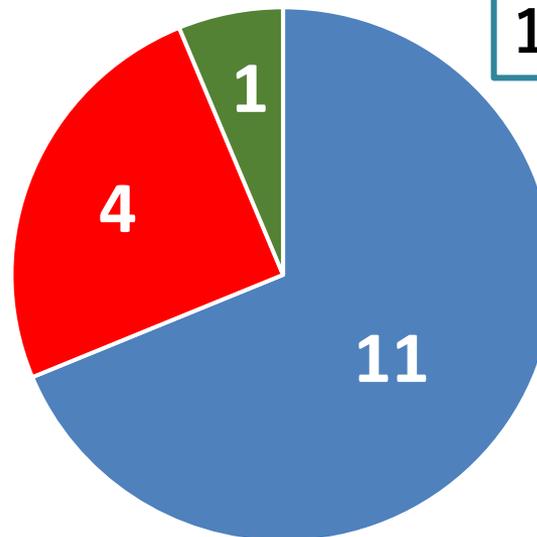
■ 2か月以内 ■ 2か月より長い

告示法：この溶液は、冷暗所に保存すると**2か月間は安定**である。

| | |
|------------|-----|
| 2024年4月 5日 | 1機関 |
| 2024年5月24日 | 1機関 |
| 2024年7月 8日 | 1機関 |
| 2021年1月 5日 | 1機関 |

標準液の調製日

16機関



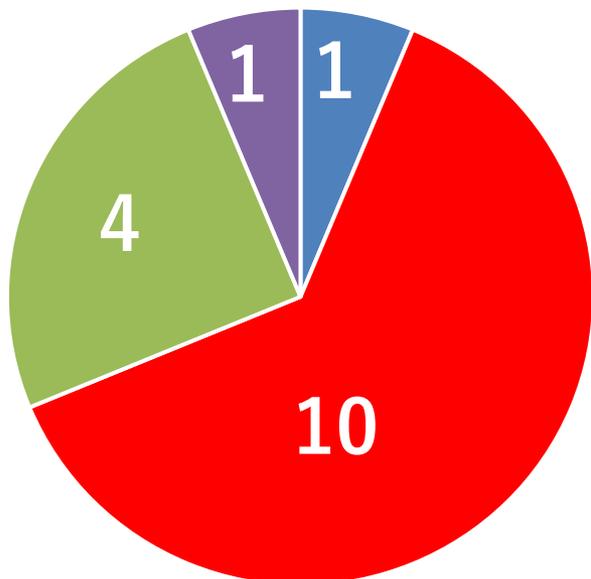
■ 使用時調製 ■ 使用日前調製
■ 記載なし

告示法：この溶液は、使用の都度調製する。

| | |
|--------|-----|
| 測定前日 | 1機関 |
| 測定1週間前 | 1機関 |
| 測定2か月前 | 1機関 |
| 測定4か月前 | 1機関 |

各検査機関の検査状況⑤

検量線の濃度点数



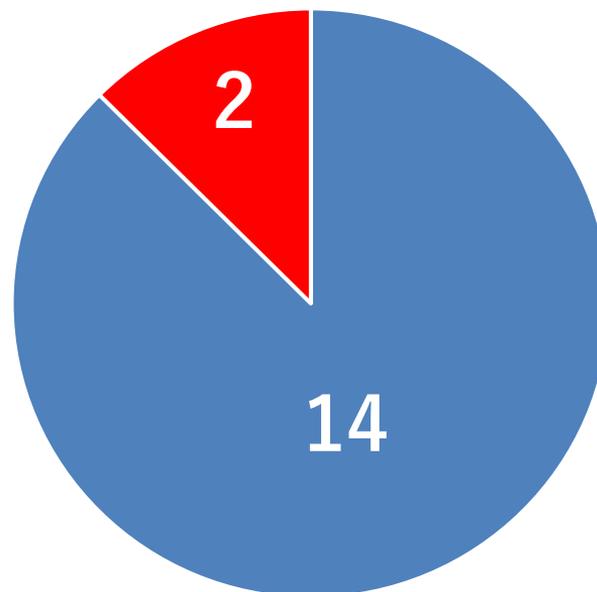
■ 2点 ■ 4点 ■ 5点 ■ 6点

告示法：全有機炭素標準液を段階的にメスフラスコ4個以上に採り、(略)

但し、検量点に面積等が記載されていない検査機関が1機関あった。

16機関

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2 | 標準液3 | 標準液4 |
|------------|------|------|------|
| 調製濃度(mg/L) | 0.2 | 1.0 | 2.0 |

7. まとめ

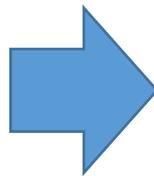
◆ 精度管理の解析結果

参加した16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、Grubbsの棄却検定において棄却され、フォローアップ対象となった機関は**1機関**であった。

◆ 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

- 標準原液の調製日
- 標準液の調製日
- 検量線の濃度点数
- 定量下限値の設定
- 検量線の各濃度の公比



**告示法及び妥当性評価
ガイドラインに遵守した検査
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） 1

告示日：令和7年3月26日（予定）
適用日：令和7年4月 1 日

● シアン化物イオン及び塩化シアンの測定における発色剤 作成方法に係る規定の改正

別表第12における発色剤の溶媒にエチルアルコールを選択できることとし、その際の発色剤の作製方法を追加する。また、測定条件を、発色剤にエチルアルコールを溶媒とした条件に見直す。

測定条件：

(2) イオンクロマトグラフ

イ 反応部

例えば(略)発色液を**0.5**mLの流量で注入して・・・

→例えば(略)発色液を**0.4**mLの流量で注入して・・・

ウ 可視吸収検出器

波長**638**nm付近に設定したもの

→波長**636**nm付近に設定したもの

検査方法告示の一部改正（案） 2

● 全有機炭素計測定法の改正

全有機炭素計測定法について、新たに連続自動測定機器による全有機炭素計測定法を別表30の2として追加することとする。

● 連続自動測定機器による透過光測定法の改正

別表第37の色度の測定において、定量下限値の変動係数が変更となる。

2 装置

(略)定量下限値が0.2度以下（変動係数**10%**）の性能を有するもの

→ 定量下限値が0.2度以下（変動係数**20%**）の性能を有するもの

水道水におけるPFOS及びPFOAの取り扱いの改正方針等について(案)

施行日:令和8年4月1日

PFOS及びPFOAについて

| | |
|------|-------------------------------------|
| 分類 | 水質管理目標設定項目⇒水質基準項目 |
| 基準値 | 合算値で50 ng/L (暫定目標値と同じ) |
| 検査回数 | 3か月に1回 (軽減要件有) |
| 検査方法 | 告示法に追加 LC/MS又はLC/MS/MSを用いた方法で検討中 |

PFOS及びPFOA以外のPFASについて

| | |
|----|--|
| 分類 | 要検討項目 |
| 物質 | PFHxS PFAS類 (PFBS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFNA, GenX) |