

令和4年度富山県水道水質検査精度管理事業 (理化学検査項目)について(2022年度)

遊道 梓 健名 智子 安川 和志

Quality Control Survey of Chemical Analysis of Drinking Water in Toyama in the Fiscal Year 2022

Azusa YUDO, Tomoko KEMMEI, and Kazuyuki YASUKAWA

要旨：富山県では、1996年度より、水質検査機関における試験分析技術及び検査精度の向上を図るため、県内で水道水等の水質検査を実施している検査機関を対象に、「富山県水道水質検査精度管理実施要領」に基づく精度管理事業を実施している。この事業において、当所は配布検体の作製、参加機関から報告されたデータの集計及び解析並びに技術研修を担当している。今回、2022年度に実施した亜鉛およびその化合物（以下、亜鉛とする）、濁度の精度管理事業の調査結果について報告する。

材料と方法：

- (1) 検査項目：亜鉛、濁度
- (2) 検体の配布年月日：2022年11月8日
- (3) 参加機関：富山県内で水道水等の水質検査を実施している検査機関で、水道事業者、水道用水供給事業者、水道法第20条に規定する登録検査機関及び地方公共団体の20機関
- (4) 配布検体：亜鉛測定用検体は、検体配布前日に精製水に、電子工業用濃硝酸を10 mL/L、市販の亜鉛標準液(1000 mg/L、関東化学株式会社製)を0.65 mg/Lとなるように添加して30 L調製し1 L角型ポリビンに分注した。あらかじめ分注した順に3検体を等間隔に抜き出し、亜鉛濃度を測定したところ、そのビン間変動係数は1.0%であった。また、検体調製日の7日後(2022年11月14日)、14日後(2022年11月21日)においても亜鉛の濃度に変化はなく、配布検体間の濃度のばらつきや測定日の違いによる測定値の差は無視できる範囲であると考えられた。配布に際し、亜鉛の濃度範囲は0.1～1.0 mg/Lであると明示した。濁度測定用検体は、検体配布前日に衛生研究所の水道水に、市販の濁度標準液(100度、JSRライフサイエンス株式会社製)を0.9度となるように添加して30 L調製し1 L角型ポリビンに分注した。

あらかじめ分注した順に3検体を等間隔に抜き出し、濁度を測定したところ、そのビン間変動係数は1.2%であった。また、検体配布翌日(2022年11月9日)においても濁度に変化はなく、配布検体間の濁度のばらつきや測定日の違いによる測定値の差は無視できる範囲であると考えられた。配布に際し、濁度の範囲は0.2～2.0度であると明示した。

(5) 検査方法及び検査結果：検査は、当該検査項目の検査担当者が、日常の検査業務と同じ方法を用いて、5回の併行測定を行うこととした。この5回の併行測定値の平均値を求め、各機関の測定値として解析を行った。

(6) 集計項目

X ：各機関の測定値、 X_1 ：全機関の中央値、 X_2 ：全機関の平均値、 σ ：全機関の標準偏差

変動係数(CV%) = 各機関の標準偏差 / $X \times 100$

誤差率(E%) = $(X - X_1) / X_1 \times 100$

範囲(R) = | 最大値 - 最小値 |

Zスコア(Z) = $(X - X_2) / \sigma$

結果と考察：

(1) 亜鉛

亜鉛の精度管理には17機関が参加した。各機関の測定値を大きさの順に並べて表1に、またその度数分布を図1に示す。解析の結果、誤差率が中央値 $\pm 10\%$ の範囲から外れる機関はなかった。17機関の測定値の平均値 $\pm$ 標準偏差は0.6425 $\pm$ 0.0191 mg/Lであった。各機関内での併行測定における室内変動係数は0.2～3.9%、17機関間の室間変動係数は3.0%であった。

$\bar{X}$ -R管理図を図2に示す。A機関の測定値が平均値 ± 2 標準偏差の範囲(0.6043～0.6807 mg/L)から外れた。また、A、Q機関の範囲Rは上方管理限界値(UCL：0.0299 mg/L)を超えた。

表 1. 亜鉛 結果

検査機関	測定値 X (mg/L)	変動係数 CV% (%)	誤差率 E% (%)	範囲 R (mg/L)
A	0.5838	2.9	-9.9	0.041
B	0.6168	0.3	-4.8	0.005
C	0.6238	0.3	-3.7	0.005
D	0.6388	0.4	-1.4	0.005
E	0.6406	1.0	-1.1	0.016
F	0.6438	0.2	-0.6	0.003
G	0.6450	0.4	-0.4	0.007
H	0.6450	0.5	-0.4	0.007
I	0.6478 $\cdots X_1$	0.9	0.0	0.013
J	0.6488	1.1	0.2	0.017
K	0.6512	0.4	0.5	0.007
L	0.6512	0.5	0.5	0.008
M	0.6524	0.6	0.7	0.011
N	0.6556	0.2	1.2	0.003
O	0.6572	0.7	1.5	0.013
P	0.6590	1.2	1.7	0.020
Q	0.6618	3.9	2.2	0.059
機関数	17			
平均値 (mg/L)	0.6425 $\cdots X_2$			0.0141 $\cdots CL$
標準偏差 σ (mg/L)	0.0191			
変動係数 (%)	3.0			

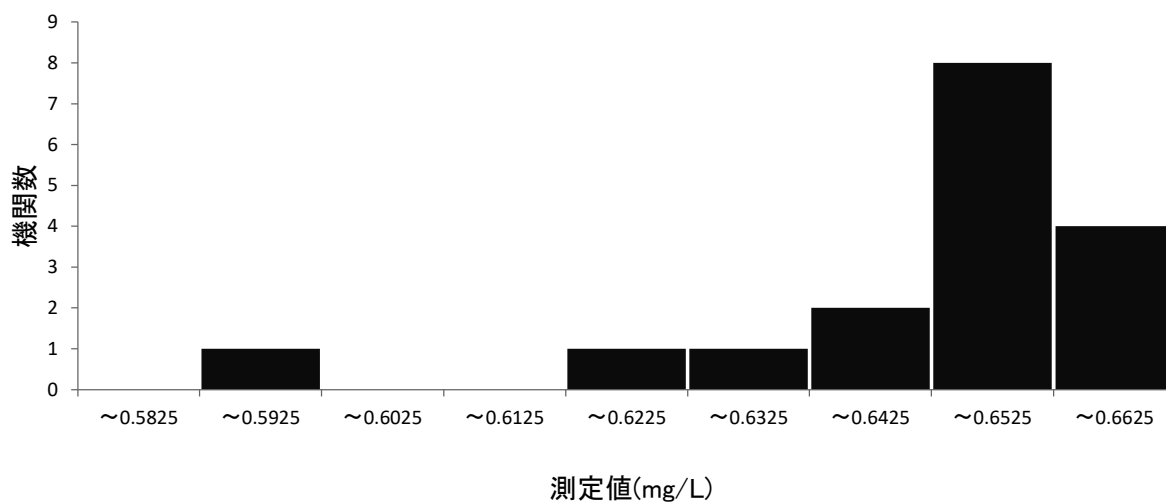


図 1. 亜鉛 ヒストグラム

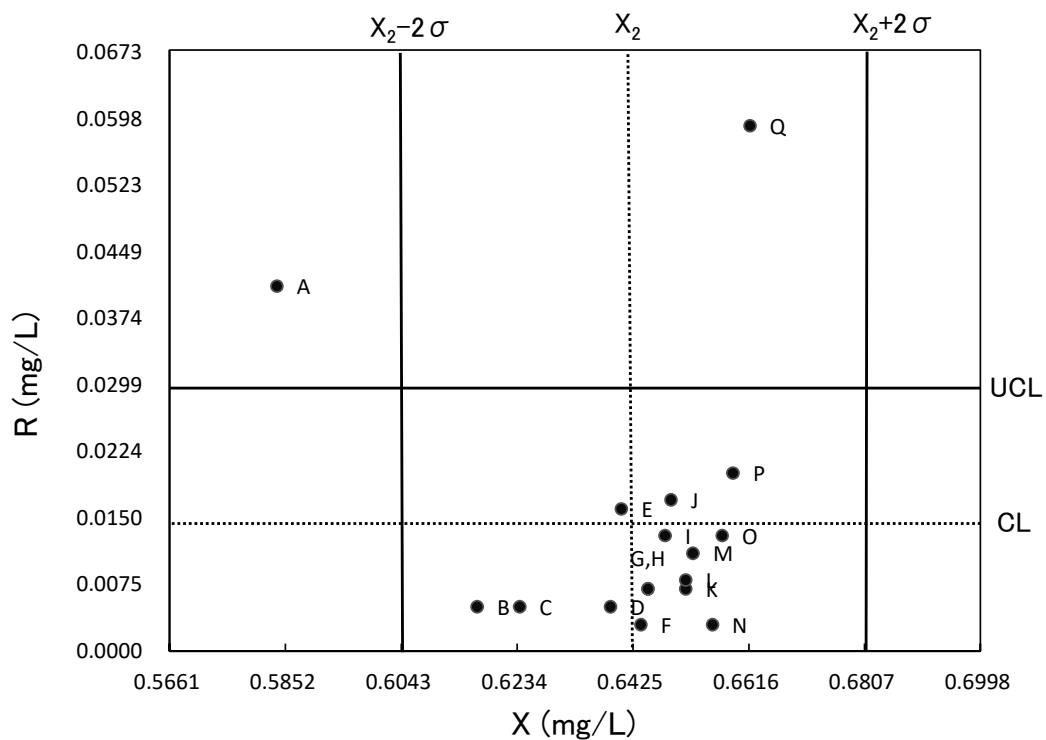


図 2. 亜鉛 Xbar-R 管理図

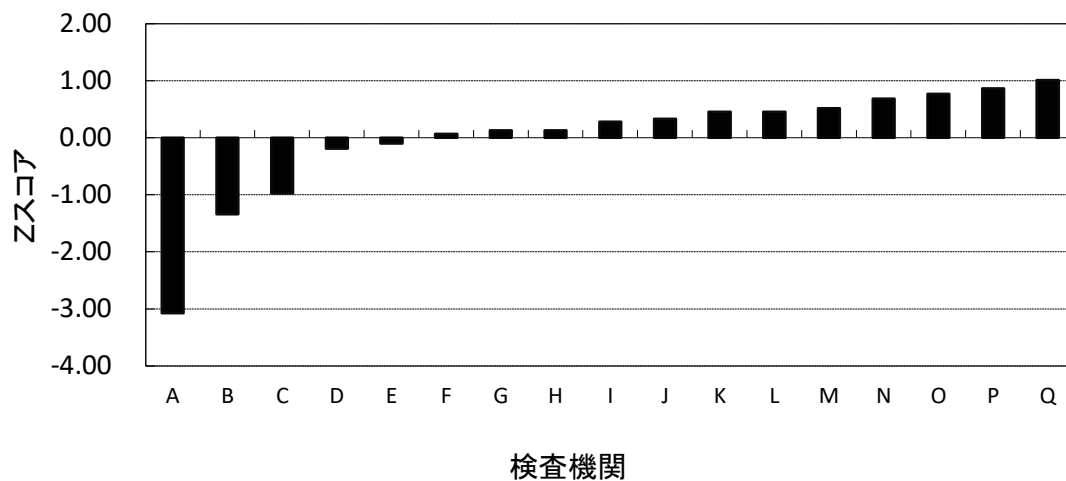


図 3. 亜鉛 Z スコアの順位

Zスコアの順位を図3に示す。Zスコアの算出には、17機関の測定値の平均値と標準偏差を用いた。Zスコアの評価基準は、 $|Z| \leq 2$ の場合を「満足」、 $2 < |Z| < 3$ の場合を「疑わしい」、 $3 \leq |Z|$ の場合を「不満足」とした。その結果、A機関が「不満足」となった。

参加した17機関のうち測定方法として誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)を用いた機関は1機関、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を用いた機関は16機関だった。水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(告示法)[1]において、亜鉛は、試料採取後2週間以内に試験することとされている。今回、試料配布日～3日目までに試験を開始した機関が9機関、4～7日目が3機関、8～11日目が5機関だった。

標準原液として、市販標準原液を使用していた機関は9機関、市販混合標準原液を使用していた機関は8機関だった。ICP-AES及びICP-MSを用いた際の標準液の使用期限について、告示法では規定はされていないが、すべての機関が用時調製していると回答していた。内部標準原液として、市販標準原液を使用していた機関が13機関、市販混合標準原液を使用していた機関が4機関だった。内部標準物質について、告示法では、ICP-AESではイットリウム、ICP-MSではベリリウム、コバルト、ガリウム、イットリウム、インジウム、タリウムのいずれかを選択することが規定されている。ICP-MSを用いた機関が選択した内部標準物質の内訳は、コバルトが6機関、ガリウムが6機関、イットリウムが3機関、インジウムが1機関であった。

検量線の作成について、厚生労働省から通知されている水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン(妥当性評価ガイドライン)[2]では、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と記載されているが、1機関がブランク試料を含めた検量線を作成していた。

前処理については、すべての機関が加熱操作を実施していた。また、15機関が試料の希釈操作を行っていた。

(2) 濁度

濁度の精度管理には19機関が参加した。各機

関の測定値を大きさの順に並べて表2に、またその度数分布を図4に示す。解析の結果、誤差率が中央値 $\pm 10\%$ の範囲から外れる機関はなかった。19機関の測定値の平均値 $\pm$ 標準偏差は 0.906 ± 0.035 度であった。各機関内での併行測定における室内変動係数は $0.0 \sim 1.6\%$ 、19機関間の室間変動係数は 3.9% であった。

Xbar-R管理図を図5に示す。s機関の測定値が平均値 ± 2 標準偏差の範囲($0.836 \sim 0.976$ 度)から外れた。また、n、p機関の範囲RはUCL(0.036 度)を超えた。

Zスコアの順位を図6に示す。s機関が $2.0 < |Z| < 3.0$ となり、「疑わしい」となった。

濁度の精度管理では、すべての機関が積分球式光電光度法を採用し、日本電色工業株式会社製Water Analyzer(WA7700:2機関、WA6000:13機関、5000:1機関、2000N:3機関)を使用していた。告示法において、濁度は、試料採取後12時間以内に試験することとされている。今回、すべての機関が試料配布日に測定を実施していた。

精製水は、超純水を使用した機関が16機関、純水を使用した機関が2機関、イオン交換水を使用した機関が1機関だった。

標準原液は、告示法において「濁度標準液は濁度100度に相当する」と規定されており、すべての機関が規定に準じた市販標準液を使用していた。

定量下限値について、すべての機関が基準値の10分の1(0.2 度)以下に設定しており、 0.1 度が17機関、 0.2 度が2機関だった。

検量線の作成について、妥当性評価ガイドラインでは、各濃度点の公比が原則4以内になるように設定するよう記載されているが、公比が4を超えている機関が6機関あった。また、今回の精度管理では、あらかじめ作成された内蔵検量線に基づいて定量を行った機関が7機関、試料測定日に検量線を作成し、それを用いて定量を行った機関が12機関あった。

文 献

1. 厚生労働省(2003)、平成15年7月22日厚生労働省告示第261号
2. 厚生労働省(2007)、平成29年10月18日付け薬生水第1018第1号

表 2. 濁度 結果

検査機関	測定値 X (度)	変動係数 CV% (%)	誤差率 E% (%)	範囲 R (度)
a	0.838	1.0	-7.3	0.02
b	0.850	0.0	-6.0	0.00
c	0.866	0.6	-4.2	0.01
d	0.880	0.8	-2.7	0.02
e	0.886	0.6	-2.0	0.01
f	0.896	0.6	-0.9	0.01
g	0.898	0.9	-0.7	0.02
h	0.898	0.9	-0.7	0.02
i	0.904	0.6	0.0	0.01
j	0.904 ...X ₁	0.6	0.0	0.01
k	0.908	0.9	0.4	0.02
l	0.908	1.4	0.4	0.03
m	0.912	0.5	0.9	0.01
n	0.930	1.5	2.9	0.04
o	0.932	1.2	3.1	0.03
p	0.934	1.6	3.3	0.04
q	0.940	0.0	4.0	0.00
r	0.954	0.6	5.5	0.01
s	0.984	0.6	8.8	0.01
機関数	19			
平均値(度)	0.906 ...X ₂			0.017 ... CL
標準偏差(度)	0.035			
変動係数(%)	3.9			

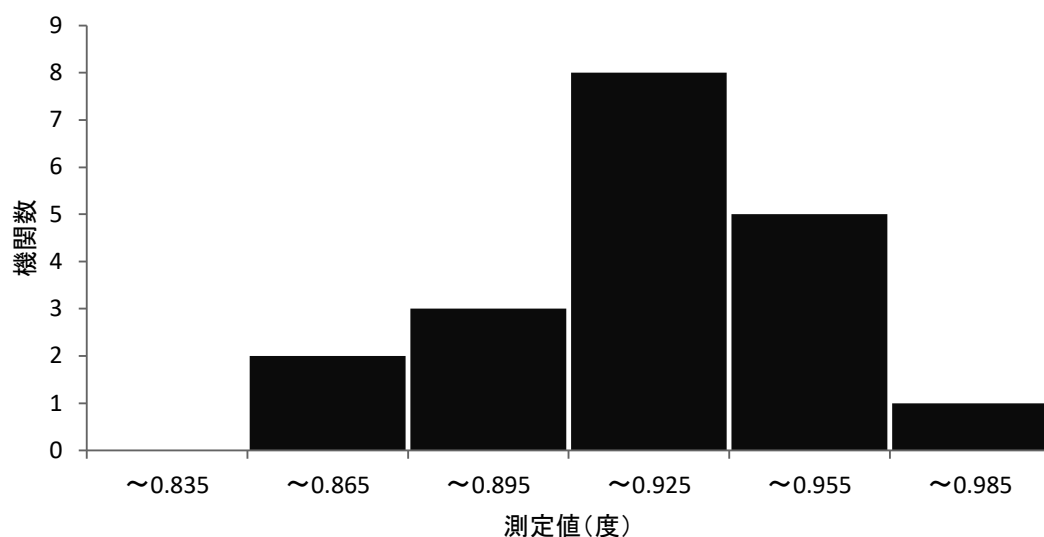


図 4. 濁度 ヒストグラム

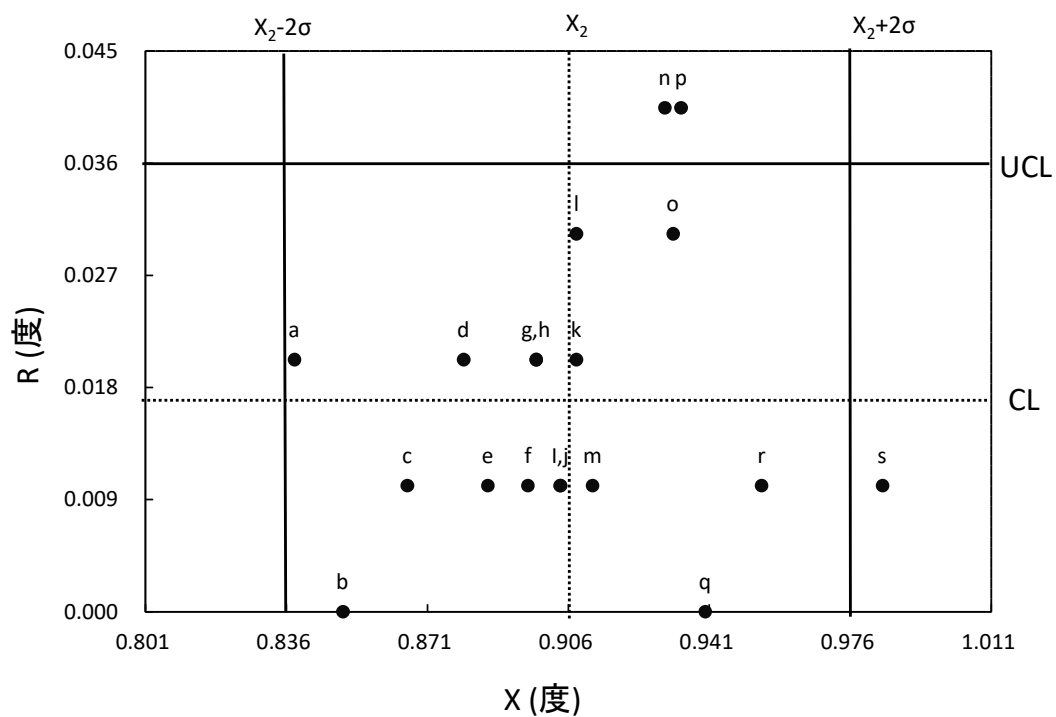


図 5. 濁度 Xbar-R 管理図

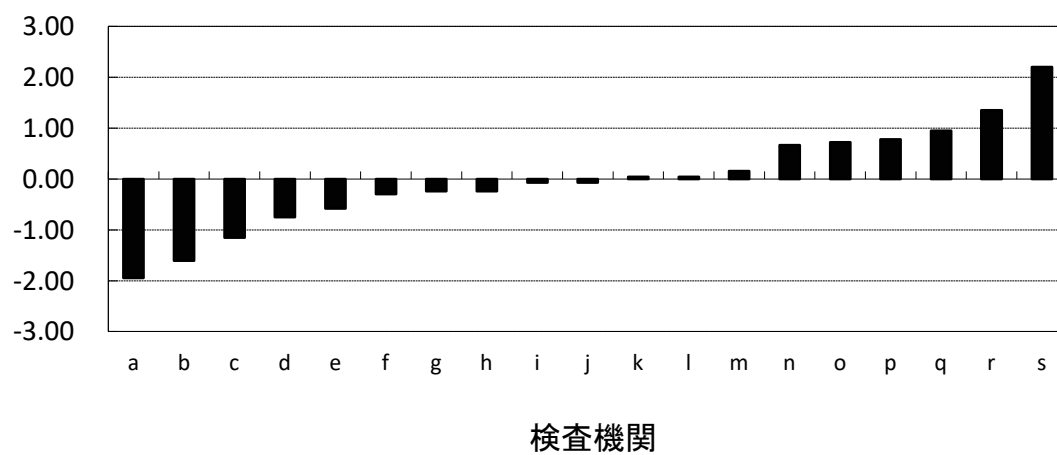


図 6. 濁度 Z スコアの順位